Estudio por difracción de rayos X de la hidratación de mezclas de CaAl_2O_4 - Humo de sílice

J. M. RIVAS-MERCURY¹, X. TURRILLAS², A. H. DE AZA³, M. A. RODRÍGUEZ³, P. PENA³

¹Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão (CEFET-MA) CEP 65025-001, São Luís, MA, Brasil.

²Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, C.S.I.C., C/ Serrano Galvache, 4, 28033 Madrid. España.

³Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., C/ Kelsen, 5, Cantoblanco, 28049 Madrid. España.

Se ha estudiado la influencia del humo de sílice sobre el mecanismo de hidratación del monoaluminato de calcio (CaAl_2O_4) a temperatura ambiente y con una relación agua/sólidos de 0,5. La evolución de las fases hidratadas, que se forman en los primeros instantes de la reacción, se ha estudiado por difracción de rayos X de laboratorio con una resolución temporal de 36 min. La integración de picos de difracción seleccionados de las fases: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), CaAl_2O_4 y $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ha permitido establecer la cinética de la reacción. Así, se ha puesto de manifiesto que el humo de sílice provoca una drástica disminución en el periodo de inducción de la hidratación y acelera la formación de los hidratos cristalinos metaestables $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estos resultados se han confirmado por Termogravimetría, Análisis Térmico Diferencial y Microscopía Electrónica de Barrido. El mecanismo de hidratación propuesto se apoya en datos previos de Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos (RMN) de ^{29}Si de los autores de este artículo.

Palabras clave: Cementos refractarios, Monoaluminato de Calcio, Difracción de rayos X, Hidratación, Humo de Sílice.

In situ X-ray diffraction study of hydration of CaAl_2O_4 - amorphous silica mixtures

The influence of the amorphous silica on the mechanism of hydration of the calcium monoaluminate (CaAl_2O_4) has been studied at ambient temperature with a water/solids ratio of 0.5. The evolution of the hydrated phases, formed in the first instants of the reaction, has been studied by laboratory X ray diffraction with a time resolution of 36 min. The integration of selected diffraction peaks of the phases: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), CaAl_2O_4 and $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, has allowed to establish the kinetics of the reaction. This way, it has been shown that the amorphous silica causes a drastic decrease in the period of induction of the hydration and accelerates the formation of the metastable crystalline hydrates $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. These results have been confirmed by Thermogravimetry, Differential Thermal Analysis and Scanning Electric Microscopy. The hydration mechanism proposed confirms previous data of Nuclear Magnetic Resonance of Solids (RMN) of ^{29}Si of the authors of this paper.

Keywords: Refractory cements, Calcium monoaluminate, X-ray Diffraction, Hydration, silica fume.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, en la formulación de hormigones refractarios se emplean, como aglomerante hidráulico, los cementos de aluminatos de calcio (CAC) de elevado contenido en alúmina (70-80% de Al_2O_3). Esto se debe a la elevada resistencia mecánica que presentan los hormigones y morteros con CAC después de 24 horas de hidratación. Los aluminatos de calcio ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7) presentes en los cementos refractarios forman fases hidratadas metaestables y estables que cohesionan las partículas de los hormigones refractarios (formación de enlace hidráulico y desarrollo de resistencia mecánica en verde). No obstante el proceso de hidratación tiene lugar en dos etapas (1,2,3). En primer lugar tiene lugar la precipitación de fases hidratadas metaestables como $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10}) o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8) según la temperatura y la composición de la solución (4). En la nomenclatura de los cementos refractarios y de obra civil, los aluminatos de calcio $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 se

denominan $\text{C}_{12}\text{A}_{7/7}$, CA y CA_2 , respectivamente, siendo C = CaO y A = Al_2O_3 . La fases hidratadas de los cementos de aluminatos de calcio $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se denominan CAH_{10} y C_2AH_8 .

Torben R. Jensen *et al.* (5) y Axel Nørlund Christensen *et al.* (6) han estudiado, *in situ*, mediante difracción de rayos X por radiación Sincrotrón, en el rango de temperatura entre 25 y 170 °C y en condiciones hidrotermales suaves, la transformación de $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en hidrogranate ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) y gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), estos autores han observado la formación de fases de tipo AFm con composiciones en el rango $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 7, 11, 13$ y 19). Cristales con morfología hexagonal de estas fases, tipo AFm, han sido observados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (7). Estas fases metaestables sufren procesos de conversión, con el tiempo y la temperatura, para dar lugar al único aluminato cálcico hidratado estable, la fase cúbica

hidrogranate ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$). Este compuesto y la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) son los productos finales de la hidratación de los aluminatos de calcio.

Estas reacciones están acompañadas de cambios dimensionales. Ya que la fase cúbica es más densa que las hexagonales lo que origina un significativo aumento de la porosidad y pérdida de la resistencia mecánica en verde del hormigón refractario.

Estas fases hidratadas, al ser tratadas térmicamente, se descomponen dando lugar a aluminatos y silico aluminatos de calcio cristalinos y altamente reactivos y a procesos de sinterización en estado sólido y en fase líquida (formación de enlace cerámico) (3).

El desarrollo de nuevas tecnologías para la aplicación de hormigones refractarios avanzados tales como: Proyección, Proyección a alta presión (shot-creting) y colado, necesita además del aglomerante hidráulico (cemento aluminoso), el uso de otros componentes de pequeño tamaño de partícula, orgánicos e inorgánicos, estos aditivos pueden influir en la cinética de hidratación del cemento de aluminatos de calcio acelerando o retardando el fraguado.

La comprensión de cómo actúan estos aditivos en la fracción fina o matriz del hormigón es de gran interés tecnológico, ya que el control del tiempo de fraguado implica el control de la manipulación del hormigón, lo que permite reducir el tiempo de desencofrado de la estructura y su puesta en marcha. Una de las grandes innovaciones en la formulación de hormigones refractarios es el empleo de humo de sílice (8). Esta mejora se debe a las propiedades superficiales, físicas y químicas que presenta este tipo de sílice (9). La incorporación de adiciones controladas de este material junto con los cementos de aluminatos de calcio, empleados como aglomerante hidráulico, mejoran la fluidez y factor de empaquetamiento del hormigón (2, 8), ya que el humo de sílice ocupa los intersticios entre agregados de tamaños medios y gruesos y la fracción más fina o matriz del hormigón. Como consecuencia de esto mejora la reología del sistema y propiedades tales como la porosidad y la resistencia mecánica en verde del material (10).

Sin embargo, una de las limitaciones a su aplicación en la formulación de hormigones de bajo contenido en cemento, es su tendencia a reaccionar con el CaO y la Al_2O_3 a temperaturas superiores a los 1.000°C , para formar $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (anortita) y $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (gehlenita). Estas fases presentan un punto invariante eutéctico a 1.380°C , dentro del sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ lo que limita la aplicación del material a altas temperaturas (11).

En la literatura no existe un consenso sobre la influencia del humo de sílice en la hidratación de los cementos de aluminatos de calcio. Para algunos autores actúa como agente retardador de la hidratación de los aluminatos de calcio, reteniendo iones Ca^{2+} y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, para formar fases minerales del sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, con estructuras de tipo pseudo-zeolitas (12) o zeolitas (13) ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e hidratos amorfos de $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (C-S-H), a los cuales se atribuye la elevada resistencia mecánica en verde observada en los hormigones refractarios con bajo contenido en cemento (14,15,16).

En el presente trabajo se ha estudiado, en “tiempo real” utilizando Difracción de Rayos X de laboratorio a temperatura ambiente (25°C), el proceso de hidratación del CaAl_2O_4 con adiciones controladas de humo de sílice (25, 50 % en peso) para una relación de agua sólidos (a/s) = 0,5 en peso. El

tratamiento de los datos experimentales obtenidos, en los experimentos en tiempo real, ha permitido determinar, de forma semicuantitativa, la cinética de la hidratación del CaAl_2O_4 en presencia de humo de sílice.

Los resultados obtenidos por Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG) y Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB) han confirmado los resultados obtenidos por difracción de rayos X. El mecanismo de hidratación propuesto esta igualmente apoyado en datos de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si obtenidos por los presentes autores (17,18).

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materias primas, síntesis y preparación de las muestras.

Se ha empleado un humo de sílice (microsílice® 983 U, Elken Refractories, Kristiansand, Noruega) con una pureza de 98,3 %, cuyo análisis químico se muestra en la Tabla I. La Figura 1 muestra la morfología de este material obtenida por Microscopia de Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (MEB-EC), en la cual, se puede observar que esta materia prima está constituida por aglomerados con un tamaño medio $<0,5\ \mu\text{m}$ de partículas con un tamaño $<500\ \text{nm}$.

Fig. 1- Micrografía obtenida por Microscopia electrónica de emisión de campo mostrado la morfología de los aglomerados de humo de sílice.

TABLA I. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MATERIAS PRIMAS.

Análisis químico / propiedad	CaAl_2O_4	SiO_2
Perdida por calcinación	n.d.	0,06
SiO_2	0,16	98,3
TiO_2	0,01	n.d.
Al_2O_3	65,9	0,20
CaO	32,9	0,20
MgO	0,08	0,07
Na_2O	0,03	0,04
K_2O	0,012	0,25
Fe_2O_3	0,026	0,05
Análisis mineralógico	CaAl_2O_4	Amorfo
Superficie específica, BET (m^2/g)	$1,2 \pm 0,3$	17
Tamaño de partícula (μm)	5,7	$\approx 200\ \text{nm}$
Densidad real (g/cm^3)	$2,9 \pm 0,1$	2,3

El análisis por Difracción de Rayos X del humo de sílice mostró una banda muy ancha centrada en $2\theta = 15^\circ$, característica de la sílice amorfa.

El monoaluminato de calcio empleado en los experimentos de hidratación, fue sintetizado en el laboratorio por reacción en estado sólido de mezclas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y CaCO_3 . Los detalles del método de síntesis utilizado se encuentran en la referencia (19).

La superficie específica de las materias primas utilizadas se ha determinado por adsorción de N_2 (modelo BET), el tamaño medio de partícula se ha medido mediante dispersión de radiación láser (Mastersizer, Malvern Instrument, UK) y la densidad picnométrica se ha determinado en un picnómetro de He (Tabla I).

El estudio mediante Difracción de Rayos X de CaAl_2O_4 muestra solo las líneas de difracción características del monoaluminato de calcio (ficha-# 23-1036 y 70-0134).

El proceso de hidratación se estudio *in situ* por difracción de rayos X de laboratorio, los experimentos de hidratación se realizaron con una relación agua/sólidos = 0,5, a temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$), la mezcla de polvos y agua se homogenizó con una espátula de acero durante ~ 2 min, seguidamente se colocó en un portamuestras acrílico cubierto con una película de plástico (previamente caracterizada por DRX) para evitar la evaporación de agua. El tiempo necesario para la preparación de las muestras y puesta en marcha del difractómetro fue de ~ 3 min.

2.2 Difracción de rayos – X.

Los difractogramas se han registrado en un equipo de la casa Siemens, modelo D5000, con un generador Kristalloflex 710, en modo de reflexión plana con geometría Bragg-Bentrano, se ha trabajado a 40 kV y 30 mA. La longitud de onda empleada ha sido $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5484 \text{ \AA}$) con un monocromador secundario de grafito.

El registro de los difractogramas se realizó en la modalidad de modo continuo, con un tamaño de paso de $0,03^\circ$, tiempo adquisición por paso de 5,0 s, en el intervalo angular (2θ de $4^\circ - 40^\circ$, con un tiempo máximo de 60 h. y rotación del porta muestras de 30 r.p.m., con rendija de divergencia variable (DS) de 2,0 mm, colimador (AS) de 3 mm, sin rendija.

Para la identificación cualitativa de las fases mineralógicas presentes en los materiales estudiados en este trabajo, se ha empleado la base de los datos del ICDD (20), ficha 70-0134 para el CaAl_2O_4 , ficha 45-0564 y 11-0205 para el $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ficha 41-0221 para el $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y ficha 41-0219 para el $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2.3 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

En el análisis termogravimétrico y termodiferencial se ha empleado un equipo Netzsch modelo STA 409 capaz de registrar simultáneamente el ATD y el TG. La cantidad de muestra osciló entre los 100-400 mg, y la velocidad de calentamiento fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, empleando α -alúmina como material de referencia para todas las muestras estudiadas.

2.4 Microscopia electrónica de barrido con emisión de campo.

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido, con emisión de campo (MEB-EC) marca HITACHI modelo S-4700.

El voltaje de aceleración empleado fue 20 kV.

El estudio se ha realizado sobre la superficie de fractura fresca de las muestras hidratadas. Previamente a su estudio, las probetas se cubrieron con una capa de oro ($< 100 \text{ \AA}$) por deposición en fase vapor en un equipo EMScope, con el fin de hacerlas conductoras.

2.5 Tratamiento de datos.

El tratamiento de los datos de DRX, se ha realizado utilizando la intensidad difractada en función del ángulo 2θ y el tiempo $I(2\theta, t)$ (visión tridimensional) y las proyecciones bidimensionales de la intensidad difractada sobre el plano $2\theta - t$ (mapa de contorno de la función $I(2\theta, t)$), para esto, se han empleado rutinas de calculo desarrolladas en el entorno IDL (21) por los autores. Así mismo, el ajuste e integración de los picos de difracción a gaussianas se hizo en el mismo entorno. Estas rutinas permiten, realizar la integración de la intensidad de las reflexiones ajustando las curvas a una función gaussiana. Para la elaboración de las gráficas, en visión tridimensional y mapas de contorno, se empleó el programa computacional NOESYS (22).

Para el tratamiento de los datos cinéticos, así como, para la elaboración de las graficas, se empleó el paquete computacional ORIGIN (23)

3. RESULTADOS

3.1. Estudio en “tiempo real” de la hidratación de CaAl_2O_4

La representación en tres dimensiones (3D) y la proyección en el plano de los difractogramas obtenidos para la hidratación en tiempo real, a temperatura ambiente ($30 \pm 5^\circ\text{C}$) del CaAl_2O_4 puro, se muestran en la Figura 2-(a-b). Durante las primeras 12 h de hidratación no se observan cambios significativos en las intensidades del CaAl_2O_4 . Después de ≈ 12 h, de periodo de inducción, se detecta la principal reflexión (001) de $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; C_2AH_8) lo que indica el comienzo de la cristalización del hidrato hexagonal (fichas 45-0564 y 11-0205). Simultáneamente se observa una brusca disminución de la intensidad del CaAl_2O_4 ($2\theta = 30,14^\circ$). Este comportamiento, indica claramente que la formación de la fase hexagonal ocurre como consecuencia del consumo de CaAl_2O_4 .

Aproximadamente 2 h después de la formación de la fase hexagonal, se aprecia en ambas Figuras, la aparición de otra fase hexagonal (ver párrafo 3.5) que hace algunos años se ha asociado a un hidrato de formula $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Actualmente esta fase se asocia a la formación de compuestos con estructuras laminares tipo AFm (4), estos compuestos de formula $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7, 11, 13$ y 19), están formados por láminas cargadas positivamente $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$ e interláminas cargadas negativamente $[\text{CO}_3, 5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

El aluminato de calcio hidratado formado depende de la temperatura y de la composición de la solución ya que la cantidad de agua interlaminar depende de la presión de vapor de agua y de la humedad de los hidratos que son fácilmente atacados por el CO_2 de la atmósfera (4-6). Por ello la estructura del $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; C_4AH_{12}) puede modificarse, ya que parte de los OH^- interláminas pueden reemplazarse por CO_3^{2-} pudiendo cristalizar carbohidratos cuaternarios con un bajo contenido en CO_3^{2-} (24). En este

Fig. 2- Aluminato Cálculo Hidratado con una relación (a/s) de 0,5 a temperatura ambiente. (a) - Difractogramas de rayos X obtenidos durante la hidratación, representados en forma pseudotrídica, en abscisas el ángulo de difracción (2θ), en ordenadas el tiempo (horas). (b) Mapa de líneas de contorno proyectado desde la superficie tridimensional. La nomenclatura utilizada es: CA = CaAl_2O_4 , $\text{C}_2\text{AH}_8 = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{AH}_6 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; P = Plástico (es un artefacto); $\text{C}_4\text{ACH}_{12}$ = Fase descrita como un precursor del hidrograto.

experimento, se ha identificado el pico (006) del compuesto laminar $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_4\text{ACH}_{12}$) (ficha 41-0221).

La formación de esta fase está acompañada de una disminución en la intensidad de la fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La formación de fases carbonatadas intermedias, tipo AFm, se puede explicar por las condiciones del experimento de DRX en tiempo real: elevada superficie aire-muestra y alto pH.

Simultáneamente tiene lugar una disminución de la intensidad del CaAl_2O_4 , que indica otro hecho importante expuesto en la literatura, que podría estar asociado, a la ruptura de la capa hidroxílica formada principalmente por geles de AH_x y pequeños cristallitos de hidratos que han crecido durante este intervalo de tiempo en la superficie de las partículas del CaAl_2O_4 (25). La ruptura de esta capa, permite el acceso de agua al interior de los granos anhidros presentes en la pasta, para formar una nueva capa de productos amorfos, que se vuelve a romper a ~ 29 h, donde se observa de nuevo un aumento de la intensidad de la fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y disminución en la intensidad del CaAl_2O_4 .

3.2. - Estudio en "tiempo real" de la hidratación de mezclas de CaAl_2O_4 con sílice amorfa.

3.2.1. - Adición del 25 % de sílice amorfa.

La Figura 3 (a-b) muestra la evolución de la hidratación a temperatura ambiente ($30 \pm 5^\circ\text{C}$). En ella se puede observar claramente que, después de un periodo de inducción de 4 h, comienza la cristalización de la fase hexagonal $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; C_2AH_8), mientras que se consume CaAl_2O_4 , ya que la intensidad de la reflexión (220) de esta fase disminuye.

En este caso, los cristales de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sufren una transición polimórfica de $\alpha \rightarrow \beta$ que se puede observar claramente en la zona de $2\theta \sim 16^\circ$, correspondiente a la reflexión (002) de estos compuestos. Esta transformación polimórfica ha sido observada por Roberts (25) en series de experimentos de hidratación de cementos de aluminatos de calcio *in situ* por difracción de rayos X (26).

Como en los experimentos previos sin sílice amorfa, la fase carbonatada, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_4\text{ACH}_{12}$) aparece después de la formación de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) pero en este caso se detecta una nueva fase transitoria con un pico a $2\theta \sim 11.5^\circ$ que corresponde al pico (001) de $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7(\text{CO}_3) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_4\text{ACH}_{11}$) ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; ficha 41-0219) (27). Hay que señalar que las fases hidratadas presentan reflexiones más intensas que en el caso del CaAl_2O_4 puro.

Fig. 3- Mezcla de Aluminato Cálculo-microsílice® (CA + 25% peso) hidratada con una relación (a/s) de 0,5 a temperatura ambiente. (a) - Difractogramas de rayos X obtenidos durante la hidratación, representados en forma pseudo tridimensional, en abscisas el ángulo de difracción (2θ), en ordenadas el tiempo (horas). (b) Mapa de líneas de contorno proyectado desde la superficie tridimensional. La nomenclatura utilizada es: CA = CaAl_2O_4 , $\text{C}_2\text{AH}_8 = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{AH}_6 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; P = Plástico (es un artefacto); $\text{C}_4\text{ACH}_{12}$ = Fase descrita como un precursor del hidrograto.

3.2.2. Adición del 50 % de sílice amorfa.

El proceso de hidratación de esta mezcla, en las mismas condiciones que los experimentos descritos previamente, se puede apreciar en la Figura 4. Los resultados revelan un comportamiento semejante al de la mezcla 75% CaAl_2O_4 + 25% sílice descrita previamente.

La principal diferencia esta en la drástica disminución del periodo de inducción. La formación de la fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8) ocurre ≈ 40 min después del inicio del experimento (considerando unos 3 minutos de preparación de la pasta y puesta en marcha del sistema de DRX). Igualmente, se detecta la formación de las fases hidratadas metaestables observadas en los apartados anteriores.

Así pues, la adición de sílice amorfa reduce el periodo de inducción y adelanta la precipitación de hidratos cristalinos metaestables como $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_{0.5}\cdot(\text{OH})\cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, lo que indica una mayor velocidad de disolución del CaAl_2O_4 .

Fig. 4- Mezcla de Aluminato Cálculo-microsílice® (CA + 50% peso) hidratada con una relación (a/s) de 0.5 a temperatura ambiente. (a) – Difractogramas de rayos X obtenidos durante la hidratación, representados en forma pseudotridimensional, en abscisas el ángulo de difracción (2θ), en ordenadas el tiempo (horas). (b) Mapa de líneas de contorno proyectado desde la superficie tridimensional. La nomenclatura utilizada es: CA = CaAl_2O_4 , $\text{C}_2\text{AH}_8 = 2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_4\text{ACH}_{12} = 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; P = Plástico (es un artefacto); $\text{C}_4\text{ACH}_{12}$ = Fase descrita como un precursor del hidrogranate.

3.3 Comportamiento Cinético de las Reacciones de Hidratación

La integración (ajuste a una función gaussiana) de la intensidad de las reflexiones (006) para el $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

(220) para el CaAl_2O_4 y (001) para el $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, a lo largo de los distintos experimentos en tiempo real, permite la determinación de forma semicuantitativa del comportamiento cinético de las distintas mezclas de CaAl_2O_4

Fig. 5- Comportamiento cinético del CA y mezclas de CA-microsílice a temperatura ambiente y relaciones (a/s) = 0.5. Datos obtenidos mediante la integración de las reflexiones de Rayos X correspondientes a: CA, C_2AH_8 y $\text{C}_4\text{ACH}_{12}$. a) – 100% CA. b) – 75% CA + 25% μ -sílice. c) – 50% CA + 50% μ -sílice.

con y sin incorporación de humo de sílice. El resultado se muestra en la Figura 5-(a-c).

En la curva que representa la velocidad de reacción (consumo) del CaAl_2O_4 (Figura 5-a), se puede observar un palier de 12 h, que indica la existencia de un periodo de inducción. A partir de allí, se observa una disminución brusca de la intensidad del CaAl_2O_4 , del ~12 %, y otra al cabo de 24 h. Posteriormente, no se observa ningún cambio en las intensidades del CaAl_2O_4 , lo que indica que el proceso de reacción ha finalizado, aunque queda un 65 % de mono aluminato de calcio sin reaccionar. Los datos cinéticos también revelan que la formación del $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8), se inicia después de un periodo de inducción de 12 h, con una velocidad de formación lenta y continua. A pesar del estancamiento de la reacción de hidratación del CaAl_2O_4 , la formación de esta fase alcanza un máximo a las 28 h de hidratación, a partir del cual comienza a disminuir hasta un valor de ~ 65 % (Fig. 5b). Es importante observar, que después de la formación de la fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tiene lugar la formación lenta y gradual de la fase $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_4\text{ACH}_{11}$) a ~ 14 h, por reacción de $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, alcanzando su valor máximo a ~ 38 h.

Las curvas cinéticas obtenidas para la muestra hidratada con 25% de sílice amorfa (Figura 5-b), muestran cambios significativos en el comportamiento durante la hidratación de la mezcla, si se compara con el CaAl_2O_4 puro. En la curva correspondiente a la velocidad de hidratación del CaAl_2O_4 , se puede apreciar que después de 2 h, esta fase se disuelve rápidamente. A ~ 5 h parece alcanzar un estado estacionario, con un 47 % del CaAl_2O_4 sin reaccionar. La fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se detecta después de las 4 h del inicio de la hidratación (periodo de inducción del proceso). La curva de velocidad de formación correspondiente a esta fase revela que, una vez empezada la reacción de hidratación, ésta tiene lugar rápidamente en ~ 2 h.

La cristalización de la fase $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, comienza 1 h después del inicio de la formación de la fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y como se puede deducir de la Figura 5-a, esta se forma de modo simultaneo a la desaparición del $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y alcanza un máximo a ~10 h, mientras

se puede deducir fácilmente de la Figura 2. Hay que señalar que, en este caso, la reacción del CaAl_2O_4 en los primeros instantes alcanza de 88% de conversión, lo que indica un consumo casi total del agua disponible para su hidratación en estas condiciones experimentales. En la Tabla II, se presenta un resumen los efectos observados en los experimentos en tiempo real.

La evolución de la velocidad de hidratación, en función de los contenidos de sílice amorfa en las diferentes mezclas estudiadas por DRX en tiempo real, permite determinar las constantes de velocidad de reacción k , para las distintas composiciones.

Si tenemos en cuenta, que el mecanismo está controlado por la difusión del agua a través de las capas de los productos de hidratación, entonces el proceso de reacción puede ser descrito mediante un modelo de difusión tridimensional de Jander de segundo orden, el cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = K_e \cdot t \quad [1]$$

donde α es la conversión de la especie, en un tiempo t y K_e es la constante efectiva de reacción. A partir de la ecuación [1], y de los datos cinéticos obtenidos por la integración de la reflexión (220) para el CaAl_2O_4 (Figuras 5-(a-c)) es posible calcular la constante de velocidad de reacción K_e para la hidratación del CaAl_2O_4 con diferentes contenidos de sílice. Para ello se ha fijado una conversión de CaAl_2O_4 del orden de 10% para todas las composiciones, lo que garantiza que las velocidades de reacción calculadas, corresponden a la misma cantidad de CaAl_2O_4 reaccionado. Los resultados obtenidos para las constantes de reacción empleando la ecuación [1], se muestran en la Tabla III.

Los datos de la Tabla III, indican un aumento de la constante de velocidad de reacción a medida que aumenta el contenido de sílice amorfa, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales observados por DRX en tiempo real.

Una forma de integrar el efecto de la sílice en la ecuación

TABLA II – FASES IDENTIFICADAS A TIEMPOS CORTOS DE REACCION MEDIANTE ANALISIS POR DRX .

Muestra	C.R.* (tiempo)	Aparición de las fases hidratadas (tiempo)		
		$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$
CaAl_2O_4	~ 12 h	~ 12 h	~14 h	n.d.
CaAl_2O_4 / 25 % SiO_2	~ 2 h	~ 4,5 h	~ 5 h	n.d.
CaAl_2O_4 / 50 % SiO_2	~ 40 min	~ 1 h	~ 5 h	n.d.

C.R. = Tiempo de comienzo de reacción.

que el $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se estabiliza a ~ 16 h, probablemente por el consumo (agotamiento) del agua disponible para la hidratación.

El mismo análisis, se ha realizado para la mezcla con 50% en peso de sílice (Figura 5-c). En esta Figura, se puede apreciar una reducción todavía mayor del periodo de inducción, con la precipitación masiva y casi instantánea de la fase hexagonal $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la cual alcanza el máximo a 5 h, para dar lugar rápidamente a la formación de la fase $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Después de 44 h, el $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se estabiliza, como

TABLAIII-PARAMETROSCINETICOS EN MEZCLAS DE CA-HUMO DE SÍLICE UTILIZANDO LA ECUACION DE JANDER (MODELO DE DIFUSION TRIDIMENSIONAL).0

Composición	(1- α)	Tiempo (s)	K (s^{-1})
CaAl_2O_4 / 0% SiO_2	0,900	40.345	$1.0\cdot 10^{-5}$
CaAl_2O_4 / 25 % SiO_2	0,900	11.293	$4.3\cdot 10^{-5}$
CaAl_2O_4 / 50 % SiO_2	0,900	4.694	$10\cdot 10^{-4}$

de Jander es considerar que la constante viene afectada por la cantidad de sílice (superficie de ésta) que se añada al medio. Como la sílice permanece casi inalterada y su efecto es fundamentalmente debido a los fenómenos de adsorción superficial que se producen sobre ella, parece correcto emplear la concentración inicial de la sílice. Con esta aproximación la ecuación [1] se puede expresar de la siguiente forma:

$$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = K \cdot t [1 + K_s \cdot [\text{SiO}_2]] \quad [2]$$

Donde $[\text{SiO}_2]$ es la superficie de sílice por mol de CaAl_2O_4 , K sería la cte. de velocidad de Jander del proceso de difusión puro y K_s la cte. que normaliza el efecto de la presencia de sílice.

Ajustando los valores experimentales al nuevo modelo, se obtiene una cte. de velocidad de Jander de $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y la cte de la sílice K_s de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^2$.

Los resultados obtenidos permiten deducir que a cortos tiempos de hidratación y a bajas relaciones de (a/s), la sílice acelera la reacción de formación de las fases hidratadas mediante las alteraciones, que por fenómenos de adsorción superficial fundamentalmente, provoca en el medio de reacción, como se comentará mas adelante.

3.4 Caracterización Térmica del CaAl_2O_4 Hidratado con 50% de humo de sílice

El estudio del comportamiento térmico del hidrato de la muestra $\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 50\%$ de sílice, realizado a una velocidad de calentamiento constante de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 400°C , se presenta en la Figura 6. Para este estudio, se ha seleccionado la muestra con contenido de 50% de sílice, por ser la de mayor interés una vez que en la matriz del hormigón, para muchas aplicaciones estos componentes se encuentran en estas proporciones.

En la curva TG se observa (Figura 6), una pérdida de peso de $\sim 20\%$, mientras que la curva ATD presenta tres

Fig. 6- Estudio mediante ATD y TG de una pasta de CA, con un 50% de microsílce, hidratada.

cambios endotérmicos con mínimos a las temperaturas de 106, 165 y 287°C . El cambio que se observa en la curva ATD entre a $90\text{--}125^\circ\text{C}$, puede estar asociado a la descomposición de $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de baja cristalinidad y a restos agua presente en el material, el efecto endotérmico a 165°C , se atribuye a la descomposición de geles $\text{Al}(\text{OH})_x$. Las pérdidas

de peso más significativas tienen lugar entre 200 y 320°C y se atribuyen a la pérdida de grupos $[\text{OH}]$ y $[\text{CO}_3]$ de los carbohidratos de calcio y aluminio.

3.5 Análisis Microestructural del CaAl_2O_4 Hidratado con 50% de sílice.

El análisis microestructural de la pasta hidratada de la mezcla $50 \text{ CaAl}_2\text{O}_4:50 \text{ SiO}_2$ (en peso), se ha realizado por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, sobre la superficie de fractura de la probeta seleccionada se muestra en las Figuras 7-(a-d).

A bajos aumentos (Figura 7-(a-b)), se puede apreciar que la muestra presenta una superficie de fractura compacta, debido a presencia de sílice amorfa. La textura de la superficie de fractura, sugiere un crecimiento de cristales con hábito laminar que tienen su origen en puntos de nucleación preferencial, probablemente sobre la superficie de las nanoesferas de sílice amorfa. A mayores aumentos (Figura 7-(c-d)), se observa la formación de placas hexagonales de hábito laminar, que deben corresponder a las fases metaestables $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ unidas por una fase continua probablemente geles, con áreas donde están presentes partículas esféricas de sílice amorfa sin reaccionar.

En la Figura 7-(e-f), se observa un detalle de la zona observada anteriormente, donde se pueden distinguir, partículas de sílice con un tamaño nanométrico sin reaccionar, intercaladas entre las laminas de las fases hexagonales, identificadas por DRX. También se observan cristales que tienen una relación de aspecto (longitud/anchura > 10) muy elevada con láminas que parecen estar unidas por una fase continua de tipo gel.

Fig. 7- Micrografías obtenidas mediante Microscopia electrónica de barrido mediante Emisión de Campo de la superficie de fractura de la mezcla de CA + 50% de μ -sílice hidratada a temperatura ambiente durante 54 h con una relación (a/s) = 0,5.

4. DISCUSIÓN

En los experimentos de DRX en "tiempo real", a temperatura ambiente, (Figuras 2, 3 y 4), en las mezclas de CaAl_2O_4 con 25 y 50% en peso de sílice, se ha observado un efecto no observado en los ensayos estáticos de DRX disponibles en la literatura que revelan un aparente efecto retardador de la microsílice en la hidratación de las pastas a largos tiempos de reacción. Estos resultados se interpretan asumiendo que la microsílice secuestra parte del agua disponible para la hidratación debido a su elevada superficie específica, lo que aumenta el periodo de inducción.

Esta aparente discrepancia se puede explicar teniendo en cuenta que durante el proceso de hidratación reaccionan el aluminato de calcio y la sílice. La hidratación del aluminato de calcio da lugar a la formación de fases hidratadas como $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Este proceso da lugar a un significativo aumento del pH lo que facilita la disolución del CO_2 presente en el aire, en el agua y a la formación de carbonatos hidratados cuaternarios como $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ en equilibrio con iones Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ y CO_3^{2-} .

Este tipo de reacciones se han observado principalmente en pastas almacenadas, durante largos tiempos, con las superficies expuestas al aire.

Simultáneamente la sílice, al elevado pH desarrollado durante las reacciones de hidratación de los aluminatos de calcio, interacciona con la disolución formando grupos Si-OH y Ca-Si-OH sobre la superficie de la sílice amorfa como se ha observado en el estudio del proceso de hidratación de mezclas de sílice amorfa-aluminatos de calcio por RMN de ^{29}Si y ^{27}Al realizado por los autores (17,18).

Por otro lado los experimentos de DRX secuencial realizados muestran, que la fase metaestable $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cristaliza y precipita masivamente, después de un periodo de inducción que se acorta al aumentar la concentración de humo de sílice en la mezcla, lo que no se había podido ver en experimentos estáticos de DRX. Otro aspecto importante es que no se ha detectado la formación de la fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Los resultados del tratamiento cinético realizado mediante la integración de las reflexiones (006) del $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (220) de CaAl_2O_4 y (001) para el $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5), así como los valores de k obtenidos (Tabla III), utilizando la ecuación de Jander, ponen en evidencia esta afirmación y muestran que la velocidad de reacción en los primeros estadios del proceso aumenta con el contenido de humo de sílice.

Este comportamiento se puede explicar suponiendo que la sílice reduce el período de inducción necesario para la reacción de hidratación.

Esto se atribuye a los fenómenos de superficie (9) que tienen lugar en sistemas de elevada alcalinidad que se pueden describir de la siguiente manera:

a) En los primeros instantes se disuelve el CaAl_2O_4 generando especies hidratadas que pasan a la solución de según las reacciones:

Las mencionadas reacciones generan un pH fuertemente alcalino.

b) El CO_2 presente en el aire atrapado en la mezcla sólidos/agua, a $\text{pH} \approx 12$, reacciona con el agua y las fases hidratadas según las reacciones:

Las reacciones [8] y [9] probablemente tienen lugar por vía topoquímica mediante intercambio de 2 OH^- interlaminares por un CO_3^{2-} con pérdida de moléculas de H_2O .

c) Las nano esferas de sílice amorfa, con un pequeño tamaño de partícula y una elevada superficie específica, se encuentran recubiertas por grupos silanol (Si-OH) y moléculas de agua adheridas por puentes de hidrógeno a su superficie, reaccionan con el agua siguiendo dos procesos:

• Disolución de la sílice en el medio alcalino generado por la hidratación de los aluminatos de calcio, $\text{pH} \sim 12$, tiene lugar a través de los grupos silanol que reaccionan con los grupos OH^- del agua formando iones silicato que pasan a la solución del siguiente modo (28):

• El diferencial de carga negativa de los grupos silanol (Si-OH) situados en la superficie de las partículas de sílice, sirve de sitios activos en los cuales se adsorben los iones de Ca^{2+} , en disolución, lo que facilita la disolución del CaAl_2O_4 . El aluminio permanece en la solución en forma de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Este proceso disminuye la concentración de Ca^{2+} en la fase acuosa, lo que facilita la disolución de los granos de CaAl_2O_4 .

Los resultados obtenidos por EC-MEB han confirmado la baja solubilidad de la sílice amorfa pese a su pequeño tamaño de partícula (≈ 150 nm).

El mecanismo propuesto esta apoyado por los datos de este trabajo y los obtenidos por los presentes autores, en el estudio por RMN de ^{29}Si y ^{27}Al de los productos de hidratación de mezclas de aluminatos de calcio con humo de sílice, que muestran la formación de grupos Si-OH, Ca-Si-OH y $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ (17,18). Estos resultados también confirman los datos obtenidos por G. Sun *et al* (29) en un estudio por RMN de ^{29}Si del proceso de hidratación de Ca_3SiO_5 y $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ en presencia de humo de sílice.

5. CONCLUSIONES

Se ha observado que la sílice amorfa, ejerce un papel muy importante en el mecanismo de hidratación del monoaluminato de calcio CaAl_2O_4 .

Adiciones crecientes (25-50% en peso) de sílice aceleran la hidratación del monoaluminato de calcio, con una disminución

drástica del periodo de inducción lo que puede generar problemas de falso fraguado.

Al pH fuertemente básico (≈ 12) desarrollado durante el proceso de hidratación, en la interfaz aire-agua-sólido, el CO_2 del aire se disuelve en el agua de hidratación dando lugar a la formación de carbohidratos cuaternarios como $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Los resultados obtenidos confirman la presencia de grupos Ca-Si-OH y $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ sobre la superficie de las partículas de sílice amorfa.

En ninguna de las muestras estudiadas se ha detectado la formación de la fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

La adición de humo de sílice durante la hidratación de aluminatos de calcio, puede en combinación con otros aditivos, ser útil para controlar el tiempo de fraguado y la trabajabilidad de los hormigones refractarios.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido realizada en el marco de los proyectos MCYT - MAT-2004-04923-CO2-01 y MAT-2006-12749-CO2-01.

REFERENCIAS

1. P. Pena, A. H. De Aza, Cementos Aluminosos Cálculos. Constitución, Características y Aplicaciones. En Refractarios Monolíticos, Ed. C. Baudin, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid (España), pp. 85-105 (1999).
2. I.R. de Oliveira, A. R. Studart, R.G. Pileggi e V.C. Pandolfelli. «Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico». Fazenda Arte Editorial, São Paulo, 2000.
3. S. Banerjee. « Castables Refractories». En: Monolithic Refractories – A comprehensive Handbook, The American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio (E.U.A.), p. 308, Chapter II, (1998).
4. H. F. W. Taylor, «Cement Chemistry», Academic Press, London, 1990.
5. T.R. Jensen, A. N. Christensen, J. C. Hanson. Hydrothermal transformation of the calcium aluminium oxide hydrates $\text{CaAl}_2\text{O}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ to $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ investigated by *in situ* synchrotron X-ray powder diffraction, Cement and Concrete Research 35, 2300-2309 (2005).
6. A.N. Christensen, T.R. Jensen, N.V.Y. Scarlett, I.C. Madsen, J.C. Hanson, Hydrolysis of pure and sodium substituted calcium aluminates and cement clinker components investigated by *in situ* synchrotron X-ray powder diffraction, J. Am. Ceram. Soc. 87, 1488-1493 (2004).
7. J. M. Rivas-Mercury. «Influencia de las adiciones de microsilica en la fisico-química de cementos refractarios». Thesis, Autonomous University of Madrid 2004.
8. W.E. Lee, W. Viera, S. Zang, K. Ghanbari Ahai, H. Sarpoolaky, C. Parr, Castable refractory concretes, Int. Mater. Rev. 46 (3) 145-167 (2001).
9. R. K. Iker. «The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica». Ed. John Wiley and Sons (1979).
10. A.R. Studart, W. Zhong, R.G. Pileggi, P. Bonadia y V.C. Pandolfelli, Dispersion of Microsilica-Containing Zero-Cement High-Alumina Castables, Am. Ceram. Soc. Bull., 79, 49-55 (2000).
11. B. Moyhre. «Tabular alumina based refractory castables». Part 3: Reactions in the bond phase of microsilica containing castables». Technical report of Elken Refractories, Kristiansand, Norway.
12. B. Monsen y A. Seltveit. «Effect of Microsilica on Physical Properties and Mineralogical Composition of Refractory Concretes». En: New Developments in Monolithics Refractories (Advances in Ceramics), Ed. R. E. Fisher, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (USA), vol. 13, pp 201-210 (1985).
13. W. Gefner, S. Mohmel, J. Kieser y M. Hawecker. Investigation of The Composition of Phases Formed in Low Cement Castables During Hydration and After Thermal Treatment. En: Calcium Aluminates Cements, Ed. R. J. Mangabhai (E. & FN. SPON), London (UK), pp. 52-64 (1990).
14. S. Bentsen, A. Seltveit, and B. Sandberg. Effect of Microsilica on Conversion of High Alumina Cement. In Calcium Aluminates Cements, Ed. R. J. Mangabhai (E. & FN. SPON), London (UK), pp. 294-319 (1990).
15. J. M. Rivas-Mercury; A. H. De Aza, X. Turrillas and P. Pena, Calcium aluminate cements hydration (Part I), Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 42, 269-276 (2003).
16. J.M. Rivas-Mercury; A. H. De Aza; X. Turrillas and P. Pena, Calcium aluminate cements hydration. Part II: Effect of silica and alumina additions, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 42, 361-368 (2003).
17. P. Pena, J.M. Rivas Mercury, A. H. de Aza, X. Turrillas, I. Sobrados, J. Sanz, Solid-state ^{27}Al and ^{29}Si NMR, Characterization of Hydrates formed in Calcium Aluminates – Silica fume Mixtures, Journal of Solid State Chemistry (en redacción).
18. J. M. Rivas-Mercury, P. Pena, A. H. de Aza, X. Turrillas, I. Sobrados, J. Sanz, Solid state ^{27}Al and ^{29}Si NMR Investigation on Si-substituted Hydrogarnets, Acta Materialia, 55, 1183-1191 (2007).
19. J. M. Rivas-Mercury; A. H. DE Aza; X. Turrillas and P. Pena, Synthesis of CaAl_2O_4 from powders: Particle size effect, J. Eur. Ceram. Soc, 25, 3269-3279 (2005).
20. ICDD Powder diffraction File Database release 1999.
21. Research Systems Inc. (Kodak Company), Sterling, Va, 20164, USA, Program IDL. Version 5.2, 1998, www.rsinc.com
22. Research Systems Inc. (Kodak Company), Sterling, VA, 20164, USA, Program NOESYS. Version 1.2, 1998, www.rsinc.com
23. Microcal Software Inc., Northampton, MA, USA. Program Origin Version 7.0 (2004).
24. Fischer R, Kuzel HJ. «Reinvestigation of the system $\text{C}_2\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{C}_4\text{A}\cdot \text{CO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ». Cement and Concrete Research. 12 (4): 517-526 1982
25. M.H. Roberts. New Calcium Aluminate Hydrates. Journal of Applied Chemistry, 10, 543-000 (1957).
26. S. Rashid, «On the Hydration of Calcium Aluminate Cements». Thesis, University of London (1996).
27. Francois M, Renaudin G, Evrard O. Titulo Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications 54: 1214-1217 Part 9 (1998)
28. S. H. Chan. A review on solubility and polymerization of silica, Geothermics 18 [1-2], pp. 49-56 (1989).
29. G. Sun, A. R. Broung and J. F. Young « ^{29}Si NMR study o the hydration of Ca_2SiO_5 and $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_5$ in the presence of silica fume». J. Am. Ceram. Soc. 82 [11], 3225-3230 (1999).

Recibido: 02.08.07

Aceptado: 15.10.07