

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE MATERIALES BASE CEMENTO MEDIANTE ENSAYOS DESTRUCTIVOS – PARTE 1

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CEMENT-BASED MATERIALS BY MEANS OF DESTRUCTIVE TESTING – PART 1

Ignacio Segura Pérez, Amparo Moragues Terrados y José Javier Anaya Velayos

Licenciado en Química por la Universidad Complutense de Madrid, orientación en Química de Materiales. Es Investigador en Fase Inicial (doctorando) en el Instituto de Automática Industrial del CSIC, en el grupo de investigación de Ensayos No Destructivos y está realizando su tesis doctoral en el área de la caracterización de procesos de envejecimiento en materiales base cemento, por medio de ensayos no destructivos.

RESUMEN

El objetivo principal del presente trabajo ha sido la caracterización microestructural de materiales base cemento mediante la aplicación de ensayos destructivos, para obtener una descripción detallada de las características físicas y químicas de dichos materiales que sirva como base para la correlación con otras metodologías de evaluación, principalmente no destructivas. Este trabajo ha sido subdividido en dos partes. En esta primera parte del trabajo se presenta una descripción de las principales características microestructurales de los materiales base cemento que servirá como base teórica para la posterior caracterización de los materiales. Se presentan las principales características de la hidratación de los compuestos del clínker y las principales fases hidratadas presentes. Así mismo se describen las características de la microestructura porosa y los efectos particulares que genera la presencia de los áridos en los procesos de hidratación y de desarrollo de microestructura porosa en la zona interfacial árido-pasta. En una segunda parte se presenta el trabajo experimental desarrollado de caracterización microestructural.

ABSTRACT

The main object of this research work has been to characterize the microstructure of cement-based materials by using destructive techniques, in order to obtain a detailed description of physical and chemical characteristics of those materials. This characterization will be used to understand and correlate the results obtained with other characterization techniques, mainly non-destructive techniques. This work has been sub-divided in two parts. First one presents a detailed description of the main microstructural characteristics of cement-based materials which will be used in further microstructural characterization. The main characteristics of the hydration of clinker compounds and the main hydrated phases are presented. Also are described the characteristics of the porous microstructure and the effect generated in the hydration processes and the developing of porosity by the interfacial transition zone of aggregates and hydrated paste. In the second part it will be presented the experimental work developed.

1. INTRODUCCIÓN.

Desde los orígenes de la Ciencia de los Materiales, uno de sus objetivos básicos ha sido la búsqueda de materiales con unas propiedades dadas, de cara a dar respuesta a los problemas y necesidades que la ingeniería, básicamente, ha ido planteando. La obtención de materiales con unas propiedades específicas puede lograrse mediante el descubrimiento de nuevos materiales o a través de la modificación de materiales ya conocidos. La metodología común a ambas formas de afrontar el problema viene reflejada en la figura 1.1. Básicamente, el objetivo es controlar la microestructura mediante la variación de la composición o del procesamiento, para obtener unas propiedades determinadas.

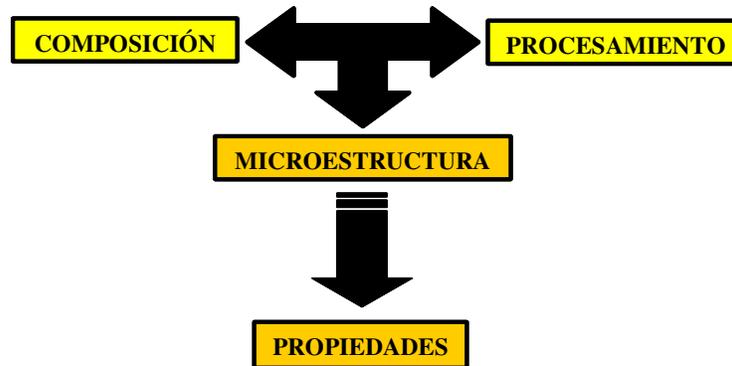


Fig. 1.1 – Metodología empleada en Ciencia de los Materiales.

La caracterización microestructural es una parte integral de la ciencia de los materiales, considerándose como la observación y la descripción de la materia dentro de la escala comprendida entre las dimensiones atómicas hasta los componentes ingenieriles. La descripción a escala atómica no suele ser considerada parte de la caracterización microestructural, dado que la estructura molecular viene determinada por naturaleza. Así, podríamos definir la microestructura, como la parte estructural más pequeña de un material, que puede ser manipulada deliberadamente. De este modo, podemos variar dentro de un rango muy amplio, las propiedades específicas de un material, por medio de la alteración de su microestructura. Desde esta perspectiva, el estudio microestructural de los materiales tiene una elevada importancia de cara no sólo al control de las propiedades específicas que vamos a obtener en un material dado, sino de cara a controlar la evolución de las propiedades durante la vida útil de dicho material. Así, por ejemplo, es básico el control que se realiza en los materiales que forman parte de los fuselajes de los aviones, de cara a garantizar la integridad de la estructura. Los desarrollos llevados a cabo en las técnicas de caracterización microestructural (tanto desde el punto de vista de los ensayos destructivos como de los no destructivos), permiten actualmente una evaluación precisa y fiable de los materiales.

En diversas áreas de la Ciencia de los Materiales, como las relativas a la metalurgia o a los materiales poliméricos, las relaciones existentes entre la microestructura y las propiedades son conocidas de un modo muy amplio y profundo, lo que permite un control de las propiedades específicas de estos materiales, pero la aplicación de estas relaciones a los materiales base cemento está un poco más atrasada. Los materiales base cemento (morteros, hormigones y otros tipos de mezclas) son unos materiales ampliamente utilizados en la sociedad actual y es uno de los pilares de la ingeniería civil. El conocimiento de las relaciones microestructura/propiedades en el área de los materiales base cemento ha avanzado mucho en las últimas década, aunque aún sea un campo en el que queden muchas dudas por resolver.

El hormigón es uno de los materiales base cemento más conocidos y constituye el material de construcción más utilizado. Durante el 2004 se consumieron en España 44.57 millones de toneladas

de cemento, 2.1 veces más el consumo de acero en ese mismo año [1]. Este hecho se fundamenta en las características tan particulares que presentan estos materiales. El hormigón no es tan fuerte ni tan resistente como el acero, pero presenta otra serie de características que le hacen ser el material de construcción más utilizado. En primer lugar presenta una excelente resistencia al agua, lo que hace de él un elemento ideal para aplicaciones que tengan que estar en contacto con agua. En segundo lugar es una material que permite fabricar elementos estructurales con multitud de formas y tamaños, dada la consistencia plástica del hormigón fresco. En último lugar nos encontramos con que el hormigón es uno de los materiales más baratos y fácilmente accesibles en obra. De modo habitual se suelen usar en la fabricación de estos materiales otros tipos de aditivos y de adiciones, para conferir propiedades específicas al material en estado fresco o al material endurecido. Si tenemos en cuenta además los diferentes cementos que actualmente suministra la industria cementera, las diferentes características de los materiales que pueden obtenerse se amplían.

El cemento es un material pulverulento muy fino, que por sí mismo no presenta propiedades ligantes. Se trata de un ligante hidráulico, que desarrolla la resistencia y las propiedades ligantes al mezclarlo con agua, por medio de reacciones exotérmicas. Proviene de la molienda del clínker de cemento y de un regulador de fraguado que habitualmente es yeso - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -. El clínker de cemento proviene de la cocción hasta sinterización de una mezcla de caliza y arcilla en las propiedades adecuadas. Sus principales componentes son: silicato tricálcico - C_3S^1 -, silicato bicálcico - C_2S -, aluminato tricálcico - C_3A - y ferritoaluminato tetracálcico - C_4AF -. Cuando estos componentes reaccionan con el agua, dan lugar a una serie de compuestos hidratados (gel C-S-H, portlandita, etringita, etc.) que son los que confieren al sistema su dureza y su resistencia.

Los áridos o agregados son materiales granulados inertes, con tamaños comprendidos entre 0 y 100 mm. Pueden ser materiales naturales rodados o provenientes de machaqueo, o bien artificiales. La instrucción española del hormigón [2], define como árido fino o arena a la fracción del mismo que pasa por el tamiz de 4 mm, siendo árido grueso la fracción del mismo que queda retenida en este tamiz. Los áridos empleados en morteros y hormigones no deben ser activos frente a los componentes del cemento o frente a los agentes externos: aire, agua, hielo, etc. [3].

A lo largo de esta primera parte se pretende dar una visión general de las principales características microestructurales de los materiales base cemento, que servirá de base a la problemática experimental que se plantea en la segunda parte. Se comenzará describiendo las características de la hidratación del clínker y las características de los principales productos hidratados de la pasta de cemento, presentando algunos de los modelos existentes sobre la pasta hidratada, continuando con las características de la microestructura porosa, los tipos de poros y su influencia en las propiedades de estos materiales y terminando con las características particulares de hidratación y microestructura que presenta la interfaz árido-pasta.

2. CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LOS MATERIALES BASE CEMENTO.

Los materiales base cemento son básicamente materiales compuestos, formados a partir de la mezcla de un conglomerante hidráulico - cemento -, agregados de diferentes formas y tamaños - áridos - y agua. Tras un proceso de curado, tenemos un material sólido y compacto, formado por una matriz de productos sólidos que aglutina a los áridos. Esta matriz sólida será más o menos porosa, en función de las condiciones iniciales de fabricación, el proceso de curado al que se la haya sometido, la

¹ En la química del cemento se utiliza de modo habitual la siguiente notación abreviada para referirse a los distintos compuestos del cemento: C = CaO , A = Al_2O_3 , F = Fe_2O_3 , S = SiO_3 , H = H_2O , M = MgO , N = $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, $\bar{\text{S}}$ = SO_3 .

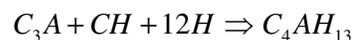
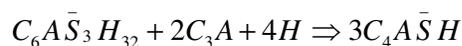
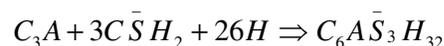
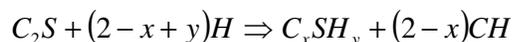
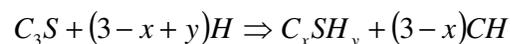
situación medioambiental en la que se encuentre, etc. De un modo muy general, las distintas fases que podemos encontrarnos dentro de estos materiales son:

- *Matriz de cemento*: en función de la tipología de cemento usado tendrá unas características u otras, pero básicamente está compuesta por una fase sólida, poros y/o grietas y agua. La fase sólida contiene de modo general silicato cálcico hidratado - gel CSH -, portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CH -, sulfoaluminatos cálcicos - AFt, AFm - y granos de cemento sin hidratar [4].
- *Áridos*: se trata del componente más homogéneo de los materiales base cemento. Ocupan la mayor parte del volumen de estos materiales (entre el 60% y el 80%) y le confieren en gran medida el peso, módulo de elasticidad y la estabilidad dimensional de estos materiales, así como abaratan el costo del material. Ejercen una influencia muy positiva en las resistencias mecánicas, en la retracción, fluencia, abrasión y durabilidad de estos materiales [3].
- *Zona Interfacial de Transición*: es la matriz de cemento hidratada que se halla en las zonas superficiales de los áridos y que abarca entre 50 y 100 μm desde la superficie del árido. Es una fase que condiciona un alto número de propiedades de estos materiales (durabilidad, resistencia). Básicamente se ve diferencia de la matriz, en su porosidad y en las características de los productos de hidratación presentes, siendo, de forma general, esta zona interfacial de transición la parte más débil de estos materiales [5, 6].

Los materiales base cemento son unos materiales de una extraordinaria complejidad y heterogeneidad. Presentan una microestructura que evoluciona con el tiempo y que se ve influenciada por muchas variables, como la temperatura, la humedad relativa, etc. La microestructura de estos materiales comienza generalmente como una dispersión acuosa de un polvo finamente dividido y de unos áridos de diversos tamaños, hasta evolucionar en una masa sólida, formada por una matriz porosa de productos sólidos interconectados y las inclusiones de los áridos. Dado que esta microestructura cambia constantemente y es extremadamente sensible a las condiciones de tratamiento y almacenaje, es extremadamente complicado establecer una caracterización precisa y, por tanto, difícil definir relaciones entre la microestructura y las propiedades de estos materiales.

2.1 Características de la pasta de cemento hidratada.

Las reacciones químicas de hidratación de los compuestos del cemento, son las responsables de los procesos de fraguado y adquisición de resistencias de los materiales base cemento. Las reacciones químicas de hidratación a las que dan lugar los componentes básicos del cemento son:



En la figura 2.2, se puede apreciar las distintas velocidades de hidratación de los componentes básicos del cemento, así como la formación de los compuestos hidratados. En la figura de la izquierda se ven las diferentes velocidades de reacción de cada fase, así como la cantidad formada de cada compuesto hidratado. Claramente se puede apreciar que los componentes mayoritarios son la portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - y el gel CSH. Además de estos componentes mayoritarios, pueden aparecer

otra serie de compuestos, como la etringita (fases AFt), monosulfatos hidratados (fases AFm) y otros compuestos amorfos. En la figura 2.3 pueden apreciarse los componentes principales de un mortero, en una imagen de microscopía electrónica.

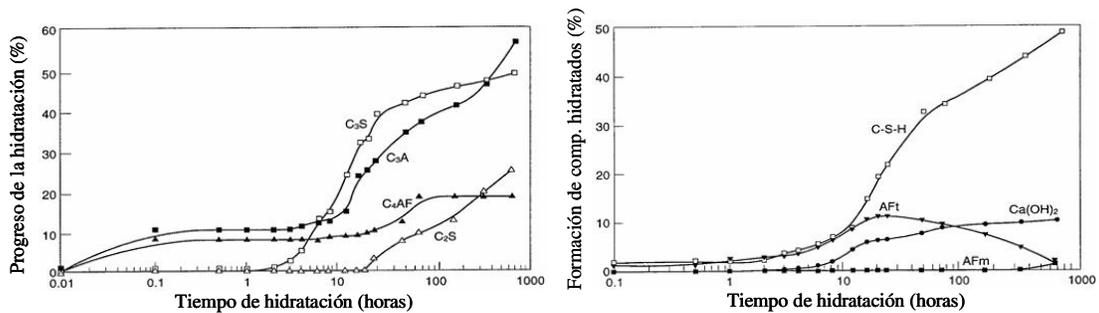


Fig. 2.2 - Diagrama esquemático de los procesos de hidratación (izquierda) y de formación de compuestos hidratados (derecha) del cemento [7].

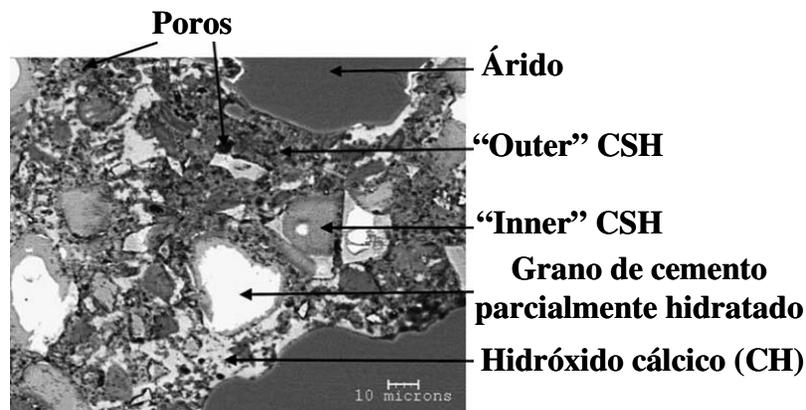


Fig. 2.3 – Imagen de microscopía electrónica de un mortero (200 días, a/c 0.4), distinguiéndose los componentes principales [8].

Silicatos cálcicos hidratados. Gel CSH.

Se trata del componente mayoritario de la pasta de cemento hidratada - pch -, constituyendo un 50-60 % del volumen del total de la pch y aporta al material endurecido una matriz que conecte y una los áridos. La nomenclatura CSH significa que no tiene una estequiometría definida, pudiendo presentar relaciones C/S que varían de 1.7 a 2.0 y contenidos de agua estructural muy diferentes. El gel CSH se trata de un silicato amorfo que puede sufrir sustituciones isomórficas, admitiendo en su estructura cantidades considerables de otros iones, fundamentalmente Fe y Al. Se usa el término “gel CSH”, para distinguirlo de otras fases CSH, obtenidas de un modo “sintético” en el laboratorio. La cantidad de estudios que se han hecho de cara a la caracterización microestructural del gel CSH es muy elevada. Morfológicamente hablando, podemos encontrarnos con cuatro tipos de gel según las observaciones de Diamond [9]: tipo I, de forma acicular o con forma de listones; tipo II, con forma de retículo o panal; tipo III, con forma de pequeños discos o esferas y tipo IV, con forma de tubo. Los tipos I y II aparecen en edades tempranas, mientras que los tipos III y IV aparecen en matrices más maduras.

Existen diferentes modelos y teorías que tratan de explicar la estructura del gel CSH. Uno de los primeros modelos conocidos es el debido a Powers y Brownnyard [10]. Se trata de un modelo que describe la pch, de modo general, como compuesta por tres componentes, desde el punto de vista

volumétrico: cemento sin reaccionar, productos de hidratación y poros capilares. Todos los productos sólidos no son considerados individualmente, sino considerándolos como “productos de hidratación”. Además, el volumen disponible para la formación de los productos de hidratación es solamente el que está ocupado por agua. Si la relación a/c se encuentra por debajo de 0.39, no será posible la hidratación completa del cemento.

Con las aportaciones de Brunauer [11] se amplió este modelo, por lo que la pasta de cemento se considera como un gel pobremente cristalizado formado por láminas, con una porosidad intrínseca y una elevada superficie específica. Los poros de gel sólo son accesibles por moléculas de agua, al tener un diámetro inferior a 0.4 nm. Toda área no ocupada por el gel de cemento es espacio capilar. Las láminas se hayan unidas mediante fuerzas de Van der Waals. Este modelo explica satisfactoriamente porqué no es posible la hidratación completa del cemento para valores por debajo de un valor umbral de relación a/c y proporciona una explicación parcial de algunas propiedades físicas importantes, en especial la resistencia a la compresión en función de la relación a/c y del grado de hidratación de la pch. Recientemente, se ha realizado una revisión de las teorías de Powers y Brownyard [12, 13].

Posteriormente se desarrolló el modelo Feldman-Sereda [14], que considera al gel como un ensamblaje tridimensional de láminas de CSH, con tendencia a formar grupos paralelos de unas pocas láminas de espesor, dispuestas al azar para crear espacios de diferentes formas y tamaños. Un diagrama esquemático de este modelo se presenta en la figura 2.4. Este modelo está basado en el estudio de medidas de absorción, porosidad y relaciones entre el contenido de agua y propiedades físicas. Dentro de los modelos descritos es el único que es claramente compatible con las evidencias microestructurales y con las probables relaciones entre el gel CSH y los compuestos cristalinos.

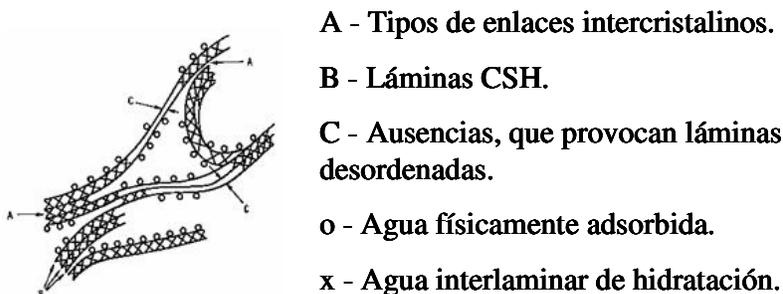


Fig. 2.4 – Modelo Feldman-Sereda para describir la estructura del gel CSH de la pch.

Recientemente, Jennings y Tennis han desarrollado un modelo para describir las características del gel CSH, en la escala de 1 a 100 nm [15-17]. Este modelo permite el cálculo de la cantidad de las fases sólidas mayoritarias y de la porosidad capilar en pch, así como propone dos tipos morfológicos de CSH diferenciados, definidos como de alta y baja densidad. Richardson [18] presenta unos resultados similares al estudiar las microestructuras resultantes de la hidratación de silicato tricálcico puro, β -silicato dicálcico y diferentes tipos de cemento. Las microestructuras resultantes consistían, de modo general, en material sin reaccionar, y dos productos de hidratación diferenciados - que define como “outer” (Op) e “inner” (Ip) -, que también se conocen como de baja y alta densidad, respectivamente. Ambas morfologías presentan características diferenciadas [19]. La existencia de dos tipos de gel CSH (de alta y baja densidad) ha sido justificada recientemente mediante datos de módulo elástico del gel CSH, obtenido a través de nanoindentación [20]:

- *Productos de alta densidad. “Inner”*: son productos de hidratación formados dentro de los límites de las partículas de cemento originales. Suelen aparecer como una matriz muy

homogénea, con poros de muy pequeño tamaño distribuidos por todo el espacio y sin otras características reseñables.

- *Productos de baja densidad. "Outer"*: suelen aparecer adheridos a los anteriores y se forman tanto en los espacios originales de los poros como en las zonas en las que las partículas se han disuelto completamente. Contienen bastantes morfologías diferentes que van desde fases AFm y AFt cristalinas hasta CSH amorfo tipo I. La porosidad aparece distribuida de modo heterogéneo.

Hidróxido cálcico. Portlandita (CH).

El hidróxido cálcico - llamado habitualmente portlandita, nombre del mineral - constituye entre el 20-25 % del volumen de la pch. Al contrario que el gel CSH, tiene una estequiometría definida y es un compuesto cristalino, tendiendo a formar grandes cristales de simetría hexagonal o prismática, en función del espacio disponible para su formación, temperatura e impurezas del sistema. Presenta una estructura en capas. Habitualmente aparece formando nódulos heterogéneamente repartidos en la pasta de cemento. En comparación con el gel CSH apenas contribuye a crear resistencia, debido a que su carácter enlazante es mínimo. Esto es debido al mayor tamaño de sus cristales, que condiciona que tenga una menor superficie específica.

La presencia de portlandita en la pch tiene un efecto doble en la durabilidad del hormigón ya que al ser responsable de la elevada alcalinidad del hormigón, junto con los álcalis Na^+ y K^+ , hace al hormigón más reactivo frente a compuestos ácidos. Por otro lado, constituye la llamada "reserva alcalina". Sus equilibrios de solubilización, permiten tener un pH tal en la fase acuosa de los poros, que provoque la pasivación del acero de las armaduras, protegiendo a estas. Además, actúa como una disolución amortiguadora impidiendo los fenómenos de despasivación del acero que se basan en una acidificación del medio. Además, la portlandita es la fuente de iones hidroxilo, de elevada movilidad iónica que son responsables tanto de la elevada fuerza iónica de la fase acuosa como del mantenimiento de la electroneutralidad, cuando iones cargados penetran desde el exterior.

Sulfoaluminatos cálcicos. AFt, AFm.

Estos compuestos constituyen un 15-20 % del volumen de la pch y, aunque contribuyen en muy pequeña proporción a las resistencias del producto final, juegan un papel muy importante en cuanto a la durabilidad en medios sulfatados. A edades cortas del proceso de hidratación, se forma principalmente la etringita - fase AFt -, que a partir de las 24 horas de hidratación comienza a desaparecer dando lugar al monosulfoaluminato - fase AFm -. La presencia de esta última fase resulta indeseable en ambientes sulfatados, ya que puede transformarse en etringita secundaria expansiva.

La estructura de las fases AFm es laminar, procedente de la sustitución ordenada de átomos de Ca^{2+} en la red de la portlandita por otros de Al^{3+} o Fe^{3+} , de forma que la carga se ve compensada por aniones que se disponen entre las capas principales. En condiciones muy favorables forman placas de cristales hexagonales, aunque de modo habitual, la mayor parte de la fase AFm en la pch es semicristalina y aparece mezclada íntimamente con el gel CSH. Su fórmula general es $(\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6) \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde X indica una unidad por fórmula de un anión monocargado, o la mitad de una unidad por fórmula de un anión doblemente cargado. Los aniones más importantes que actúan como X en las pch son OH^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} [4]. La estructura de las fases AFt es hexagonal, apareciendo como prismas o como cristales aciculares. La fórmula general de las fases AFt es $(\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde x es, normalmente como poco, ≤ 2 y X indica una unidad por fórmula de un anión monocargado. La fase AFt más importante es la etringita, en la que X es el ión sulfato. Otra fase AFt importante es la taumasita $(\text{Ca}_3(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$.

El modelo de Powers y Brownyard, que se comenzó a exponer anteriormente, permite establecer relaciones cuantitativas entre los volúmenes de poros capilares y poros de gel, adoptando como variables el grado de hidratación α - fracción de cemento hidratado - y el agua no evaporable. A continuación se tratarán de exponer las definiciones fundamentales que se extraen de este modelo; para ello nos basaremos en la revisión realizada por Brouwers [12, 13]. Este modelo, distingue tres fases en la pasta de cemento: poros capilares, cemento sin reaccionar y productos de hidratación. Los productos de hidratación abarcan los productos resultantes de la hidratación de las diferentes fases del clínker, así como el espacio existente en los poros de gel. En la figura 2.5 se esquematiza el proceso de hidratación descrito por el modelo.

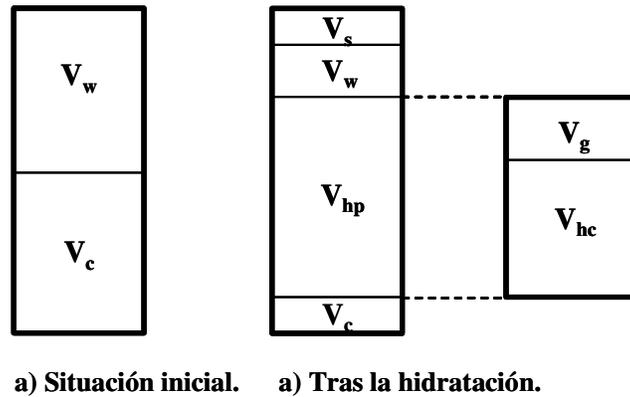


Fig. 2.5 Esquema del proceso de hidratación del cemento.

El volumen de los productos de hidratación comprende el cemento hidratado y el agua de gel:

$$V_{hp} = cv_c + w_n v_n + w_g v_g = cv_c + w_d + v_d \quad \text{Ec. 1}$$

donde c es la masa de cemento - expresado en gramos - que ha reaccionado, w_d es la masa de agua comprimida y v_c y v_d son sus pesos específicos correspondientes - expresados en cm^3/g -. En el trabajo de Powers se considera que tanto el agua no evaporable - w_n - como el agua de gel - w_g -, presentan volúmenes específicos menores que del agua “libre”. El valor que Powers toma para ambas es 0.72 y 0.9 cm^3/g , respectivamente. Los valores de masa y peso específico de toda el agua comprimida serían:

$$w_d = w_n + w_g \quad \text{Ec. 2}$$

$$v_d = \frac{w_n v_n + w_g v_g}{w_d} \quad \text{Ec. 3}$$

El volumen del cemento que queda sin reaccionar sería:

$$V_c = (1 - \alpha)c_0 v_c \quad \text{Ec. 4}$$

donde c_0 es la masa inicial de cemento y α es el grado de hidratación o “madurez”, que viene definido por la relación c/c_0 . En este caso, representa una propiedad promedio, dado que cada una de las fases del clínker tiene diferentes velocidades de reacción. El volumen total de poros capilares vendría dado por:

$$V_{cp} = w_0 v_w - w_d v_d \quad \text{Ec. 5}$$

donde w_0 es la masa inicial de agua y v_w es el peso específico del agua capilar, que vale $0.988 \text{ cm}^3/\text{g}$. En condiciones de hidratación aislada, es decir, sin aporte externo de agua, la masa de agua total en el sistema w_t será igual a la masa de agua inicial. En condiciones de hidratación en saturación - tanto bajo agua como en una cámara húmeda - la masa de agua total del sistema por gramo de cemento inicial, sería:

$$\frac{w_t}{c_0} = \frac{w_0}{c_0} + \alpha \left[\frac{w_d}{c} - \frac{w_d v_d}{v_w c} \right] \quad \text{Ec. 6}$$

a partir de la cual se puede apreciar claramente que la masa de la pasta aumentará con el aumento del grado de hidratación cuando haya un aporte externo de agua a la pasta. Además de esto, se puede expresar el grado de hidratación máximo como:

$$m_a \leq \frac{w_0/c_0}{w_d/c} \quad m_s \leq \frac{w_0/c_0}{w_d v_d / v_w c} \quad \text{Ec. 7}$$

donde cada una de las expresiones representa el grado máximo de hidratación para la hidratación en condiciones aisladas y en saturación, respectivamente. Una de las propiedades importantes que permite definir el modelo Powers-Brownyard es la densidad de los productos de hidratación - tal y como definimos este término al principio -. Así, tendríamos diferentes expresiones en función de si consideramos el sistema en condiciones saturadas o bien secas - secado en condiciones P (con el agua de gel eliminada) -:

$$v_{hp}(\text{saturada}) = \frac{v_c + \left(\frac{w_d}{c}\right)v_d}{1 + \left(\frac{w_d}{c}\right)} \quad \text{Ec. 8}$$

$$v_{hp}(\text{sec a}) = \frac{v_c + \left(\frac{w_d}{c}\right)v_d}{1 + \left(\frac{w_n}{c}\right)} \quad \text{Ec. 9}$$

El secado en condiciones P corresponde a secar la muestra a vacío, sobre $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Así mismo, podemos calcular la porosidad del gel mediante:

$$\Phi_g = \frac{\left(\frac{w_g}{c}\right)v_g}{v_c + \left(\frac{w_d}{c}\right)v_d} \quad \text{Ec. 10}$$

lo cual nos permite relacionar la densidad seca de los productos de hidratación con la densidad intrínseca del cemento hidratado:

$$\rho_{hp}(\text{sec o}) = (1 - \Phi_g)\rho_{hc} \quad \text{Ec. 11}$$

Además, podemos expresar el volumen total de poros del sistema - la porosidad del gel más la porosidad capilar -, como:

$$V_{ip} = w_0 v_w - w_n v_n \quad \text{Ec. 12}$$

Una de las últimas características a reseñar del modelo Powers-Brownyard - a parte de la posibilidad de describir los parámetros de reacción de cada fase del clínker, como ha demostrado Brouwers [12, 13] - es la relación que establece entre el parámetro w_n/c (agua no evaporable por gramo de cemento reaccionado) y la composición del clínker:

$$\frac{w_n}{c} = 0.187x_{C_3S} + 0.158x_{C_2S} + 0.665x_{C_3A} + 0.213X_{C_4AF} \quad \text{Ec. 13}$$

2.2 Características de la microestructura porosa.

El desarrollo de la estructura porosa en los materiales base cemento es uno de los puntos que más influyen en el comportamiento físico-mecánico y químico de estos materiales, así como de su resistencia a la exposición a los más variados ambientes agresivos. La estructura porosa y la fase acuosa que éstos contienen - fap - constituyen un sistema termodinámicamente abierto y, por ende, dinámico, cuyos equilibrios fluctuarán en función del medio ambiente exterior, la humedad relativa, la penetración de agentes agresivos, etc. Esta microestructura porosa - estructura porosa y fap - determina el transporte de iones en el material y su interacción con los componentes de los materiales base cemento, así como las características de difusión de estos materiales. Los materiales base cemento son materiales fundamentalmente porosos. A pesar de que existen materiales de altas prestaciones y de que se han tratado de desarrollar sistemas de porosidad reducida [21], la realidad más común es la presencia de porosidad. La porosidad en los materiales base cemento viene dada por dos factores fundamentales:

- En la hidratación del cemento se utiliza una cantidad de agua superior a la necesaria para hidratar totalmente el cemento - aproximadamente una a/c 0.39, según [10] - Este exceso de agua, también necesario para tener una reología que les permita ser trabajables, condiciona la presencia de una red de poros aislados o interconectados, los cuales son los responsables de los mecanismos de transporte dentro de la estructura.
- Los procesos de reacción e hidratación de los materiales base cemento conllevan, junto con el desarrollo de los productos hidratados de la pch, la aparición de porosidad, como una parte inherente a la estructura del gel CSH. La existencia de los llamados *poros de gel* ha sido descrita desde los primeros modelos referentes a la pch [10].

En la figura 2.6 se esquematiza el rango de tamaños de diferentes fases sólidas y poros en la pch. La microestructura porosa suele determinarse en función de tres propiedades estructurales [22]:

- Porosidad: es decir, parte del volumen total de la muestra ocupado por poros. Habitualmente en materiales base cemento, suele hablarse de porosidad total o de porosidad accesible, en función de la técnica empleada.
- Superficie específica interna de los poros: área o superficie accesible por unidad de volumen o de masa de una sustancia dada.
- Segregación de poros en función de sus tamaños: delimitación del volumen total de poros en rangos de poros de tamaños definidos.

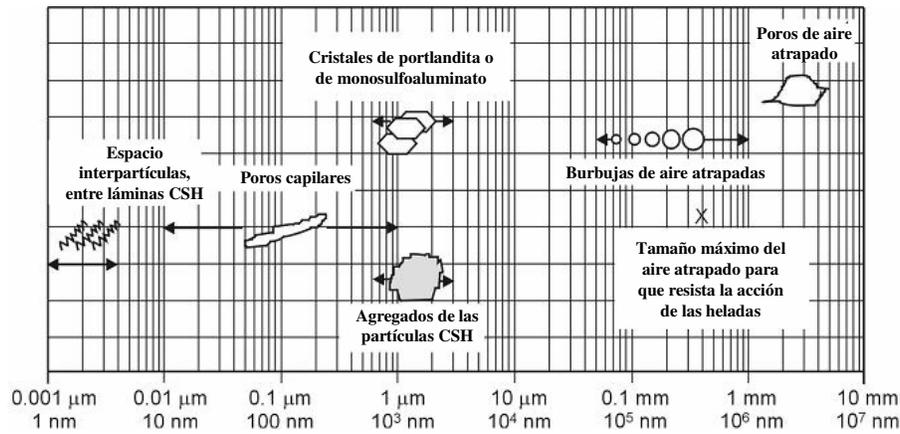


Fig. 2.6 - Rangos dimensionales de diferentes fases sólidas y poros de la pch [6].

Desde el punto de vista de los materiales base cemento, la clasificación de mayor utilidad es la relativa al tamaño de los poros, que se presenta en la tabla 2.1. De todos ellos, los poros capilares y los macroporos son los más estrechamente relacionados con la durabilidad. Particularmente la resistencia a ataques químicos y físicos se reduce considerablemente cuando aumenta la cantidad de poros capilares. Se proporciona así mismo el estado de la fap contenida en esos poros y del efecto de las diferentes categorías en las propiedades de esos materiales.

Tabla 2.1 Clasificación de los poros en la pch [23].

Designación	Diámetro	Características	Papel del agua	Propiedades influenciadas
Macroporos	1.0-0.1 mm	Huecos esféricos grandes	Tiene propiedades de fase sólida	Permeabilidad y resistencia
	50-10 μm	Capilares grandes	Tiene propiedades de fase sólida	Permeabilidad y resistencia
Poros capilares	10-0.05 μm	Capilares de tamaño moderado. Huecos capilares. Poros entre partículas	Genera fuerzas de tensión superficial moderadas	Permeabilidad, resistencia y retracción a elevadas HR
	10-2.5 nm	Pequeños capilares de gel	Genera fuerzas de tensión superficial intensas	Retracción a HR del 50 %
Poros de gel	2.5-0.5 nm	Microporos, poros de gel y poros intergranulares.	Agua fuertemente absorbida; no forma menisco	Retracción y fluencia
	< 0.5 nm	Microporos interlaminares. Poros intragranulares.	Agua estructural implicada en los enlaces	Retracción y fluencia

Junto con las tres categorías que se describen anteriormente, existe una cuarta tipología de tipos de poro, que se denomina como granos de Hadley, tratándose de una porosidad debida a una tipología de productos de hidratación. Fueron primeramente descritos por Hadley [24], como describiremos más adelante.

Poros de gel.

Estos poros se forman como resultado de la hidratación del cemento, dado que los productos de hidratación no rellenan completamente el volumen y dejan un espacio entre las partículas del gel. Esta denominación se debe a Powers [10], según el cual, y basándose en datos de adsorción-desorción de vapor de agua, los poros de gel son los espacios entre las fibras del gel CSH. De un

tamaño medio de 15 Å, constituyendo el 28 % de la pch. Este concepto fue ampliado y mejorado por Feldman y Sereda [14] que, mediante datos de adsorción de N₂, establecieron que los poros de gel son en realidad el espacio existente entre las láminas del gel CSH, por lo que los denominaron poros interlaminares, de tamaños comprendidos entre 5 y 25 Å. Se trata de espacios flexibles, en función de la cantidad de agua que los puede ocupar. Estos poros, por su pequeño tamaño, no influyen negativamente en la resistencia mecánica de los materiales base cemento. Sin embargo el agua contenida en dichos poros juega un papel fundamental en la estabilidad de volumen del material. Cambios del contenido de este tipo de agua - bien por aplicación de carga, bien por variación en la HR -, pueden actuar en la microestructura del material, mediante presiones disyuntivas o mediante movimientos de agua interlaminar.

Poros capilares.

Esta porosidad es inherente al exceso de agua que se emplea durante el amasado de los materiales base cemento para conseguir una buena trabajabilidad. Según los estudios de Powers y Brownyard [10] a relaciones a/c menores de 0.39 no se puede dar la hidratación completa, pero es necesaria una relación a/c de 0.44 para que los poros de gel se hallen completamente llenos de agua y no se produzca el fenómeno de la auto-deseccación. Por tanto, a relaciones a/c mayores, los productos de hidratación no rellenan el volumen libre en la pch, dejando un volumen remanente que forma los poros capilares y que puede llegar a formar una red de poros interconectada con el exterior. En función de su tamaño y distribución, pueden ejercer bastante influencia en las propiedades de los materiales base cemento - permeabilidad, durabilidad, resistencia mecánica, etc. -. El volumen y tamaño de éstos vendrá determinado por la distancia original entre las partículas de cemento sin hidratar - la relación a/c - y por el grado de hidratación de nuestro material en cuestión. Es ampliamente conocida la relación inversa resistencia-porosidad que existe en los sólidos. Muchas investigaciones se han desarrollado al respecto para tratar encontrar la ecuación que relaciona porosidad con resistencia. La mayor parte son válidas para un amplio rango de porosidades, presentando fallos a altas y bajas porosidades. Una de las relaciones que se he encontrado como la que mejor reproduce mejor la relación resistencia-porosidad es [25], en la que σ es la resistencia, σ_0 es la resistencia para porosidad cero, P es la porosidad y E es una constante empírica:

$$\sigma = \sigma_0(1 - Ep) \quad \text{Ec. 14}$$

Macroporos.

Suelen ser generalmente esféricos, procediendo de burbujas de aire que se han quedado atrapadas durante el amasado de estos materiales, por una mala compactación. Dado que son sistemas cerrados, su presencia no interviene en los fenómenos de transporte y suelen estar secos. Estos poros afectan negativamente a la resistencia mecánica por su gran tamaño, aunque son juegan un papel muy importante de cara a la resistencia a las heladas.

Granos de Hadley.

Este tipo de poros - descrito en la bibliografía como *hollow-shell pores* - se forman en espacios anteriormente ocupados por granos de cemento, presentando generalmente el tamaño de éstos - entre 1 y 20 µm -, pudiendo encontrarse parcial o totalmente huecos. Se trata de productos de hidratación, en los que tenemos una corteza externa de productos - probablemente gel CSH y AFT - que se forman en la superficie de granos de cemento. Estos granos prosiguen disolviéndose, dejando un hueco dentro de esa corteza. A mayores edades esa corteza puede o no rellenarse con otros productos de hidratación, dejando un mayor o menor grado de porosidad. En la figura 2.7 pueden verse dos imágenes de los granos de Hadley. Este tipo de poros fueron primeramente descritos por Hadley [24], y han sido estudiados por bastantes autores [26-29]. La cantidad de estos poros generalmente disminuye siguiendo la misma tendencia que los poros capilares, aunque por el contrario, suelen ser generalmente estructuras regulares y cerradas.

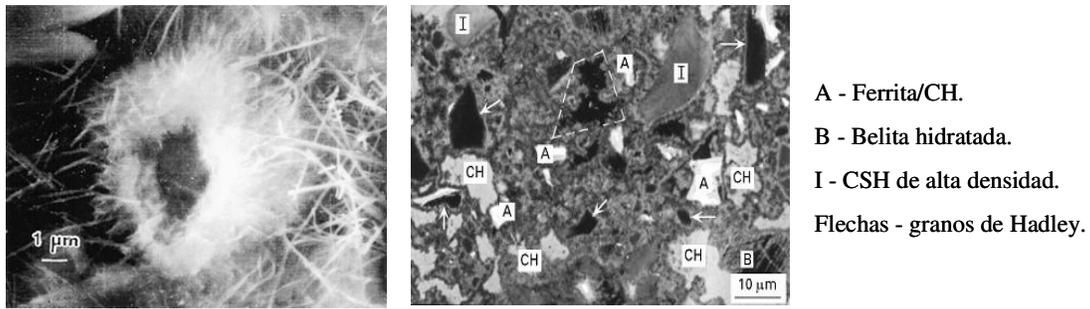


Fig. 2.7 - Imágenes de MEB de dos pch, en las que se aprecian los granos de Hadley. Izquierda, [27]; derecha [29].

2.3 Características de morteros y hormigones. Zona interfacial de transición.

Hasta ahora hemos introducido algunas de las características microestructurales fundamentales de las pastas de cemento hidratadas. Las características antes descritas para las pch, siguen estando presentes de igual manera en las matrices de cemento hidratado presentes en morteros y hormigones, aunque la inclusión de la arena y de los áridos gruesos resalta algunas características de la heterogeneidad de estos materiales. La adición de los agregados genera una distorsión en la distribución de los granos de cemento, con respecto a lo que sería la situación en una pasta de cemento sin agregado. Esta situación se da tanto con la adición de arena - mortero -, como con la adición de arena y áridos gruesos - hormigón -.

Uno de los primeros trabajos que presenta la distorsión creada en la superficie de los agregados es debido a Escadeillas y Maso [30]. La distorsión de la distribución de los granos de cemento viene dada por el *efecto pared* que generan los áridos, por el cual en las cercanías de los agregados se da una deficiencia en la distribución de los granos de cemento anhidro. Este hecho provoca que se de un aumento de la relación *a/c* y de la porosidad en la superficie de los agregados. Además, durante la compactación de estos materiales, se genera una acumulación de agua en los agregados. Ambos hechos - deficiencia de cemento anhidro y acumulación de agua - generan que, dentro del concepto general de la heterogeneidad de la matriz de cemento hidratado, nos encontremos con unas heterogeneidades particulares cerca de la superficie de los agregados. En la figura 2.8 se presenta un diagrama esquemático de las características generales de la zona interfacial de transición.

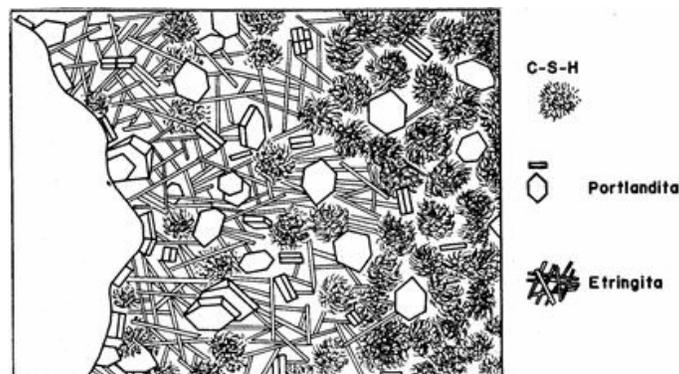


Fig. 2.8 - Figura esquemática de las características de la zona interfacial de transición.

Las características microestructurales de la zona interfacial de transición han sido estudiadas por un gran número de investigadores. Algunos de los primeros estudios dedicados a describir las características de la zona de interfaz entre el agregado y la pasta fueron los debidos a Farran [31],

Maso [32], Hadley [24], Perrin [33] y Barnes [34]. En estos trabajos se sentaron las bases de la existencia de una zona de transición entre el agregado y la matriz de cemento hidratada y de algunas de sus características fundamentales. Algunas de las principales características aceptadas por la gran parte de los investigadores, de esta zona de interfaz, son [35]:

- Contenido significativamente alto de porosidad capilar - una gran parte interconectada - y, por tanto, una permeabilidad mayor.
- Contenido deficitario de granos de cemento sin hidratar.
- Contenido alto de portlandita, con una orientación preferente paralela a la superficie de los agregados.
- Contenido elevado de etringita.
- Derivado de todo lo anterior, esta zona presenta una menor resistencia y rigidez.

Como se han indicado anteriormente, es conveniente indicar que al referirnos a las características microestructurales de la zona de interfaz se están expresando unas características de modo estadístico. La zona interfacial de transición constituye un grado de heterogeneidad más en el conjunto de la matriz de cemento hidratado y las propiedades descritas varían en función de muchos parámetros. A continuación describiremos las características microestructurales más importantes de la zona de interfaz, así como su influencia en las propiedades de estos materiales.

Porosidad.

Una de las primeras consecuencias que conlleva el hecho de la deficiencia en granos de cemento anhidro y la mayor relación *a/c* que se da en las cercanías de la superficie de los agregados, es que en la zona interfacial de transición nos encontraremos con una cantidad sustancialmente mayor de porosidad al inicio del proceso de hidratación. Este hecho puede condicionar a posteriori que en esta zona se desarrollen mayores porosidades. Una de las características más aceptadas en el área de la investigación en materiales base cemento para esta región, es la alta porosidad que presenta, incluso una vez el material se encuentra bien hidratado. Esta afirmación se ve sustentada por algunos trabajos en los que se ha realizado un análisis de imagen cuantitativo [36-39]. En estos trabajos se presentan datos para morteros, estudiando dos varias edades. En sus resultados se apreciaba que la mayor variación de porosidad se da en las primeras 15-20 μm desde la superficie del árido, presentando variaciones desde el 20 % al 35 % de porosidad - zona interna de la matriz y zona cercana a 5 μm de la cara del árido - para muestras de 1 día de edad. Estas variaciones se suavizan para muestras maduras - 180 días -, en los que se encuentran variaciones entre el 15 % y el 10%. En otros estudios, Diamond [40] muestra que la zona afectada puede llegar a extenderse hasta más allá de 50 μm desde la superficie del árido. Así mismo presentan resultados de medida de porosidad similares a los presentados por Scrivener para muestras maduras, aunque difieren en los datos de muestras jóvenes - de 3 días de edad -.

Otras de las cuestiones discutidas por bastantes investigadores son las características de la porosidad de la zona interfacial: conectividad y tamaño de los poros. Generalmente, se acepta que los poros presentes en la zona interfacial presentan un tamaño mayor a los de la matriz. Este hecho vendría dado por la deficiencia de cemento anhidro, que existe en estas zonas. Otra cuestión planteada de modo parejo a esta, es la conectividad de las zonas interfaciales de diferentes áridos. Este hecho fue presentado en primer lugar por Winslow et al. [41] en un trabajo en el que estudiaban un grupo de morteros con diferentes relaciones *ar/c*. A través de resultados de Porosimetría de Intrusión de Mercurio y de un modelo computerizado de la estructura, establecieron la percolación y la interconectividad de las diferentes zonas de interfase. Según sus estudios, para fracciones en volumen de árido superiores al 0.48, se daba la percolación de las zonas de interfase, produciéndose un aumento sustancial de la conectividad del sistema poroso.

Estos resultados han sido mantenidos por diversos autores mediante diferentes técnicas: bien a través de la utilización de diferentes modelos [42-44], bien a través de medidas de porosidad [45]. Destaca dentro de estos trabajos un estudio realizado por Scrivener et al. [46], en el que mediante Microscopía Electrónica de Barrido e intrusión de metal de Woods, presentaron imágenes de las zonas altamente porosas de la zona interfacial de los áridos, así como evidencias de la percolación de estas. En fechas recientes, Diamond presentó un trabajo en el que ponía en duda la existencia de la percolación de las zonas interfaciales, mediante estudios de Microscopía Electrónica de Barrido [47], atribuyendo el aumento de porosidad, no tanto a la localización de la porosidad en la zona interfacial y a la percolación de estas zonas, sino más bien a la existencia de zonas altamente porosas en la matriz de cemento hidratado, encontrándose estas zonas interconectadas.

Hidratación.

Las características de los compuestos de hidratación presentes en las zonas interfaciales, ha sido también otro punto de estudio por parte de muchos autores. Los dos fenómenos anteriormente citados - deficiencia de cemento y aumento de la relación a/c en las inmediaciones de los áridos - condicionan que se puedan dar unas reacciones de hidratación en algún modo diferentes a lo que tendrían lugar en la globalidad de la matriz. Habitualmente se apunta la existencia de un alto contenido de portlandita y etringita en la zona interfacial, apuntando algunos autores a la presencia de una lámina de portlandita rodeando los áridos, de 1 - 1.5 μm de espesor, con orientación preferente y presentando en el exterior una capa de gel CSH, dando lugar a una capa dúplex. Los estudios de Diamond utilizando Microscopía Electrónica de Barrido [40] apuntan la presencia de depósitos de portlandita en partes de superficiales de los áridos, debidos a fenómenos de nucleación heterogénea. En este sentido también apuntan los trabajos de Scrivener et al. [39], que indican un aumento del contenido de portlandita en las inmediaciones de los áridos - 10 μm desde la superficie de los áridos -. En el trabajo de Diamond [40], también se presenta que, de modo general, las zonas interfaciales no presentan contenidos diferentes de gel CSH con respecto a la matriz de cemento hidratada.

Como se ha presentado en los puntos anteriores, la zona interfacial de transición entre árido y pasta, más que una característica microestructural propia y bien definida, representa un grado más en la heterogeneidad de los materiales base cemento. En este sentido van las publicaciones del comité técnico del RILEM, encargado del estudio de la zona interfacial de transición en los materiales base cemento [48], y diversas publicaciones de otros autores. En función de las características propias de los áridos, de la relación ar/c y a/c, de las condiciones de amasado y compactación y de la edad del material, nos encontraremos con unas características diferentes en la zona interfacial.

2.5 Características de los cementos con escoria de alto horno.

A continuación se van a introducir algunas de las características fundamentales de este tipo de cementos, dado que es el cemento empleado en la fabricación de las probetas usadas en la investigación que presenta este trabajo. Este cemento presenta algunas peculiaridades, en cuanto al proceso de hidratación y del desarrollo de microestructuras, que serán descritas brevemente en este punto. Se denominan cementos con escorias de horno alto, a los obtenidos mediante molienda íntima y homogénea de escorias básicas granuladas de horno alto y sulfato de calcio en forma de anhidrita, pudiendo, además, llevar cal, clínker o cemento portland. La cantidad de escorias añadidas puede llegar al 95 % [3]. Según la normativa española [49], se contemplan tres tipos de cementos con escorias: CEM III/A - contenido de escorias entre el 36 y el 65 % -, CEM III/B - entre el 66 y el 80 % - y CEM III/C - entre el 81 y el 95 % -.

Al contrario que los materiales puzolánicos, que precisan de portlandita para su hidratación, las escorias tienen capacidad cementante en presencia de agua, aunque con una velocidad muy lenta

como para que tenga aplicaciones prácticas. De un modo simplificado, podríamos decir que en los cementos con escoria de alto horno tienen lugar dos procesos de hidratación: el debido al clínker de cemento portland y el debido a la escoria vítrea. Ambos procesos van unidos, dado que la hidratación del clínker se incrementa en presencia de la escoria vítrea [50] y la escoria precisa del entorno alcalino, que destruye su estructura vítrea y activa su hidratación, y de la portlandita, generados ambos en la hidratación del cemento portland. De este modo, podemos hablar de la presencia de unos productos de hidratación “*primarios*”, que provendrían de la hidratación del clínker – gel CSH primario, portlandita, fases AFm y AFT – y unos productos de hidratación “*secundarios*”, provenientes de la hidratación de la escoria – gel CSH secundario, fases CAH tipo hidrogranate, fases tipo hidrotalcita y fases AFm y AFt -.

3. CONCLUSIONES.

En esta primera parte del trabajo se han presentado las principales características microestructurales de los materiales base cemento. Así, se han descrito los procesos de hidratación que tienen lugar en la pasta de cemento hidratada, los principales modelos que describen las características de los compuestos hidratados, la tipología y características de la microestructura porosa y las peculiaridades que presenta la zona interfacial árido-pasta. Por último se han descrito brevemente las particularidades que presentan los cementos con escoria de alto horno, que han sido los empleados en el presente trabajo.

4. BIBLIOGRAFÍA.

1. Fuente, Unión de empresas siderúrgicas (UNESID) y Asociación de Fabricantes de Cemento en España (OFICEMEN).
2. EHE-99 Instrucción Española de Hormigón Estructural. Ministerio de Fomento, España. 1999.
3. Cánovas, M. F., *Hormigón*. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid. 6^a ed. 1989
4. Taylor, H. F. W., *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, London. 2nd ed. 2003
5. Ollivier, J. P., Maso, J. C., Bourdette, B., Interfacial transition zone in concrete. *Advances in Cement Based Materials*, 1995, 2, 30-38.
6. Mehta, P. K., Monteiro, P. J. M., *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*. Englewood Cliffs. New Jersey. 2nd ed. 2001
7. Odler, I., Hydration, setting and hardening of Portland cement, *en Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnolds, London.1998.
8. Scrivener, K. L., Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26, 935-945.
9. Diamond, S., Hydraulic cement pastes: their structure and properties, Slough: Cement and Concrete Association.1976.
10. Powers, T. C., Brownyard, T. L., Studies of the physical properties of hardened cement paste. *Portland Cement Association: Chicago*, 1948,
11. Brunauer, S., Greenberg, S. A., The Hydration of tricalcium silicate and B-dicalcium silicate at room temperature, *en 4th International Symposium on the Chemistry of Cement. Washington, D. C.* 1960
12. Brouwers, H. J. H., The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34, 1697-1716.
13. Brouwers, H. J. H., The work of Powers and Brownyard revisited: Part 2. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, 1922-1936.

14. Feldman, R. F., Sereda, P., A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Engineering Journal*, 1970, 53, 53-59.
15. Jennings, H. M., Tennis, P. D., Model for the developing microstructure in Portland cement. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77, 3161-3172.
16. Jennings, H. M., A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, 101-116.
17. Tennis, P. D., Jennings, H. M., A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, 855-863.
18. Richardson, I. G., The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 2000, 22, 97-113.
19. Jennings, H. M., Towards establishing relationships between microstructure and properties of cement-based materials, *en Ceramics Transactions - Advances in cementitious materials*, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio. 1991, 289-316.
20. Constantinides, G., Ulm, F.-J., The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modelling. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34, 67-80.
21. Pedersen, J., Macphree, D. E. and Chandler, H. W., Cold isostatic pressing of cement pastes to produce pore reduced cement (PRC). *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18, 2089-2093.
22. Haynes, J. M., Determination of pore properties of constructional and other materials. *Materials and Structures*, 1973, 33, 169-174.
23. Mindess, S., Young, J. F., *Concrete*. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs. New Jersey. ed. 1981
24. Hadley, D. W., *The nature of the paste aggregate interface*. 1972, Purdue University.
25. Rössler, M., Odler, I., Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. I. Effect of porosity. *Cement and Concrete Research*, 1985, 15, 320-330.
26. Kjellsen, K. O., Jennings, H. M., Lagerblad, B., Evidence of hollow shells in the microstructure of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26, 593-599.
27. Hadley, D. W., Dolch, W. L., Diamond, S., On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, 1-6.
28. Barnes, B. D., Diamond, S., Dolch, W. L., Hollow shell hydration of cement particles in bulk cement paste. *Cement and Concrete Research*, 1978, 8, 263-272.
29. Kjellsen, K. O., Lagerblad, B., Jennings, H. M., Hollow-shell formation - an important mode in the hydration of Portland cement. *Journal of Materials Science*, 1997, 32, 2921-2927.
30. Escadeillas, G. C., Maso, J. C., Approach of the initial state in cement paste, mortar, and concrete, *en Advances in cement materials*, American Ceramic Society. 1991, 169-184.
31. Farran, J., Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés. *Revue des Matériaux de Construction*, 1956, 490, 155-172.
32. Maso, J. C., *La nature minéralogique des agrégats, facteurs essentiels de la résistance des bétons à la rupture et à l'action du gel*. 1967: Toulouse.
33. Perrin, B., *Observation en microscopie électronique des caractères morphologiques de la liaison pâte de ciment durci-matériaux enrobés*. 1974: Toulouse.
34. Barnes, B., *Morphology of the paste aggregate interface*. 1975, Purdue University.
35. Diamond, S., Huang, J., The interfacial transition zone: reality or myth?, *en The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites*. Haifa, Israel. 1998
36. Scrivener, K. L., Crumbie, A. K., Pratt, P. L., A study of the interfacial region between cement paste and aggregate in concrete, *en Bonding in Cementitious Composites*. 1988
37. Scrivener, K. L., Gartner, E. L., Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles, *en Bonding in Cementitious Composites*. 1988

38. Scrivener, K. L., Bentur, A., Pratt, P. L., Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes. *Advances in Cement Research*, 1988, 1, 230-237.
39. Scrivener, K. L., Characterisation of the ITZ and its quantification by test methods, *en Engineering and transport properties of the interfacial transition zone in cementitious composites*, RILEM, Paris.1999, 3-15.
40. Diamond, S., Huang, J., The ITZ in concrete - a different view based on image analysis and SEM observations. *Cement and Concrete Composites*, 2001, 23, 179-188.
41. Winslow, D. N., Cohen, M. D., Percolation and pore structure in mortars and concrete. *Cement and Concrete Research*, 1994, 24, 25-37.
42. Bentz, D. P., Hwang, J. T. G., Hagwood, C., Garboczi, E. J., Snyder, K. A., Buenfeld, N., Scrivener, K. L., Interfacial zone percolation in concrete: effects of interfacial zone thickness and aggregate shape, *en Microstructure of Cement Based Systems/Bonding and Interfaces in Cementitious Materials. Pittsburgh, PA. 1995*
43. D.P. Bentz, P. E. S., SEM/X-Ray imaging of cement-based materials, *en 7th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials. Delft, The Netherlands. 1999*
44. Bentz, D. P., Garboczi, E. J., Computer modelling of interfacial transition zone: microstructure and properties, *en Engineering and transport properties of the interfacial transition zone in cementitious composites*, RILEM, Paris.1999, 349-385.
45. Bourdette, B., Ringot, E., Ollivier, J. P., Modelling of the interfacial transition zone porosity. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25, 741-751.
46. Scrivener, K. L., Nemati, K. M., The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26, 35-40.
47. Diamond, S., Percolation due to overlapping ITZ's in laboratory mortars? A microstructural evaluation. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33, 949-955.
48. Bentur, A., Alexander, M. G., A review of the work of the RILEM TC 159-ETC: Engineering of the interfacial transition zone in cementitious composites. *Materials and Structures*, 2000, 33, 82-87.
49. UNE-EN 196-1 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencia mecánicas. AENOR. 1996.
50. Gutteridge, W. A., Dalziel, J. A., Filler cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. Part 2: fine hydraulic binders. *Cement and Concrete Research*, 1990, 20, 853-861.