

CELDA DE ALTA PRESIÓN Y TEMPERATURA PARA EL ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS *IN SITU* MEDIANTE RADIACIÓN SINCROTRÓN.

Autor: Edmundo Fraga López

Tesis doctoral UDC / 2019

Directores: Dr. D. Miguel Ángel García Aranda

Dr. D. Armando José Yáñez Casal

Tutor: Dr. D. Armando José Yáñez Casal

Programa de doctorado en Ingeniería Naval e Industrial

Todo el trabajo experimental ha sido llevado a cabo en los laboratorios del Sincrotrón ALBA, Barcelona



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



**CELDA DE ALTA PRESIÓN Y TEMPERATURA PARA EL
ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS IN SITU
MEDIANTE RADIACIÓN SINCROTRÓN.**

Memoria presentada por el Ingeniero Industrial Don Edmundo Fraga López para optar al
grado de Doctor Ingeniero por la Universidad de la Coruña



Fdo.:

Don Edmundo Fraga López

Los directores,

Fdo.:

Dr. Miguel Ángel García Aranda

Fdo.:

Dr. Armando J. Yáñez Casal

D. Miguel Ángel García Aranda, Catedrático de la Universidad de Málaga, perteneciente al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y **D. Armando J. Yáñez Casal**, Catedrático de la Universidad de la Coruña, perteneciente al Departamento de Ingeniería Naval e Industrial de la Escuela Politécnica Superior de Ferrol.

CERTIFICAN:

Que la presente memoria realizada por **Don Edmundo Fraga López**, titulada:

“CELDA DE ALTA PRESIÓN Y TEMPERATURA PARA EL ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE CEMENTOS IN SITU MEDIANTE RADIACIÓN SINCROTRÓN”, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Sincrotrón ALBA en Barcelona. Este trabajo reúne, a nuestro juicio, contenido científico suficiente y las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente para optar al Grado de Doctor.

Cerdanyola del Valles a 15 de Mayo de 2019

Fdo.:

Dr. Miguel Ángel García Aranda

Catedrático de la Universidad

Fdo.:

Dr. Armando J. Yáñez Casal

Catedrático de la Universidad de la Coruña

A mis padres, mi mujer y a mis hijos

Edmundo, Nerea y Alicia Fraga Rodríguez.

Agradecimientos

Quiero agradecer muy especialmente a mis dos directores de tesis y mentores, el Doctor Don Miguel Ángel García Aranda y el Doctor Don Armando José Yáñez Casal por su soporte científico, técnico y humano.

Quiero agradecer igualmente a la universidad de la Coruña, el sincrotrón ALBA, y la universidad de Málaga, instituciones que han hecho posible la realización del trabajo presentado en esta memoria de tesis, muy especialmente a Ricardo Valcárcel, Francesc Farré, Xoan Iago Rodríguez del sincrotrón ALBA por darme apoyo generosamente y compartir conmigo todos sus conocimientos técnicos, a la Doctora Doña M^a Ángeles Gómez de la Torre, Don Jesús David Zea García y la Doctora Doña Ana María Cuesta García de la universidad de Málaga, por compartir conmigo sus conocimientos en cementos y las técnicas de difracción.

También agradezco al profesor Angus Wilkinson del instituto de tecnología de Georgia, Atlanta, por compartir su conocimiento y detalles de la celda de alta presión construida por su equipo.

Al Doctor Marcus Paul de la planta de cementos Dyckerhoff en Lengerich, Alemania, por mostrarme sus instalaciones y las fructíferas conversaciones que pude mantener con él sobre cementos de pozo.

También quiero agradecer al Doctor Don Marc Malfois sin el cual no se hubiera podido realizar un experimento tan fructífero como el que aquí se presenta de la celda en la línea de luz del sincrotrón ALBA BL11-NCD-SWEET y al Doctor Don Oriol Vallcorba por toda su colaboración en el tratamiento de los datos tomados y por compartir conmigo sus conocimientos en difracción de rayos X.

Y finalmente, pero no menos importantes, a mi familia por haberme apoyado siempre e incondicionalmente, gracias a ellos he podido alcanzar el último y más importante grado académico que una universidad puede conferir.

Este trabajo ha contado con financiación del ministerio de economía y competitividad a través de las ayudas BIA2014-57658-C2-1-R y BIA2017-82391-R las cuales están cofundadas con fondos FEDER y del sincrotrón ALBA a través del proyecto de investigación propia "In-situ cell for powder X-ray diffraction: up to 200 bars and 200 °C" en el bienio 2014-2015.

Resumen

La difracción de polvo es una técnica científica que consiste en la difracción de rayos X, neutrones o electrones para la caracterización estructural interna de microcristales de un material en forma de polvo. El objetivo del uso de polvo es conseguir una orientación equitativa de los microcristales en todas las direcciones del espacio, lo que provoca que el espacio recíproco tridimensional de la difracción que se tiene con un monocristal se pueda proyectar en una sola dimensión. Si el material a estudiar contiene más de una fase, esta condición se debe cumplir para todas y cada una de las fases lo que permite obtener análisis cuantitativos libres de errores. Para este fin también se puede hacer girar la muestra de forma que se mejore el promedio de cristales equitativamente orientados.

En concreto la difracción de rayos X que se ofrecen en las fuentes modernas de radiación sincrotrón ofrecen haces de alta intensidad comparados con los tubos de rayos X convencionales, estrechos y altamente colimados y fotones de elevada energía que permite la penetración en entornos de muestras complejas.

Los cementos son un caso típico de polvo cristalino, de especial interés científico son los cementos que se usan en la industria petrolera, el cemento Portland se usa para soportar las tuberías metálicas en los pozos y como medio de estanqueidad de los pozos en los que se insertan estas tuberías. Estos pozos pueden ser muy profundos y los cementos están sometidos a altas presiones y temperaturas, esto provoca que el mecanismo de hidratación cambie sustancialmente comparado con el que ocurre a las presiones y temperaturas que se pueden encontrar en superficie.

El efecto en el proceso de hidratación de cementos con la temperatura y la presión se ha estudiado usando varios métodos, incluyendo el método de difracción de polvo. Pero debido a la presión a la que estos cementos pueden estar sujetos de en torno a 1 Kilo bar hay relativamente pocos trabajos que examinen como los efectos de los cambios de presión y temperatura afectan al proceso de hidratación. Aunque se ha visto que presiones inferiores a los 200 bares ya pueden afectar significativamente el proceso de hidratación del silicato tricálcico, Ca_3SiO_5 , la fase más importante en el cemento Portland. La falta de información del papel que juega la presión es debida en parte debido a la inexistencia de herramientas para el estudio *in situ* de la hidratación del cemento.

El objetivo de la presente Tesis es diseñar y construir una celda que sea capaz de reproducir estas condiciones de presión y temperatura (al menos 200 bares y 200 °C). Que permita la rápida inyección de la muestra con el objeto de poder medir las primeras etapas de la hidratación. Que permita hacer rotaciones para mejorar la calidad de los datos de difracción de polvo. Con la que se pueda realizar experimentos de difracción de polvo con radiación sincrotrón, lo que implica que la zona donde este la muestra sea casi transparente a los rayos X y de un material suficientemente duro para soportar la alta presión, materiales típicos que cumplen estas condiciones son el "fused-silica" (vidrio silíceo amorfo producido por fusión a elevadas temperaturas del cuarzo) o Zafiro. Y por supuesto servirá no solo para el caso del estudio del cemento sino de cualquiera muestra en forma de polvo cristalino en

la que se quiera conocer su estructura mediante el método de difracción de polvo en las susodichas condiciones.

Summary

Powder diffraction is a scientific technique that consists on the diffraction of X-rays, neutrons or electrons to characterize the internal structure of microcrystals of a material in powder form. The purpose of using powder is to achieve an equitable orientation of the microcrystals in all directions of space; this allows that the three-dimensional reciprocal space of the diffraction given by a single crystal can be projected into a single dimension. If the material to be studied contains more than one phase, this condition must be fulfilled for each and every one of the phases, which allows doing quantitative analysis free of errors. For this purpose, the sample can also be rotated so that the average of equitable oriented crystals is improved.

Specifically, the X-ray diffraction offered in modern synchrotron radiation sources offers high intensity beams compared to conventional, narrow and highly collimated x-ray tubes and high-energy photons that allow penetration into complex sample environments.

Cements are a typical case of crystalline powder, of special scientific interest are the cements used in the oil industry, Portland cements are used to support the metal pipes in the wells and as a means of sealing the wells in which these pipes are used. These wells can be very deep, and the cements are subjected to high pressures and temperatures, this causes the hydration mechanism to change substantially compared to what happens at the pressures and temperatures that can be found on the surface.

The effect on the hydration process of cements with temperature and pressure has been studied using several methods, including the powder diffraction method. But due to the pressure these cements might be subject to, of around 1 Kilobar there are relatively few works that examine how the effects of pressure and temperature changes affect the hydration process. Although it has been seen that pressures lower than 200 bar can already significantly affect the hydration process of the tricalcium silicate, Ca_3SiO_5 , the most important phase in Portland cement. The lack of information on the role played by the pressure is due in part to the lack of tools for the *in situ* study of cement hydration.

The goal of this Thesis is to design and build a cell that can reproduce these pressure and temperature conditions (at least 200 bar and 200 °C). That allows a rapid injection of the sample in order to be able to measure the first stages of hydration. That allows spinning in order to improve the quality of the powder diffraction data. That allows performing powder diffraction experiments with synchrotron radiation, which implies that the area where the sample carrier is almost transparent to X-rays and the material is stiff enough to withstand the high pressure, typical materials that meet these conditions they are fused silica (amorphous siliceous glass produced by melting quartz at high temperatures) or Sapphire. And of course, it could be used not only for the case of study of a cement but of any sample in the form of crystalline powder in which one wants to know its structure by means of the method of powder diffraction in the aforementioned conditions.

Índice

AGRADECIMIENTOS	8
RESUMEN	9
SUMMARY	11
ÍNDICE	12
ÍNDICE DE FIGURAS	15
ÍNDICE DE TABLAS	19
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN A LOS CEMENTOS.	20
CEMENTOS PORTLAND	21
HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND	25
HIDRATACIÓN DE LA ALITA / C3S	26
HIDRATACIÓN DE LA CELITA O ALUMINATO TRICÁLCICO / C3A	27
HIDRATACIÓN DE LA BELITA / C2S	28
HIDRATACIÓN DEL FERRITO O FERRITOALUMINATO TETRACÁLCICO / C4AF	28
HIDRATACIÓN DEL YESO / SULFATOS CÁLCICOS	29
PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CEMENTOS PORTLAND	29
CEMENTOS DE POZO	32
VISITA A LA PLANTA DE DYCKEROFF EN LENGERICH	35
CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN A LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE POLVO	37
LA DIFRACCIÓN DE POLVO	38
IMPORTANCIA DE LA ROTACIÓN DE LA MUESTRA	40
TRATAMIENTO DE DATOS	41
CELDA PARA DIFRACCIÓN DE POLVO	42
CELDA DE ALTA PRESIÓN PARA EL ESTUDIO DE CEMENTOS DE POZO DIFRACCIÓN DE POLVO	46
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS.	48
CAPÍTULO 4. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA.	49
DESCRIPCIÓN GENERAL	50

EL SOPORTE DE LA MUESTRA	51
EL BLOQUE DE INYECCIÓN Y ACOPLÉ ROTATIVO	57
CÁLCULO DE DEFORMACIONES Y TENSIONES EN EL BLOQUE DE INYECCIÓN	68
SISTEMA DE TRASLACIÓN	72
SISTEMA DE TRANSMISIÓN	75
SISTEMA DE CIERRE AUTOMÁTICO	80
SISTEMA DE CALENTAMIENTO	81
EUROTHERM NANODAC	82
PROGRAMACIÓN NANODAC	83
FUENTE DE ALIMENTACIÓN	84
PRUEBAS	88
VERSIONES DE LA CELDA	89
VERSIÓN 0.1	90
VERSIÓN 0.2	90
VERSIÓN 0.3	92
VERSIÓN 1.0	93
VERSIÓN 1.1	96
VERSIÓN 1.2	97
VERSIÓN 1.3	98
VERSIÓN 2.0	100
VERSIÓN 3.0	102
DISEÑO DEL GENERADOR DE PRESIÓN	104
COSTES DE LOS COMPONENTES	107
<u>CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	<u>109</u>
PRUEBAS DE ROTACIÓN A PRESIÓN	109
HIDRATACIÓN <i>EX SITU</i> DE C3S A ALTA PRESIÓN, TEMPERATURA Y ROTANDO	111
HIDRATACIÓN <i>EX SITU</i> DE CEMENTO DE POZO CLASE G A ALTA PRESIÓN, TEMPERATURA Y ROTANDO	115
MEDICIÓN DE CEMENTOS DE POZO CON RADIACIÓN SINCROTRÓN	117
DATOS DEL EXPERIMENTO, TRATAMIENTO Y ANÁLISIS	126
<u>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO</u>	<u>139</u>
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>141</u>
<u>ANEXO 1: PLANOS DE FABRICACIÓN</u>	<u>148</u>
CELDA DE ALTA PRESIÓN, VERSIÓN 2.0.	149
CELDA DE ALTA PRESIÓN, VERSIÓN 3.0.	163
SISTEMA DE CALENTAMIENTO.	171
GENERADOR DE PRESIÓN.	172
<u>ANEXO 2: PUBLICACIÓN SOBRE EL DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA.</u>	<u>173</u>

Índice de figuras

<i>Figura 1: Proceso de obtención de clínker en un horno (Ätcin & Flatt, Science and technology of concrete admixtures, 2015)</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2: Composición mineralógica del clínker (compañía petrolífera Halliburton)</i>	<i>23</i>
<i>Figura 3: Difractograma de un clínker de cemento portland con los datos de difracción observados (cruces rojas) y los calculados mediante el método Rietveld (línea verde). Los picos de difracción más importantes se han etiquetado con la fase cristalina que los origina (de la Torre, Cabeza, Calvente, Bruque, & Aranda, 2001).</i>	<i>24</i>
<i>Figura 4: Proceso exotérmico de hidratación del cemento (Ätcin & Flatt, Science and technology of concrete admixtures, 2015)</i>	<i>25</i>
<i>Figura 5: Equipamiento para caracterización de cementos y morteros en la universidad de Málaga. Arriba izquierda: Mesa de sacudida (marca MATEST). Permite la medida de consistencia del material de una forma totalmente reproducible. Arriba derecha: Equipo para realizar el ensayo de Vicat automático (marca MATEST). Usado para determinar los tiempos de fraguado inicial y final de un ligante hidráulico. Abajo izquierda: Molde de retracción y medidor de variación longitudinal (marca MATEST): Permite determinar la retracción del material durante el periodo de curado. Abajo derecha: Viscosímetro rotacional (Haake, mod. VT550).</i>	<i>31</i>
<i>Figura 6: Evolución del fraguado de un cemento real, la línea verde representa la presión, la roja la temperatura y la negra la consistencia.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 7: Instalaciones del laboratorio de la planta de Lengerich-Dyckerhoff. a) Equipo utilizado para hacer la mezcla cemento agua según la norma ISO 10426-1. b) Matraces utilizados para realizar las pruebas de decantación. c) Consistómetro para realizar la prueba de fraguado a alta presión. d) Equipo para realizar el test de resistencia a la compresión.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 8: Ley de Bragg</i>	<i>38</i>
<i>Figura 9: Arriba izquierda, difracción de rayos X de un monocristal, arriba derecha, difracción de varios monocristales, abajo izquierda difracción de monocristales orientados uniformemente en todas las direcciones, abajo derecha integración de los anillos de difracción.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 10: Ejemplo de muestra con granos grandes, la zona azul de integración nos da intensidades promedio falseadas de algunos picos. La integración en la parte superior derecha (líneas homogéneas) daría una integración del difractograma medido igual que el esperado de la muestra (lo que resultaría en un análisis de fases cristalinas libre de errores).....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 11: Celda de atmosfera y temperatura controlada para difracción de rayos X (Chupas, y otros, 2008).....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 12: Celda para difracción de polvo in situ con flujo continuo de gas y sistema de alivio de tensiones (Tsakoumis y otros, 2012).....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 13: Celda para difracción de polvo hasta 500 bares y 200° (Jupe & Wilkinson, 2006)</i>	<i>46</i>
<i>Figura 14: Resultados de la hidratación de un cemento de clase G medido con la celda para difracción de polvo hasta 500 bares y 200° (Jupe & Wilkinson, 2006)</i>	<i>47</i>
<i>Figura 15: Descripción general de la celda, 1) capilar porta muestras, 2) Bloque de inyección y transmisión rotativa, 3) Sistema de translación, 4) Sistema de transmisión, 5) Sistema de cierre automático, 6) Sistema de calentamiento</i>	<i>50</i>
<i>Figura 16: Factores de absorción para óxido de aluminio / zafiro (panel superior izquierdo) hierro (panel superior derecho) poliimida (panel inferior izquierdo) óxido de silicio / cuarzo (panel inferior derecho).....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 17: Cristalización del Zafiro.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 18: Sistema de férulas bicono</i>	<i>55</i>

<i>Figura 19: Sección del capilar donde se observan las juntas de PTFE para aislar la muestra.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 20: Diseño y despiece del bloque de inyección y acople rotativo: 1) eje de rotación, 2) Sistema de acoplamiento al capilar mediante férulas 3) Sistema de rodamientos 4) Cámara anular de intercambio dinámica 5) Juntas de estanqueidad del eje 6) Anillos de apoyo del lado muestra y lado transmisión 7) Cuerpo del bloque de inyección y acople rotativo 8) Cerramiento y apoyo del rodamiento lado muestra 9) Cerramiento y apoyo del rodamiento lado transmisión 10) Transductor para la medida de presión 11) entrada del medio presurizante</i>	<i>57</i>
<i>Figura 21: Eje de rotación. 1) Sistema de asiento de férulas. 2) Apoyo del rodamiento. 3) y 5) Superficie de apoyo de las juntas de rotación. 4) Cámara anular de intercambio dinámica. 6) Ajuste para el segundo rodamiento. 7) Acoplamiento al sistema de transmisión.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 22: Sistema de rodamientos de bolas de contacto angular. En la izquierda se puede ver la disposición en la celda de los dos rodamientos de contacto angular 1) y 2) Rodamientos angulares. 3) Apoyo de la pista externa de los rodamientos. 4) Fuerza de precarga aplicada axialmente en la pista interna de los rodamientos. En el centro una representación tridimensional de un rodamiento de contacto angular con un corte que permite observar las pistas. En la derecha un corte del rodamiento donde se observan los ángulos de contacto y las resultantes de las fuerzas axiales.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 23: Junta FLEXISEAL FLO</i>	<i>62</i>
<i>Figura 24: Características para el cálculo del par de fracción</i>	<i>63</i>
<i>Figura 25: Instrucciones para el diseño del alojamiento para las juntas FLEXISEAL FLO.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 26: Anillos de apoyo. a) Primera versión: 1) Orificio central. 2) Ajuste preciso deslizante en el diámetro exterior. 3) Apoyo de los rodamientos. 4) Agujeros roscados para la extracción. 5) Canal para introducir un útil de extracción del rodamiento. b) Segunda versión: 1) Orificio central. 2) Ajuste preciso deslizante en el diámetro exterior. 3) Apoyo de los rodamientos. 6) Agujeros roscados y pasantes alternos para fijar los anillos de ambos extremos.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 27: Recomendaciones de conexión según noma DIN 3852.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 28: Disposición del conector según norma DIN 175301-803A.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 29: Bornes de conexión del indicador WIKA DI30</i>	<i>67</i>
<i>Figura 30: Esquema de conexión del transductor de presión A10 con el indicador DI30.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 31: Mallado de la simplificación del bloque de inyección y transmisión rotativa.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 32: Distribución de tensiones equivalentes de Von Mises.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 33: Deformaciones en los ejes Y e Y.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 34: Capacidad de carga de un sistema de guías lineales de bolas de Schneeberger.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 35: Sistema de transmisión de la celda de alta presión y temperatura.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 36: Guía lineal Spline de IKO</i>	<i>78</i>
<i>Figura 37: a) sección plana. b) sección transversal con el sistema normalmente cerrado c) sección transversal con el sistema abierto. 1 Pestillo, 2 pasadores cilíndricos, 3, guías de los pasadores, 4 Rodamiento, 5 resorte de compresión 6 tornillo para configurar la tensión del resorte 7 bloque de inyección.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 38: Vista trasera del controlador Nanodac de Eurotherm.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 39: Bloques de la programación del Nanodac con salida a fuente de alimentación con el software Itools.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 40: Bloques de la programación del Nanodac con salida a relé con el software Itools.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 41: Parte trasera de la fuente de alimentación SM 70-AR-24 de Delta Electronika incluido un diagrama de las conexiones realizadas.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 42: Vista frontal de la fuente de alimentación funcionando y dando la máxima potencia programada a la resistencia termocoax de 4,3 Ω.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 43: Evolución de la temperatura mediante el sistema de control PID.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 44: Celda de alta presión y temperatura, versión 0.1.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 45: Celda de alta presión y temperatura, versión 0.2.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 46: Celda de alta presión y temperatura, versión 0.3.....</i>	<i>92</i>

<i>Figura 47: Celda de alta presión y temperatura, versión 1.0</i>	94
<i>Figura 48: Fotografía de la junta FLEXISEAL dañada tras desensamblar la celda</i>	95
<i>Figura 49: Sección longitudinal de la celda de alta presión y temperatura de la versión 1.1</i>	96
<i>Figura 50: Celda de alta presión y temperatura, versión 1.2</i>	97
<i>Figura 51: Celda de alta presión y temperatura, versión 1.3</i>	98
<i>Figura 52: Celda de alta presión y temperatura, versión 2.0</i>	100
<i>Figura 53: Sección del sistema para deformar las juntas, la pieza amarilla es una junta y aplicando presión entre la pieza naranja y verde se deforma para poder insertarla en su alojamiento</i>	101
<i>Figura 54: Celda de alta presión y temperatura, versión 3.0</i>	102
<i>Figura 55: Sección longitudinal de la celda de alta presión y temperatura, versión 3.0</i>	103
<i>Figura 56: Celda versión 2.0 y versión 3.0 instalada virtualmente en el entorno de muestras de la línea BL04-MSPD en el sincrotrón ALBA.</i>	104
<i>Figura 57: Generador de presión. 1. Bomba manual. 2. Visualizador digital de presión DI30. 3. Tanque de aceite a presión atmosférica. 4. Válvula de alimentación. 5. Válvula de salida. 6. Disco de ruptura se sobrepresión (elemento de seguridad). 7. Salida hacia la celda. 8 Visualizador analógico de presión. 9. Sensor de presión HP-2</i>	104
<i>Figura 58: Generador de presión HIP 37-6-30</i>	105
<i>Figura 59: Generador de presión fabricado, en el momento de la fotografía se están haciendo pruebas de temperatura, se puede ver la fuente dando potencia y el nanodac encendido pero sin presión como se puede observar en los visualizadores de presión digital y el analógico</i>	106
<i>Figura 60: Coste de los componentes del sistema de calentamiento mediante resistencias</i>	107
<i>Figura 61: Coste de los componentes del generador de presión hidráulico</i>	107
<i>Figura 62: Coste de los componentes de la celda de alta presión rotativa</i>	108
<i>Figura 63: Informe de verificación de estanqueidad de la celda de alta presión y temperatura</i>	110
<i>Figura 64: Experimento de hidratación de cemento bajo presión y temperatura sin rayos X, 1 - Control del motor para realizar la rotación, 2 - Indicador de Presión DI30, 3 - Indicador de temperatura y control de la pistola de aire caliente, 4 - Pistola de aire caliente, 5 - Celda de alta presión y temperatura, 6 - Capilar relleno de silicato tricálcico (solido blanco)</i>	112
<i>Figura 65: Subida de presión y temperatura durante las pruebas del 4 de octubre con C3S</i>	113
<i>Figura 66: Resultados de difracción de polvo del C3S preparado el 4 de octubre fuera del capilar.</i> ..	113
<i>Figura 67: Resultados de difracción de polvo del C3S preparado el 4 de octubre en el interior del capilar.</i>	114
<i>Figura 68: Evolución de presión y temperatura de la hidratación cemento de pozo clase G el 24 de octubre de 2018</i>	115
<i>Figura 69: Resultados de difracción de polvo del OWC preparado el 24 de octubre.</i>	116
<i>Figura 70: Análisis termogravimétrico del cemento de pozo hidratado con la celda de alta presión, realizado en la universidad de Málaga con un SDT-Q600 de TA Instruments, Inc.</i>	116
<i>Figura 71: Línea de luz BL04 MSPD en el sincrotrón ALBA. 1) Estación de difracción de polvo, 2) Estación de alta presión, 3) Plataforma Euleriana, 4) Detector multianalizador (MAD), 5) Detector Mythen II</i>	118
<i>Figura 72: Fotografía que muestra la celda montada en la línea de luz BL11-NCD en el sincrotrón ALBA</i>	120
<i>Figura 73: Vista 3D de la línea de luz BL11-NCD. 1 Celda de alta presión y temperatura, 2 Detector Rayonix LX255-HS, 3 Mesa de translación Micos LS-180, 4 Generador de alta presión, 5 Elementos acondicionadores de haz de luz sincrotrón</i>	121
<i>Figura 74: Macro realizada para el experimento con la celda de alta presión</i>	122
<i>Figura 75: Fotografía del capilar de zafiro relleno de muestra, con las juntas de PTFE (piezas cilíndricas blancas) y una indicación de las posiciones de toma de datos.</i>	122
<i>Figura 76: Evolución de la presión y temperatura el 7 de noviembre de 2017</i>	123

<i>Figura 77: Férulas desmontadas al acabar el experimento: 1) Tuerca extremo 1, 2) Primer trozo de la férula rota en el extremo 1, 3) Segundo trozo de la férula rota en el extremo 1, 4) Férula del extremo 2 en buenas condiciones, 5) Tuerca extremo 2</i>	<i>124</i>
<i>Figura 78: Distribución de tamaño de partícula y distribución acumulada de tamaño pasante de partícula.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 79: Estudio calorimétrico. (a) Curvas de flujo de calor y (b) Acumulación de calor emitido para la pasta de cemento de pozo (ratio agua cemento 0.47) –azul–, (ratio agua cemento 0.35) –verde– y un cemento portland normal (ratio agua cemento 0.35) usado como referencia –rojo–.</i>	<i>128</i>
<i>Figura 80: Patrones 2D de la difracción de polvo con radiación sincrotrón del cemento de pozo (a) anhidro, and la pasta hidratada a 150 bares y a 150 °C durante (b) 1 hora y 38 minutos y (c) 11 horas y 22 minutos.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 81: Vista tridimensional de los patrones de difracción 1D de la pasta de cemento colectados a 150 bares y 150°C cada 15 minutos, hasta 14 horas. (a) Región de 3.0 a 10.0 ° (2θ) y (b) región de 10.5 a 14.0 ° (2θ).</i>	<i>130</i>
<i>Figura 82: Rango seleccionada de patrones de difracción del cemento de pozo colectados a 150 bares y 150°C en las fases tempranas de hidratación (hasta 2 horas), con los principales picos de difracción debidos a cada fase etiquetados.</i>	<i>131</i>
<i>Figura 83: Rango seleccionada de patrones de difracción del cemento de pozo colectados a 150 bares y 150°C en las fases tardías de hidratación (de 2 a 14 horas), con los principales picos de difracción debidos a cada fase etiquetados.</i>	<i>131</i>
<i>Figura 84: Difractogramas de radiación sincrotrón de polvo de cemento de pozo hidratado In situ a 150 bares y 150 °C durante (a) 1 hora y 38 minutos, y (b) 11 horas y 22 minutos. Y ajustados por el método de Rietveld.</i>	<i>133</i>
<i>Figura 85: Análisis cuantitativo de Rietveld re-normalizado para la pasta de cemento de pozo hidratada a 150 bares y 150 °C. Incluye la determinación del contenido total de amorfo.....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 86: Datos del análisis térmico ex situ (pérdida de peso – curva verde, derivada de la pérdida de peso – curva azul) de la pasta tras el experimento en el sincrotrón para cuantificar la cantidad total de portlandita cristalina mediante el método tangencial (se muestra en rojo, 3.4 %en peso).</i>	<i>137</i>

Índice de tablas

<i>Tabla 1: Composición mineralógica del clinker</i>	23
<i>Tabla 2: Equivalencia entre las distintas notaciones utilizadas para referirse a las distintas fases contenidas en los cementos.</i>	29
<i>Tabla 3: Propiedades del cemento clase G</i>	33
<i>Tabla 4: Características físicas de tubos capilares (Hansen, y otros, 2015)</i>	53
<i>Tabla 5: Características del acero AISI 310 y el aluminio EN AW 6061</i>	70
<i>Tabla 6: Capacidades de carga para los patines BM W 15-A en combinación con las guías G0-V0-R1-CN-S99-LN del fabricante Schneeberger</i>	74
<i>Tabla 7: Características del motor híbrido paso a paso RS 191-8384</i>	76
<i>Tabla 8: Configuración del ICEPAP para el motor híbrido paso a paso RS 191-8384</i>	77
<i>Tabla 9: Tabla resumen con las diferentes versiones del diseño la celda de alta presión y temperatura</i>	89
<i>Tabla 10: Estimación teórica del volumen del sistema celda generador de alta presión en litros</i>	109
<i>Tabla 11: Composición elemental de un cemento portland de pozo clase G HSR usado en este estudio.</i>	127
<i>Tabla 12: Resultados del análisis cuantitativo de fases mediante el método de Rietveld para el cemento de pozo a diferentes estadios de la hidratación a 150 bares y 150 °C. C₃S (De la Torre, Bruque, Campo, & Aranda, 2002) β-C₂S (Mumme, Cranswick, & Chakoumakos, 1996) C₄AF (Colville & Geller, 1971) α-C₃A (Nishi & Maki, 1980) CSH₂ (De la Torre, Lopez-Olmo, Álvarez-Rua, García-Granda, & Aranda, 2004) CSH_{0.5} (Bezou, Nonat, Mutin, Christensen, & S. Lehmann, 1995) CH (Petch, 1961) Aft (Goetz-Neunhoeffler & Neubauer, 2006) Jafeita (Yu. Pushcharovsk, Yamnova, & K. Egorov-Tismenko, 1993) Katoita (Passaglia & Sacerdoti, 1985) α-C₂SH (Yano, y otros, 1993)</i>	134
<i>Tabla 13: Análisis cuantitativo de Rietveld re-normalizados para la pasta de cemento de pozo hidratada a 150 bares y 150 °C. Incluye la determinación del contenido total de amorfo, obtenida con la metodología de estándar interno, considerando β-C₂S como estándar hasta las 3 horas y 15 minutos y el C₄AF después de este instante. Los números en negrita subrayan la no reacción de estas fases en los susodichos intervalos.</i>	135

Capítulo 1. Introducción a los Cementos.

Cementos Portland

Se llama cemento a casi cualquier tipo de aglutinante, desde los totalmente orgánicos hasta los totalmente inorgánicos. Los cementos orgánicos más antiguos fueron hechos a base de extractos de plantas como el almidón y fueron ampliamente usados en la prehistoria. Los cementos inorgánicos puros más antiguos se basaron en lodos y posteriormente las primeras civilizaciones mesopotámicas y egipcias introdujeron las cales y los yesos (Aranda, 2016). También cabe destacar los cementos romanos "Opus caementicium" basados en aglutinantes a base de cales, yesos y cenizas volcánicas denominadas puzolanas, muchos de ellos en pie aun hoy en día como el Panteón de Agripa en Roma cuya cúpula esta íntegramente fabricada con este tipo de cemento puzolánico.

Sin embargo, desde que Joseph Aspdin, constructor de Leeds (Inglaterra), en 1824 patentaba un material pulverulento que amasado con agua y con arena endurecía formando un conglomerado y lo llamaba cemento Portland por su aspecto parecido a las calizas de la isla de Portland, este se ha convertido en el aglutinante dominante utilizado para la construcción.

El cemento Portland es un conglomerante hidráulico pues después de ser amasados con agua, fragua y endurece tanto al aire como sumergido en agua, siendo los productos resultantes estables en ambos medios.

Está fabricado a partir de materiales muy simples y abundantes: Piedra caliza y arcilla. Es muy importante mantener unas proporciones muy precisas de estos dos materiales básicos, aproximadamente entre los materiales calizos y arcillosos es de 3 a 1 (75% de caliza y el 25% de arcilla) y mezclarlo con algunos aditivos para obtener unos compuestos químicos (fases cristalinas) muy precisos. Esta mezcla de caliza y arcilla y algunos aditivos correctores homogeneizados para tener un tamaño de grano similar se llama **crudo**.

Una vez homogeneizado, el crudo es sometido a un proceso térmico tras el cual se transforma en **clínker**. Inicialmente el crudo es calentado por un sistema en el que se ponen en contacto el material molido y los gases calientes provenientes del horno. Posteriormente, el crudo precalentado se introduce al horno por uno de sus extremos y va avanzando lentamente hacia el extremo opuesto gracias al movimiento de rotación permanente al que está sometido el cilindro (1-4 r.p.m.) y a la ligera inclinación que posee respecto a la horizontal (3-4 %). Estos hornos son cilindros de metal cuyo interior está forrado por un material cerámico-refractario.

En estos hornos rotativos el crudo se calcina a una temperatura que está entre 1400 y 1450 °C, en la Figura 1 se puede ver el proceso cocción en un horno hasta la obtención del clínker, significar que existe una última fase ineludible de enfriado "*quenching*", para conservar las formas hidráulicas de la alita y la belita, de especialmente interés es la obtención de la belita- β (beta) en lugar de la belita- γ (gamma) que se obtendría en un enfriamiento lento.

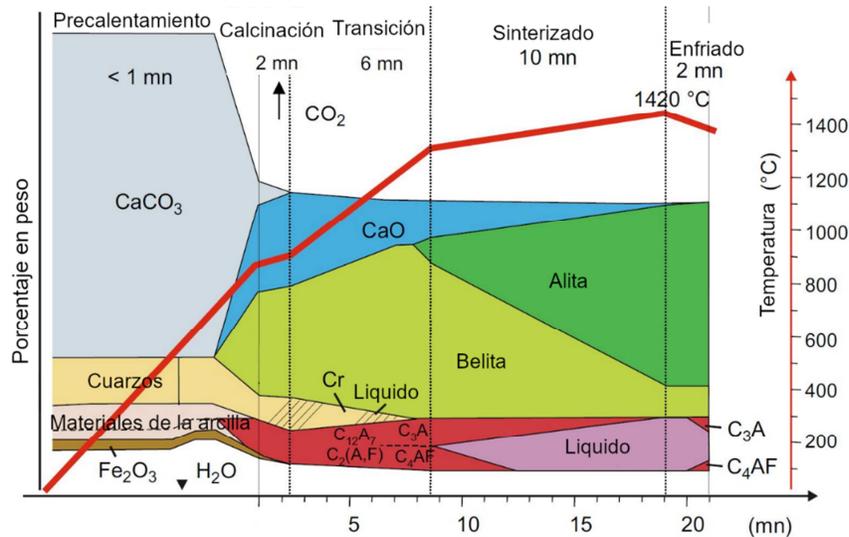


Figura 1: Proceso de obtención de clínker en un horno (Ätcin & Flatt, Science and technology of concrete admixtures, 2015)

Este producto de los hornos tiene forma de nódulos (3-20 mm de diámetro), está en un estado semi-sólido en la zona de clinkerización y solidifica totalmente en el enfriamiento, es el llamado **clínker**.

A continuación, a este clínker, se le añade un regulador de fraguado que suelen ser sulfatos de calcio en forma de yeso (sulfato cálcico dihidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con un contenido en peso de cerca del 4% y otros aditivos para mejorar la fabricación o las propiedades del cemento y se muele para convertirlo en un polvo muy fino con rangos de tamaño entre 1 y 50 micras conocido como el **cemento Portland**, mezcla íntima de un clínker Portland con un regulador de fraguado y aditivos, la temperatura de molienda del clínker con el yeso debe estar controlada, evitando la deshidratación pronunciada del sulfato cálcico. Este control se lleva a cabo con una circulación de aire frío y/o difusores de agua.

El clínker de cemento Portland es un producto mineral complejo formado por 4 fases minerales principales C3S (Alita), C2S (Belita), C3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) y C4AF ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) con unos porcentajes aproximados de 50-70 wt%, 15-30 wt%, 5-10 wt% y 5-10 wt% respectivamente así como contenidos residuales en cal libre en forma de óxido de Calcio CaO y magnesia libres cristalizada en forma de periclusa con contenidos no superan el 2 y 5% respectivamente de peso en volumen.

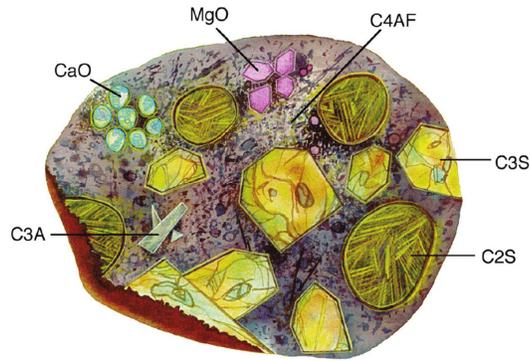


Figura 2: Composición mineralógica del clínker (compañía petrolífera Halliburton)

Fase mineral	Composición	Nombre abreviado	Contenido
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C3S (alita)	50-70 wt%
Silicato bicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C2S (belita)	15-30 wt%
Aluminato tricálcico	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaO}$	C3A (celita)	5-10 wt%
Ferritoaluminato tetracálcico	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C4AF (felita)	5-10 wt%
Oxido de Calcio	CaO	Cal libre	0-2 wt%
Oxido de Magnesio	MgO	Magnesia	0-5 wt %

Tabla 1: Composición mineralógica del clínker

Atendiendo a la composición química del clínker, está es de aproximadamente 67 wt% CaO (cal), 22 wt% SiO₂ (sílice), 5 wt% Al₂O₃ (alúmina), 3 wt% Fe₂O₃ (óxido férrico), y 3 wt% de otros componentes menores. De los cuatro óxidos principales, la cal es de carácter básico y los otros tres de carácter ácido. De ellos, la sílice y la cal son los componentes activos y la alúmina y los óxidos férricos actúan como fundentes. En la Figura 2 se puede ver una sección idealizada de un grano de cemento, adaptado de una microscopia realizada en por la compañía petrolífera Halliburton.

Los cementos no se pueden considerar compuestos de fases estequiométricas ya que los diferentes componentes suelen incorporar muchos iones adicionales, con respecto a las fases principales, en la Figura 3 se puede observar un difractograma donde se ve la composición de las fases cristalinas de un Clínker comercial típico (de la Torre, Cabeza, Calvente, Bruque, & Aranda, 2001).

agua únicamente, se le llama **pasta**, a la de cemento, arena y agua se le llama **mortero** y a la de cemento con agua y áridos (arena y grava) **hormigón**.

A continuación, vamos a describir brevemente la hidratación del cemento tras la adicción de agua.

Hidratación del cemento Portland

La hidratación del cemento produce su endurecimiento, en la Figura 4 se puede ver el calor producido por las reacciones exotérmicas que tienen lugar cuando se hidrata el cemento y la escala temporal en que estas tienen lugar:

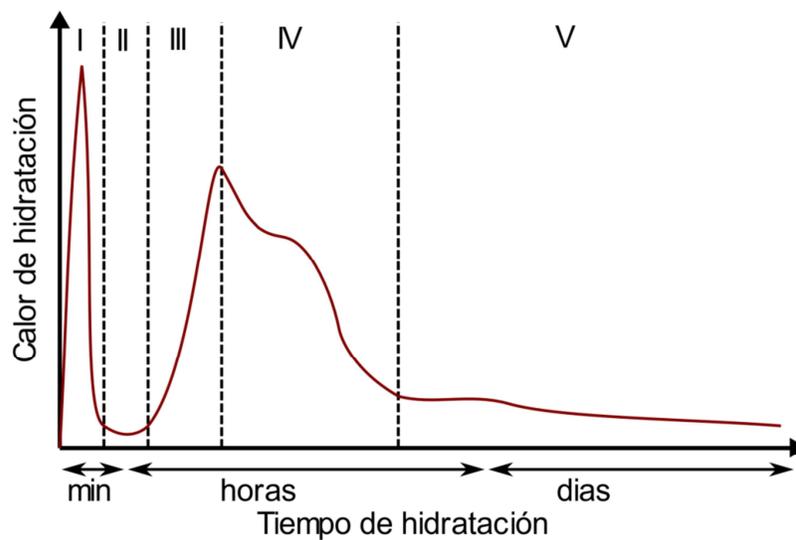


Figura 4: Proceso exotérmico de hidratación del cemento (Ätcin & Flatt, Science and technology of concrete admixtures, 2015)

Durante la fase I que ocurre en los primeros minutos se produce una rápida disolución de diferentes especies de iones y una hidratación inicial del C3S y C3A que produce una gran liberación de calor como se puede ver en la Figura 4.

Durante la fase II la actividad química disminuye mucho.

Durante la fase III continua la hidratación del C3S y el C3A, y el pico que se encuentra entre las fases III y IV corresponde a la hidratación principal del C3S y el hombro central de la fase IV corresponde al agotamiento de los sulfatos y una hidratación masiva del C3A. En la fase III se hidrata el C3S (para dar gel C-S-H y portlandita cristalina) y se puede formar la etringita. Es un proceso en el que las temperaturas aumentan rápidamente y se produce un cambio en la composición de la fase líquida.

En la fase V que puede durar años, el ligero pico que existe corresponde a la conversión de AFt en AFm y también en esta fase ocurre la mayoría de la hidratación del C2S y el C4AF sulfatos y aluminatos.

El endurecimiento hidráulico es debido a la hidratación de los silicatos cálcicos, si bien pueden participar otros compuestos químicos como los aluminatos. Al mezclar el clínker de Portland con el agua, los silicatos y los aluminatos se hidratan formándose una masa rígida (Portland endurecido) compuesta por silicatos y aluminatos hidratados y reacciones de hidrólisis con formación de hidróxido cálcico.

Una vez que los compuestos principales se han hidratado, las fases resultantes son estables, de aquí la insolubilidad en agua del cemento endurecido.

A continuación, se presenta las principales reacciones químicas de los principales componentes del clínker durante la hidratación.

Hidratación de la Alita / C3S

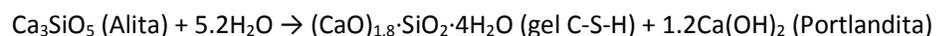
El C3S o Alita, como se vio en apartados anteriores, supone el porcentaje mayor en composición del clínker de cemento Portland y por tanto es uno de los componentes más importantes y en el que se centran una gran parte de los estudios en los últimos 80 años sobre cementos (Ludwig & Zhang, 2015).

Ya que la reactividad del C3S y sus polimorfismos son muy complejos aquí solo se presentará los principios de reactividad. La cinética de la hidratación varía de hecho muy significativamente dependiendo de los iones que se encuentren alrededor, por ejemplo, la presencia de Cr y Ni conllevan una aceleración de las reacciones mientras el Zn y Fe tiene efectos retardadores.

La Alita es el mineral/fase responsable del desarrollo del endurecimiento prematuro, ya que la contribución de la belita es mucho más tardía debido a su baja reactividad, la razón de la alta reactividad de la alita es su alto contenido en Calcio con la presencia de un ion oxido.

Durante el periodo de inducción del C3S que comienza con el primer contacto con el agua y dura varias horas, la reacción se inhibe (fase I). Posteriormente se da una aceleración (fase II) donde una gran fracción del C3S se convierte en fases C-S-H y Portlandita.

Hoy en día la teoría más plausible que explica la ralentización de este proceso es la de la capa protectora (primeramente, propuesta por Kantro y otros y Stein & Stevels), la reacción química que tiene lugar es la siguiente:



La fase hidratada se trata de un gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) también llamado gel de tobermorita que provee de resistencia al cemento. La portlandita, que supone en torno al 20% o 30% de la masa de cemento hidratado es un compuesto que debe su nombre a ser un producto de la hidratación del cemento portland, forma cristales

hexagonales, con $a = b = 3.5918 \text{ \AA}$, $c = 4.9063 \text{ \AA}$ y grupo espacial P-3m1 (Downs & Hall-Wallace, 2003) y aunque tiene una aportación marginal a la resistencia mecánica es responsable de la protección de las armaduras del hormigón armado frente a la corrosión debido al pH muy básico (alrededor de pH 13) que origina su presencia en el hormigón. La mejor manera de beneficiarse de la portlandita desde una perspectiva mecánica, de durabilidad y sostenibilidad es transformarla en silicato cálcico hidratado secundario (Aitcin & Flatt, 2015) haciéndola reaccionar con materiales pozzolánicos, así se consigue un cemento que mejora la sostenibilidad disminuyendo su huella de carbono total.

Hidratación de la Celita o Aluminato tricálcico / C3A

El aluminato tricálcico es altamente soluble y reacciona muy rápidamente al ser hidratado y esto no es deseable pues provocaría un endurecimiento muy rápido del cemento en cuestión de minutos conocido como el *fraguado relámpago*, que se rige por la reacción siguiente:



El resultado de esta reacción es el hidrogranate o katoita (Brown, 1990). Para evitar el fraguado relámpago se añade, como ya se ha visto, retardador de fraguado en la molienda del clínker (yeso) que disminuye su solubilidad. A continuación, se puede ver la reacción del Aluminato tricálcico (C3A) con sulfato de calcio (yeso) y agua para obtener la etringita.



La etringita es un mineral que raramente se encuentra en la naturaleza pero está presente en la mineralogía de los cementos hidratados, cristaliza en forma de agujas con una simetría trigonal, con $a=11.229(1) \text{ \AA}$, $c=21.478(3) \text{ \AA}$ y $Z=2$, y grupo espacial P31c, no contribuye sustancialmente a la resistencia mecánica de los morteros/hormigones, el representante más prominente de las fases AFt o ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$), también puede ser sintetizada en el laboratorio mediante una reacción de cantidades estequiométricas de calcio, aluminio y sulfato en agua.

En el sistema cemento, la presencia de etringita depende de la proporción de sulfato de calcio a aluminato de tricálcico (C3A); cuando esta proporción es baja, se forma la etringita durante el principio de la hidratación y luego se convierte a monosulfato aluminato de calcio (fase AFm o ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$)). Cuando la proporción es intermedia, solo una fracción de la etringita se convierte en AFm y ambas pueden coexistir, mientras que es improbable que la etringita se convierta en AFm para proporciones elevadas de sulfato de calcio.

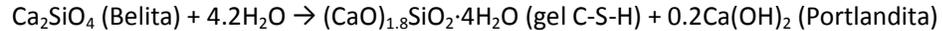
Un exceso de sulfato puede causar fenómenos expansivos en los morteros y hormigones.

Hidratación de la Belita / C2S

Los polimorfismos de la belita en el cemento Portland tienen una baja reactividad y por tanto no comienzan a reaccionar hasta varios días después del comienzo de la reacción.

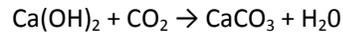
Esta reactividad se puede modificar, y se modifica con tratamiento mecánicos y añadiendo ciertos iones en los cementos belíticos y de sulfoaluminato de calcio, pues estos carecen de alita.

La reacción química principal es la siguiente:



Los productos son los mismos que en la reacción de la Alita, un gel de silicato cálcico hidratado (C-S-H) y la portlandita, aunque la proporción de portlandita es obviamente menor.

Cuando el cemento hidratado está en contacto con el ambiente existe una reacción de carbonatación (inicialmente de la portlandita), formándose carbonato cálcico (en alguna de sus variantes polimórficas) (Choudhary, y otros, 2015)

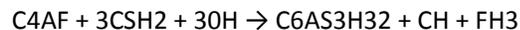


Esta carbonatación produce una disminución del pH que, si llega a alcanzar la armadura, puede dar lugar a la destrucción de la capa pasiva del acero y a la corrosión generalizada del mismo, aunque también puede provocar, en ciertos casos, efectos favorables pues mejora la durabilidad del cemento en ciertos ambientes agresivos, protegiendo al hormigón de ataques ácidos.

Hidratación del ferrito o Ferritoaluminato tetracálcico / C4AF

De manera similar al C3A, el C4AF en ausencia de sulfatos cálcicos (yeso) produce un aluminato tricálcico hidratado, el hidrogranate también llamado Katoita, junto con un gel amorfo hidratado con contenido en hierro.

Si la hidratación ocurre en presencia de los sulfatos cálcicos, caso más común, pues lo contrario sería una anomalía que provocaría el endurecimiento prematuro y rápido del cemento (*fraguado relámpago*), la reacción es la siguiente (Cuesta, y otros, 2015):

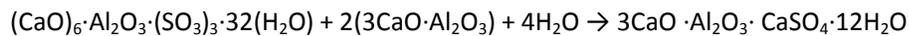


Nótese que la reacción esta expresada con la notación utilizada en cementos, para seguir la notación utilizada en las reacciones anteriores véase la tabla siguiente donde aparecen las equivalencias:

C4AF	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferritoaluminato tetracálcico (C4AF)
3CSH2	$3(\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$	Sulfatos cálcicos doblemente hidratado (yeso)
30H	$30\text{H}_2\text{O}$	Agua
C6AS3H32	$(\text{CaO})_6\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{SO}_3)_3\cdot 32(\text{H}_2\text{O})$	Etringita (Aft)
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de calcio
FH3	$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hidróxido de hierro

Tabla 2: Equivalencia entre las distintas notaciones utilizadas para referirse a las distintas fases contenidas en los cementos.

Como se comentó en el apartado anterior, esta etringita puede reaccionar de nuevo si existe exceso de C3A, a continuación escribimos la reacción de esta conversión de la etringita (Aft) en presencia de agua y el aluminato tricálcico en el monosulfato aluminato de calcio (AFm)



Hidratación del Yeso / sulfatos cálcicos

El yeso, como ya se trató en los apartados anteriores, se añade en la molienda del clínker como retardador de fraguado para evitar el endurecimiento prematuro y rápido del cemento (*fraguado relámpago*), reacciona tanto con el C4AF como con el C3A.

El yeso natural contiene generalmente las estructuras de sulfato cálcico doblemente hidratado ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4). En el proceso de molienda con el clínker, con temperaturas entre 40 y 150 °C, este se puede deshidratar resultando sucesivamente en el hemidrato, también llamado basanita ($\text{CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) (Gómez de la Torre, 2003) y la anhidrita. Esta última fase, así producida, pierde solubilidad a medida que aumenta la temperatura y la capacidad para retrasar el fraguado disminuye.

Propiedades físicas de los cementos portland

Las propiedades más relevantes del cemento son: el tamaño de partícula, la fluidez o consistencia, las resistencias mecánicas, la expansión, los tiempos de fraguado, así como la durabilidad. Todas ellas determinan sus campos de utilización y su validez para determinadas aplicaciones.

El **tamaño de partícula** se determina realizando un cribado en una serie de tamices normalizados, según la norma UNE-EN 933-2:1996 (Ensayo para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas. Tamices de ensayo, tamaño nominal de las aberturas). El resultado se suele representar mediante una curva en un sistema cartesiano, donde la abscisa corresponde al tamaño de la abertura del tamiz (en escala logarítmica) y la ordenada el % de árido en peso que ha dejado pasar dicho tamiz. Para representar el tamaño se puede utilizar el valor d_v que es el diámetro de una esfera cuyo volumen es igual al de la

partícula, si este factor va seguido de un número este indica el porcentaje de peso de la muestra que ha conseguido pasar del tamiz del valor equivalente. También se puede utilizar el método de Blaine, que proporciona el parámetro “Blaine” que es de largo al más usado en la industria del cemento. Esta propiedad es muy importante de cara a la reactividad de un cemento pues la ratio superficie-volumen del cemento expuesto a la hidratación es mucho mayor para tamaño de partículas pequeñas.

La **fluides o consistencia** se puede obtener siguiendo la norma UNE-EN 1015-3:2000 (Métodos de ensayo para morteros de albañilería. Parte 3: Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas)). Esta característica está relacionada con la trabajabilidad de la pasta, así como la facilidad para su bombeo o inyección, generalmente aumentando la ratio de agua-cemento se aumenta la fluides de la pasta aunque esto no es ideal pues con la cantidad de agua disminuye mucho la resistencia del cemento a la compresión y aumenta mucho su porosidad (lo que es perjudicial también para la durabilidad), es por esto que para aumentar la fluides se suelen usar aditivos en lugar de aumentar la ratio agua/cemento.

El **tiempo inicial y final de fraguado** lo define la norma UNE-EN 196-3:2017 (Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen), se usa el método Vicat que consiste en medir la resistencia de la masa a la penetración de una aguja metálica con punta redondeada. La norma define las penetrabilidades a partir de la cual se considera el comienzo y final de fraguado. Es un factor importante de cara al uso del cemento pues todas las operaciones de bombeo o inyección tendrán que tener lugar antes de que el cemento este en una fase avanzada del fraguado.

Dentro de la determinación de **resistencias mecánicas**, está la resistencia a la compresión y la resistencia a la flexión, ambas descritas en la norma UNE-EN 196-1:2018 (Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias).

La **contracción** experimentada por el mortero, por variación en la temperatura de su masa durante el endurecimiento es la llamada retracción térmica. Si el calor alcanzado al iniciarse el endurecimiento se debe a la reacción exotérmica de los granos de cemento, un mortero pobre, con poco cemento, sufre un incremento de temperatura inferior a un mortero con más cemento y consecuentemente menores retracciones. También existe la retracción química intrínseca, así como la dependiente de las condiciones del fraguado. En cualquier caso, su discusión está fuera del alcance de esta Tesis.



Figura 5: Equipamiento para caracterización de cementos y morteros en la universidad de Málaga. Arriba izquierda: Mesa de sacudida (marca MATEST). Permite la medida de consistencia del material de una forma totalmente reproducible. Arriba derecha: Equipo para realizar el ensayo de Vicat automático (marca MATEST). Usado para determinar los tiempos de fraguado inicial y final de un ligante hidráulico. Abajo izquierda: Molde de retracción y medidor de variación longitudinal (marca MATEST): Permite determinar la retracción del material durante el periodo de curado. Abajo derecha: Viscosímetro rotacional (Haake, mod. VT550).

Cementos de pozo

El cementado de los pozos petrolífero es una de las operaciones más críticas dentro de la industria del petróleo y los gases. Así que el estudio de estos cementos se ha convertido en una de las áreas de investigación más interesantes en los últimos años. Los objetivos principales del cemento en los pozos petrolíferos son tres:

1. Aislar las zonas y segregaras para evitar el movimiento de fluidos entre distintos niveles
2. Soportar las cargas verticales y axiales aplicadas sobre las tuberías
3. Evitar la corrosión de la tubería

Los cementos de pozo petrolífero están diseñados para cementar pozos donde existen altas presión y temperaturas variables entre algunos grados bajo cero en pozos en permafrost hasta temperaturas por encima de los 350°C en pozos de recuperación térmica, estos pueden estar tanto en tierra como en el litoral.

La industria del crudo los clasifica de acuerdo con lo publicado en ISO 10426-1 / API especificación 10A en 6 clases A, B, C, D, G y H. Y les da tres grados en cuanto a la resistencia que tienen a sulfatos (determinado por el contenido de C3A): ordinario (O) C3A>8%, con resistencia moderada a los sulfatos (MSR) C3A<8%, y de alta resistencia a los sulfatos (HSR) C3A<3%. A continuación, se detalla la descripción general de cada clase:

- Clase A. Este producto de tamaño de grano normal está diseñado para su uso cuando no se requieren propiedades especiales, normalmente se usan cementos portland de construcción estándar. Solo se usa en pozos menos profundos de 1830 metros.
- Clase B. Este producto es similar al anterior con la única diferencia que tiene una mayor resistencia a sulfatos, grados MSR y HSR. Solo se usa en pozos menos profundos de 1830 metros.
- Clase C. Este producto normalmente de tamaño fino y de rápido endurecimiento está diseñado para su uso cuando se requieren resistencia a todos los grados de sulfatos. Solo se usa en pozos menos profundos de 1830 metros.
- Clase D. Es un cemento retardado, sin más característica la adicción del retardante y que puede aplicarse hasta a 3000 metros de profundidad.
- Clase G y Clase H. Son los realmente conocidos como cementos de pozo, (OWC, oil well cement por sus siglas en inglés), son los más usados mundialmente en pozos, la única diferencia entre ellos es la relación agua/cemento, siendo de 0,44 para la clase G y 0,38 para el clase H debido al tamaño de grano. Para especificar el tamaño de grano se utiliza el valor "Blaine" que es cercano a 2800 cm²/g para la clase H y 3200 cm²/g para la clase G y da una referencia de la superficie activa frente a la masa del cemento, a reseñar que estos cementos son menos reactivos que las otras clases que se usan en superficie. En combinación con retardadores o aceleradores se puede usar en prácticamente todas las condiciones de pozos. Durante la producción no se le puede añadir nada más que sulfato de calcio o agua o ambas, y

solo está permitido añadir unos pocos aditivos químicos antes de realizar las pruebas, como los utilizados para la reducción de cromo (VI). Están disponibles en dos grados de resistencia a los sulfatos MSR y HSR.

	Cemento clase G
Grado medio de resistencia a sulfatos	
Oxido de magnesio (MgO), porcentaje máximo	6,0
Trióxido de sulfuro (SO ₃), porcentaje máximo	3,0
Perdida en ignición, porcentaje máximo	3,0
Residuo insoluble, porcentaje máximo	0,75
Silicato tricálcico (C ₃ S), porcentaje máximo	58
Aluminato tricálcico (C ₃ A), porcentaje máximo	8
Máximo contenido alcalínico, expresado como oxido de sodio (Na ₂ O) equivalente, porcentaje máximo	0,75
Grado alto de resistencia a sulfatos	
Oxido de magnesio (MgO), porcentaje máximo	6,0
Trióxido de sulfuro (SO ₃), porcentaje máximo	3,0
Perdida en ignición, porcentaje máximo	3,0
Residuo insoluble, porcentaje máximo	0,75
Silicato tricálcico (C ₃ S), porcentaje máximo	65
Aluminato tricálcico (C ₃ A), porcentaje máximo	3
Máximo contenido alcalínico, expresado como oxido de sodio (Na ₂ O) equivalente, porcentaje máximo	0,75

Tabla 3: Propiedades del cemento clase G

Para los cementos clase G la norma además de definir las cantidades máximas de componentes químicos que puede contener para sus distintos grados y que se especifican en la tabla, define una serie de pruebas a que debe ser sometido para alcanzar la certificación. Todas estas pruebas como define la norma han de pasarse sin la utilización de aditivos como los retardantes. A continuación, se detallan las pruebas a las que se somete

- **Tiempo de fraguado:** Para medirse se usa un consistómetro, que permite hacer el fraguado al mismo tiempo que se aplica presión y temperatura a la lechada, la norma requiere que el fraguado ocurra a temperatura de 52 grados Celsius y 356 bares y que el tiempo de fraguado sea entre hora y media y dos horas. El aparato mide el par de resistencia de unas aspas insertadas en la lechada y da un valor directamente proporcional a este par que se expresa en unidades Bearden de consistencia (Bc). Cuando la consistencia llega al valor de 100Bc se considera que el cemento ha fraguado. Es una de las características más importante que se mide

pues la información obtenida es el tiempo en el cual la lechada permanece bombeable en las condiciones del pozo. Aproximadamente 70Bc es la máxima consistencia considerada para que un cemento sea bombeado. En la Figura 6 se puede ver un fraguado real.

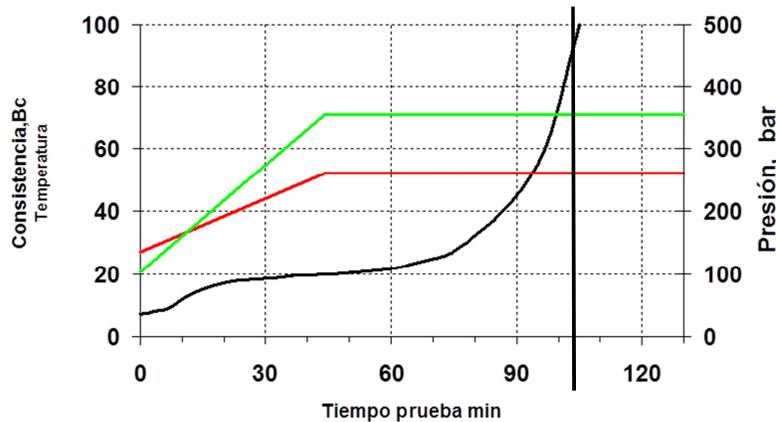


Figura 6: Evolución del fraguado de un cemento real, la línea verde representa la presión, la roja la temperatura y la negra la consistencia.

- Test de resistencia a la compresión a lo largo del tiempo, se realizan muestras con 8 horas y 24 horas de fraguado, a 38 y 60°C respectivamente y a presión atmosférica, se introduce la muestra fraguada en dichas condiciones en una prensa hidráulica y se le aplica 500psi para la muestra primera y 2000psi (137bars) para la segunda muestra.
- Decantación de agua, es una prueba que se realiza a temperatura y presión atmosférica, se utiliza para evaluar la estabilidad de la lechada, se acepta una pérdida de agua máxima de 5,9%

Con respecto a la resistencia a la temperatura los cementos de clase H se puede usar hasta 105°C. Para usarlos a más altas temperaturas, hasta 240°C, comúnmente se les añade silica fluor aunque también se les puede añadir silica fume, FBS, y otros para ser usados con actividad puzolánica.

A partir de este cemento portland de clase G en los pozos petrolíferos se le añaden una serie de aditivos para optimizar las propiedades del cemento, siendo los más comunes los retardadores orgánicos que evitan que el cemento fragüe demasiado rápido, los controladores de densidad que evitan la formación de fracturas, los dispersantes que aseguran que el cemento fluya y controladores de filtración para evitar que haya fugas hacia zona porosas o permeables, existen además otra serie de aditivos para adaptarse a las distintas características del pozo.

Visita a la planta de Dyckerhoff en Lengerich

Dyckerhoff, uno de los mayores productores mundiales de cementos para pozo tiene dos plantas de cementos en USA para el mercado local americano y produce el OWC clase H, como ya se comentó menos reactivo que el G, la mayor parte de la producción de cementos G, el más común de los OWC, se hace en Alemania para todo el mercado mundial. La planta de Dyckerhoff en el noreste de Alemania tiene una línea dedicada exclusivamente a la producción de este cemento. Tienen además cuatro silos para ser capaz de reaccionar ante cambios de propiedades de los cementos.

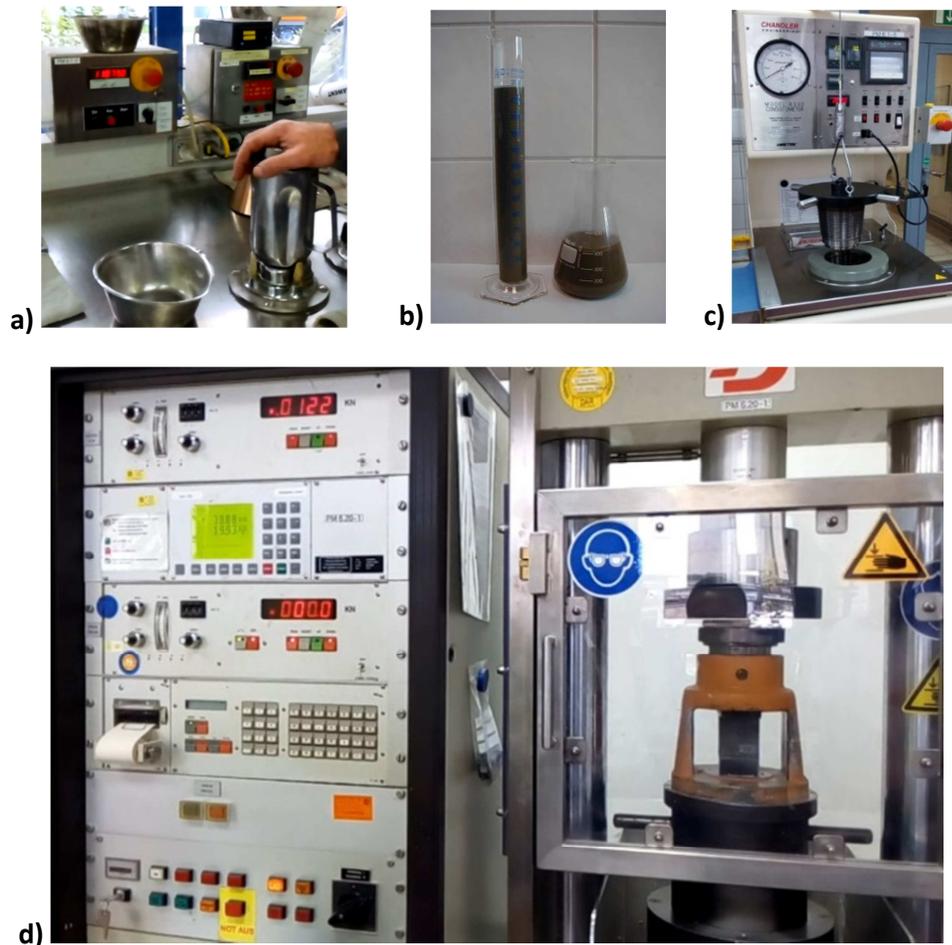


Figura 7: Instalaciones del laboratorio de la planta de Lengerich-Dyckerhoff. a) Equipo utilizado para hacer la mezcla cemento agua según la norma ISO 10426-1. b) Matrices utilizados para realizar las pruebas de decantación. c) Consistometro para realizar la prueba de fraguado a alta presión. d) Equipo para realizar el test de resistencia a la compresión.

El 30 de octubre de 2017 se visitó la planta de Lengerich-Dyckerhoff en el noreste de Alemania, y además de ver las instalaciones se observaron las distintas pruebas a que es sometido un cemento clase G para adecuarse a la norma API. En la Figura 7, se muestran una serie de fotos tomadas en el laboratorio de la planta.

La Figura 7, en su apartado a) se puede ver el aparato utilizado para hacer la mezcla cemento agua, que también ha de ser compatible con las instrucciones de la norma ISO 10426-1. La b) se observa los matraces utilizados para realizar las pruebas de decantación. La c) muestra el consistometro para realizar la prueba de fraguado a alta presión. La d) muestra la maquina utilizada para realizar la prueba de resistencia a la compresión.

Capítulo 2. Introducción a la técnica de difracción de polvo

La difracción de polvo

Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman. Cuando la radiación electromagnética alcanza un electrón cargado éste se convierte en fuente de radiación electromagnética.

Según la longitud de onda y de las relaciones de fase de esta radiación, nos podemos referir a procesos inelásticos, o elásticos dependiendo de que cambie, o no cambie, la longitud de onda, y de coherencia o incoherencia según que las relaciones de fase se mantengan en el tiempo y en el espacio, o no. Los intercambios de energía y momento que se producen pueden incluso dar lugar a la expulsión de un electrón fuera del átomo, seguido de la ocupación del nivel de este electrón por electrones de niveles superiores.

Todos estos tipos de interacciones dan lugar a diferentes procesos en el material como pueden ser: refracción, absorción, fluorescencia, dispersión Rayleigh, dispersión Compton, polarización, difracción, reflexión, ...

La difracción ocurre cuando una radiación electromagnética se encuentra con estructuras periódica y ordenada de electrones que producen interferencias elásticas (misma longitud de onda) y constructivas a ángulos específicos y por tanto coherentes.

La ley de Bragg propuesta por Lawrence Bragg en 1913 nos proporciona los ángulos a los cuales ocurren las interferencias constructivas en función de la longitud de onda y de la distancia entre los planos de la red cristalina del material, ver Figura 8.

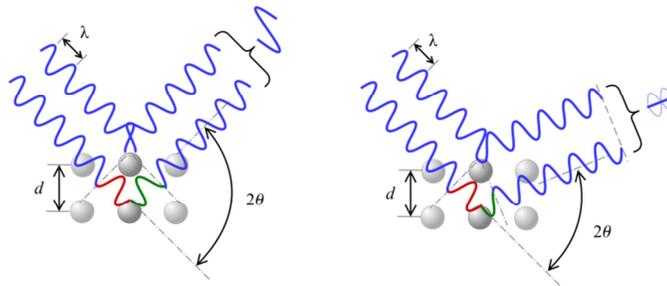


Figura 8: Ley de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Es importante señalar que, aunque se suelen utilizar los átomos como puntos de dispersión, la Ley de Bragg se aplica a los centros de dispersión que consisten en cualquier distribución periódica (de densidad electrónica para rayos-X y de núcleo para neutrones).

En otras palabras, la ley es válida si los átomos son reemplazados por moléculas o colecciones de moléculas, como coloides, polímeros, proteínas y partículas de virus.

En el método de polvo cristalino o de Debye-Scherrer el cristal a analizar es pulverizado o ya se encuentra pulverizado por su naturaleza de tal manera que forme un conjunto de microcristales en todas las posibles orientaciones de la red recíproca. Con esta geometría todas las reflexiones se pueden medir en un solo patrón de difracción, consistente en anillos, uno para cada reflexión.

Estos anillos son el corte en un plano (el plano donde se encuentra el detector) de los conos de Debye-Scherrer que se producen cuando un haz de rayos X monocromático difracta según la ley de Bragg con un ángulo fijo respecto al haz incidente. Al tener cristales uniformemente distribuidos en el espacio, el haz incidente se convierte en el eje del cono y el difractado en la generatriz, ver Figura 9.

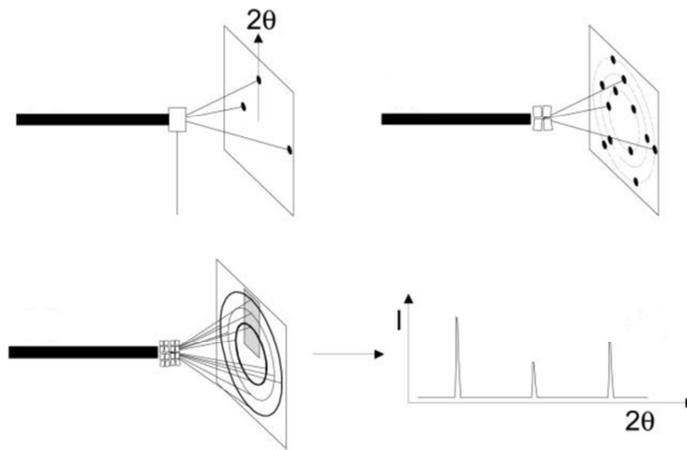


Figura 9: Arriba izquierda, difracción de rayos X de un monocristal, arriba derecha, difracción de varios monocristales, abajo izquierda difracción de monocristales orientados uniformemente en todas las direcciones, abajo derecha integración de los anillos de difracción.

El método de difracción de polvo es a veces la única opción cuando el material a estudiar no forma monocristales de un tamaño suficiente para producir difracción detectable y se ha convertido en una de las técnicas de difracción de rayos X más comunes de caracterización básica de todo tipo de material con estructura cristalina, desde 1921 cuando se empezaron a estudiar diferentes polimorfismos del hierro en función de la temperatura hasta en ocasiones como en 2012 cuando el primer robot de exploración marciana Curiosity embarcó un difractómetro de polvo de rayos X llamado CheMin para explorar la composición mineralógica del suelo de este planeta.

Históricamente la difracción de polvo se realizó con tubos de rayos X, haciendo escáneres con detectores puntuales o con neutrones y grupos de detectores puntuales, la verdadera revolución llegó con las fuentes sincrotrón que proporcionan rayos X de alta energía combinados con detectores bidimensionales. Esta combinación una gran resolución tanto temporal como angular abriendo la puerta a una gran número de aplicaciones en química, física, materiales y biología.

Importancia de la rotación de la muestra

Como hemos visto en el apartado anterior la difracción de polvo nos proporciona unos anillos de difracción sobre un detector bidimensional si incidimos con un haz de rayos X monocromático sobre una muestra de pequeños monocristales de tamaño micrométrico distribuidos uniformemente en todas las direcciones del espacio.

La posición del anillo, conocida la longitud de onda del haz incidente nos va a permitir conocer la distancia de los distintos planos cristalográficos y por tanto hacer un análisis cualitativo de la muestra que tenemos.

Pero en el caso de que tengamos distintas fases cristalinas en la muestra además la intensidad relativa de unos picos respecto a otros nos puede proporcionar información de la cantidad de cada una de las fases que tenemos, es decir un análisis cuantitativo.

En el caso particular del cemento, se entenderá que durante la reacción lo que se pretende estudiar es la evolución cualitativa y cuantitativa de las distintas fases cristalinas que se van formando, incluso estimar posibles fases amorfas haciendo un balance de masas. Por tanto, poder cuantificar la posición de los anillos como su intensidad relativa es crítico.

Pero ¿qué ocurre en la situación real de que los monocristales no estén distribuidos uniformemente en todas las direcciones espaciales?

Para poder tener estadísticamente una distribución uniforme de cristales distribuidos en todas las direcciones del espacio es necesario que tengamos suficientemente número de cristales en el volumen que se atraviesa con el haz y que estos no tengan direcciones de alineamiento privilegiado.

En algunas muestras por su naturaleza los cristales son grandes y por tanto dentro del volumen que atraviesa el haz de radiación no existen estadísticamente suficientes cristales para tenerlos orientados igualmente en todas las direcciones.

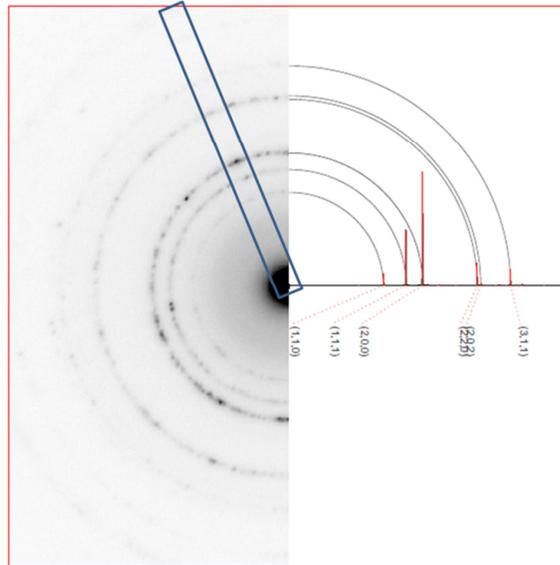


Figura 10: Ejemplo de muestra con granos grandes, la zona azul de integración nos da intensidades promedio falseadas de algunos picos. La integración en la parte superior derecha (líneas homogéneas) daría una integración del difractograma medido igual que el esperado de la muestra (lo que resultaría en un análisis de fases cristalinas libre de errores).

Un segundo problema es que generalmente el tamaño de haz y por tanto el volumen que atraviesa se intenta disminuir al máximo para tener una fuente de difracción lo más puntual posible y así no ensanchar por cuestiones geométricas los anillos de difracción. Haciendo este volumen más pequeño y dado un tamaño fijo de cristal la probabilidad de tener cristales uniformemente orientados igualmente se reduce.

En el caso de tener detectores 2D que recoja todo el anillo de difracción se puede integrar azimutalmente la imagen y por tanto obtener un patrón de difracción donde se promedie la intensidad de cada pico, pero esto no siempre es posible, gran parte de los difractómetros no disponen de un detector 2D que obviamente tiene limitaciones con respecto a la velocidad de adquisición respecto a detectores 1D o 0D y tampoco son tan accesibles económicamente. Además, anillos no continuos y homogéneos, sino con estructura de puntos interiores, son más difíciles de integrar de forma automática por los scripts definidos en las líneas de luz de los sincrotrones.

La forma de resolver todo esto es cambiar artificialmente la orientación de los cristales durante el tiempo de adquisición, por ejemplo, girando la muestra. Objetivo último de la celda aquí desarrollada.

Tratamiento de datos

El primer paso para el tratamiento de datos es obtener un patrón de difracción con las intensidades en función de ángulo de Bragg. Si las imágenes se han obtenido con un detector bidimensional es necesario integrarlas azimutalmente, para ello es además necesario tener el detector calibrado para saber con exactitud dónde está el centro del haz y dada una longitud de onda a que ángulo de Bragg equivale cada anillo, en el caso de un

detector 1D directamente los canales nos dan las intensidades y solo es necesario asignar mediante una calibración cada canal a un determinado rango de ángulos de Bragg.

A continuación, se produce una indexación que consiste en asignar a cada anillo de difracción un índice de Miller.

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas (y análisis mineralógico para mezclas de fases cristalinas), diseñado para analizar patrones de difracción. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, micro deformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra, aunque haya superposición de picos de difracción, etc. En nuestro caso nos interesa especialmente para hacer una cuantificación de las fases cristalinas durante las reacciones químicas que ocurren durante la hidratación del cemento en condiciones de alta presión y temperatura.

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos.

La metodología de Rietveld combinada con la difracción de rayos-X de polvo es una de las herramientas más poderosas para conocer y controlar la composición mineralógica de materiales tecnológicamente importantes, como los cementos, permite los análisis cuantitativos de fases de las materias primas y de clinker y cementos Portland. La metodología de Rietveld aporta, además de la composición mineralógica, información acerca de la cristalinidad de los componentes.

Celdas para difracción de polvo

Las celdas para realizar experimentos con la técnica de difracción de polvo existen en múltiples variantes, su objetivo es conseguir observar la evolución y el comportamiento de una muestra en función de uno o más estímulos externos. El uso de esta técnica puede dividirse en dos campos: investigación académica y aplicaciones industriales. En la investigación académica, el objetivo es generalmente entender las propiedades del material estudiado y luego usar este entendimiento para mejorar el diseño de los materiales, productos farmacéuticos, condiciones de reacción, etc. En la industrial, típicamente se quiere saber cuándo una fase particular, una mezcla de fases o un polimorfismo aparecen en un cierto momento en el proceso de producción. Las celdas para aplicaciones industriales pueden no ser adecuadas para investigación académica y viceversa. Dada la gran variedad de aplicaciones, es imposible tener un diseño de celda genérica. A continuación, se mostrará algunas de las celdas que existen para ser usadas con fuentes de rayos X, ya sean en laboratorio o con radiación sincrotrón, y aplicadas a distintos casos de estudio.

Los experimentos de difracción de polvo se pueden realizar en transmisión o reflexión. Las señales de difracción se pueden recoger en dispersión angular o dispersión en energía con rayos X paralelos o focalizados. Se han desarrollado celdas para todas las

posibles variables mencionadas anteriormente. Cada montaje tiene sus propios condicionantes en cuanto a tiempos, resolución cristalográfica, y limitaciones intrínsecas a la calidad de los datos. En las últimas dos décadas, se han realizado grandes progresos en la instrumentación para experimentos de difracción. Un buen ejemplo es el desarrollo de detectores de rayos X donde como consecuencia directa del uso de detectores lineales o de área con unas resoluciones temporales del orden de segundos o menores. Estos y otros muchos desarrollos como las intensas fuentes de rayos X de laboratorio han definido las maneras para llevar a cabo experimento *in situ*. Los experimentos con dispersión en energía han perdido sus ventajas con respecto a las geometrías de dispersión angular y de forma análoga la geometría de reflexión y las celdas planas han perdido igualmente popularidad frente a los experimentos en transmisión.

Entre las celdas para dispersión angular y para trabajar en transmisión las más populares sean quizá las celdas capilares, por su simplicidad, por ser extremadamente eficientes y porque se pueden acomodar a un gran número de aplicaciones diferentes. Los materiales más usados para el capilar que contiene la muestra son poliimida, vidrio, cuarzo o zafiro mono cristalino, o acero o titanio dependiendo de la transmisión de rayos X necesaria, las condiciones de contorno, ya sea presión, temperatura o diferentes tipos de atmosferas y la muestra a observar.

El desarrollo de este tipo de celdas se debe principalmente a los estudios de catálisis, pero también han sido frecuentemente usados para otros campos como reacciones de intercalación *in situ*, intercambio iónico, absorción de gas, cementos, hidratación y deshidratación, transiciones inducidas por luz, procesos de cristalización y polimorfismos.

Existen celdas de este tipo que admiten líquidos o gases, ya sean estáticos o fluyendo, que admiten rangos de temperatura desde 80K hasta más de 1000K ya sea con sopladores de aire caliente, resistencias o sopladores criogénicos. También existen celdas que admiten rangos amplios de presión, que van desde las celdas con gases estáticos que pueden llegar hasta los 300 bares y las que tiene flujos hasta los 20 bares (van Beek & Pattison, 2018). Hay que decir que existen un estudio reciente de Hansen y otros, 2015 que contiene información en las presiones que pueden soportar distintos capilares, de distintos tamaños y materiales.

Las primeras celdas de este tipo fueron usadas por Clause (1991) y que has sido adaptadas numerosas veces (Brunelli & Fitch, 2003) (Chupas y otros, 2008) (Jensen y otros, 2010) (Madsen y otros, 2005) (Norby y otros, 1998, 2000) (Palancher y otros, 2005). Existen celdas que se han utilizado juntamente con sistemas de manipulación del gas (Eu y otros, 2009; Hill, 2013; Krogh Andersen y otros, 1998; Llewellyn y otros, 2009) con capilares de gran diámetro hasta 6 milímetros (Andrieux y otros, 2014), con solventes supercríticos hasta 400 bares. Otras celdas comerciales y del laboratorio como Moury y otros (2015) para experimentos de hidrogenación a alta presión está sirviendo de bases para futuros estudios.

En cuanto a los campos de aplicación existen celdas que permite el estudio de reacciones complejas entre solidos e hidrogeno a alta presión (Pitt, y otros ,2011; Møller, y

otros, 2014), dióxido de carbono (Capobianco, y otros, 2014; Jensen, y otros, 2014), amoníaco (Sedlmaier, y otros, 2013), diborano (Remhof, y otros, 2014), líquidos (Madsen, y otros, 2005), fluidos supercríticos (Schaefer, y otros, 2012) etc. todos bajo condiciones dinámicas. Las celdas para reacciones de gases y sólidos llevan muchos años desarrollándose para permitir la investigación, por ejemplo en reacciones de catálisis por medio de rayos X con un flujo de gas que circula a través de una muestra de polvo (Clausen, 1991; Dinnebier & Billinge, 2008; Tonus, y otros, 2009), o la primera celda para la investigación de la liberación de hidrogeno que se ha comprobado que funciona como herramienta para difracción de rayos X de radiación sincrotrón *in situ* (SR-PXD) (Jensen, y otros, 2010).

En cuanto a las técnicas existen celdas utilizadas también en experimentos de dispersión de rayos X de bajo ángulo a alta presión, pues son vitales para entender una serie de procesos biológicos (Hakansson, y otros, 2014) y físicos (Brand, y otros, 2013).

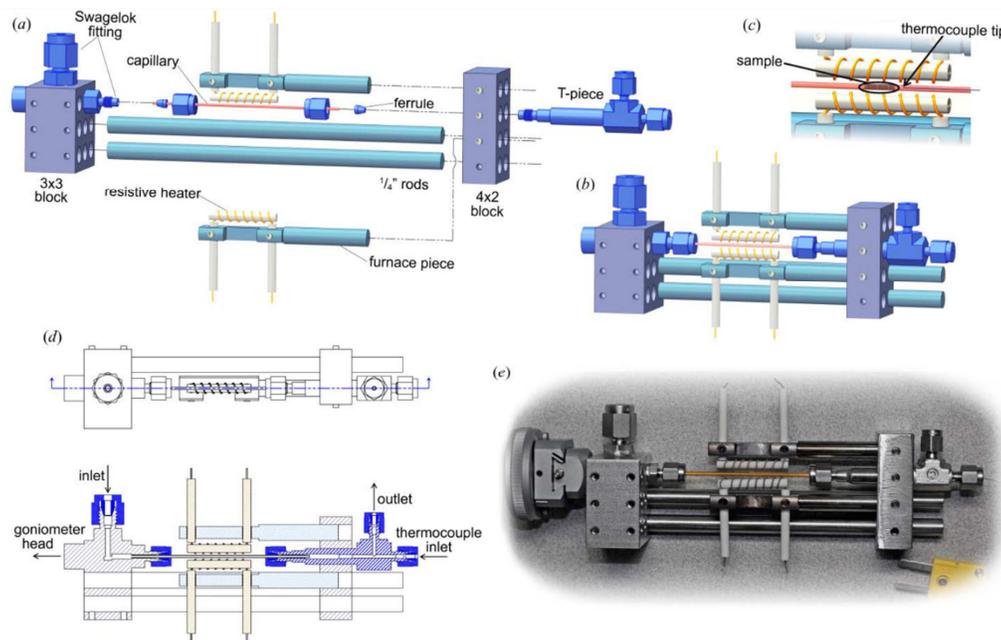


Figura 11: Celda de atmosfera y temperatura controlada para difracción de rayos X (Chupas, y otros, 2008)

Vamos a destacar de manera especial la celda desarrollada por Chupas y otros, (2001, 2008) por su sencillez y versatilidad y que ha sido en muchos aspectos fuente de inspiración para la que en este proyecto de Tesis se presenta, esta además permite ser montada en un difractor mediante el adaptador de la compañía Huber lo que permite utilizar la rotación de este tipo de difractómetros, pero no permite rotaciones completas conectado ni aumentar la presión. Se puede ver en la Figura 11 varios esquemas de la susodicha celda.

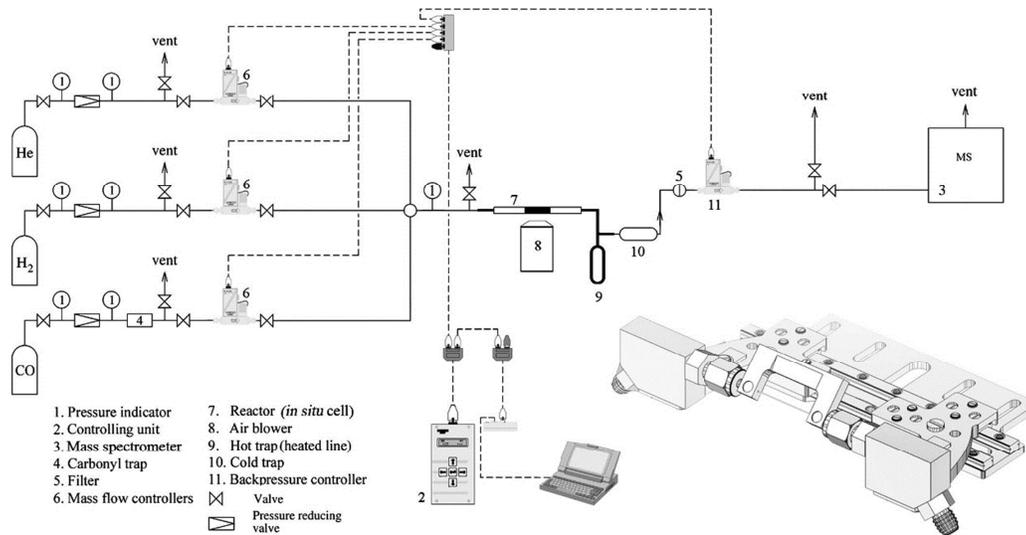


Figura 12: Celda para difracción de polvo *in situ* con flujo continuo de gas y sistema de alivio de tensiones (Tsakoumis y otros, 2012)

Uno de los asuntos más críticos en este tipo de celda de capilar es como conseguir una conexión estanca entre el capilar y la parte metálica o de PEEK de la línea de suministro de gas/liquido. Para capilares frágiles hay básicamente dos estrategias: pegar el capilar con un epoxi de alta temperatura, o el uso de férulas. Aun así es especialmente crítico el momento del apriete de las férulas, en algunas ocasiones, en capilares muy frágiles y cuando la temperatura de la muestra lo permite se suele pegar una pieza a los dos extremos del capilar de forma que sea esta la que absorba las tensiones del apretado de las férulas, en la Figura 12 (Tsakoumis y otros, 2012) se puede ver una celda de este tipo utilizada para un experimento de catálisis con un controlador de flujo másico de gases.

En cuanto a las celdas de alta presión, existen una gran cantidad de tipos de celdas para investigación de reacciones químicas *in situ* mediante la técnica de difracción de polvo, pero hasta el momento no existía ninguna capaz de rotar y alcanzar altas presiones con las conexiones acopladas (van Beek & Pattison, y otros, 2018) (Hansen, y otros, 2015), en el siguiente apartado se mostrará una de estas celdas, además especialmente diseñada para estudiar la hidratación de cementos.

Celdas de alta presión para el estudio de cementos de pozo difracción de polvo

Como se comentaba en el apartado anterior existe una celda producida exclusivamente para medir cementos de pozo que se puede ver en la Figura 13, esta celda presentada por Jupe & Wilkinson en el 2006 permite subir a 500 bares y 200 grados Celsius pero no rotar.

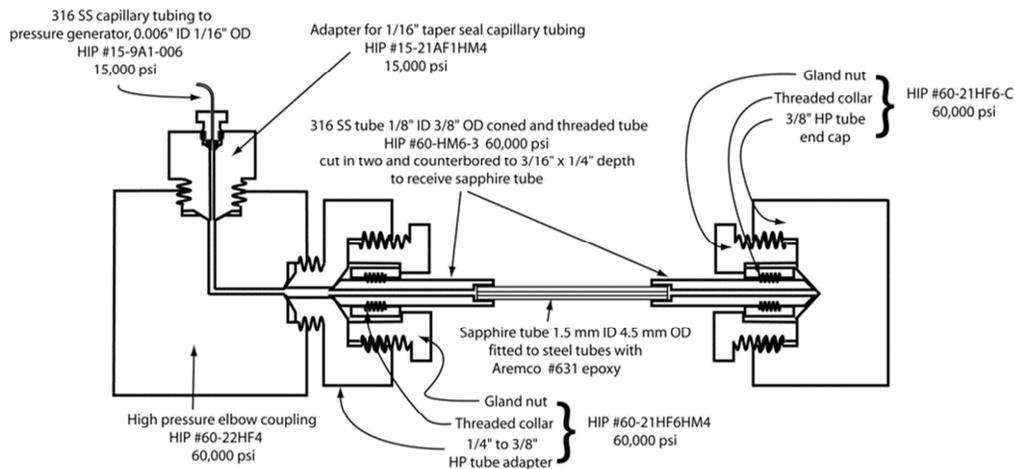


Figura 13: Celda para difracción de polvo hasta 500 bares y 200° (Jupe & Wilkinson, 2006)

Consiste en un capilar de zafiro o acero en el que se le aplica presión mediante un aceite mineral de manera muy similar a lo que se verá posteriormente en nuestro diseño. Permite también el calentamiento con un bloque de aluminio que cubre el capilar y se calienta mediante dos cartuchos calentadores. El generador de presión está basado en un tornillo hidráulico de HIP, el capilar está unido con férulas a dos bloques firmemente unidos a la base. El sistema puede llegar a 500 bares siendo el factor limitante el capilar de zafiro.

En la misma publicación se presenta un estudio realizado en la línea 5BMD del sincrotrón APS en Illinois, USA con una energía de haz de 40keV y un tamaño de 500 micras x 500 micras, haciendo exposiciones de 180 segundos en un detector bidimensional Mar345.

En la Figura 14 se muestra los resultados de un cemento clase G a 500 bares y 180 grados Celsius medidos con dicha celda, estos resultados nos dan una información cualitativa de la reacción, se puede ver la aparición de la Jafeita, un silicato de calcio hidratado de fórmula química $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$ y que solo se obtiene en hidrataciones de cemento a altas presiones (Meller, y otros, 2007; Palou, y otros, 2014; Kuzielová, y otros,

2017), también la aparición de hidróxidos de calcio y la fase α de un silicato de calcio hidratado (CSH) $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

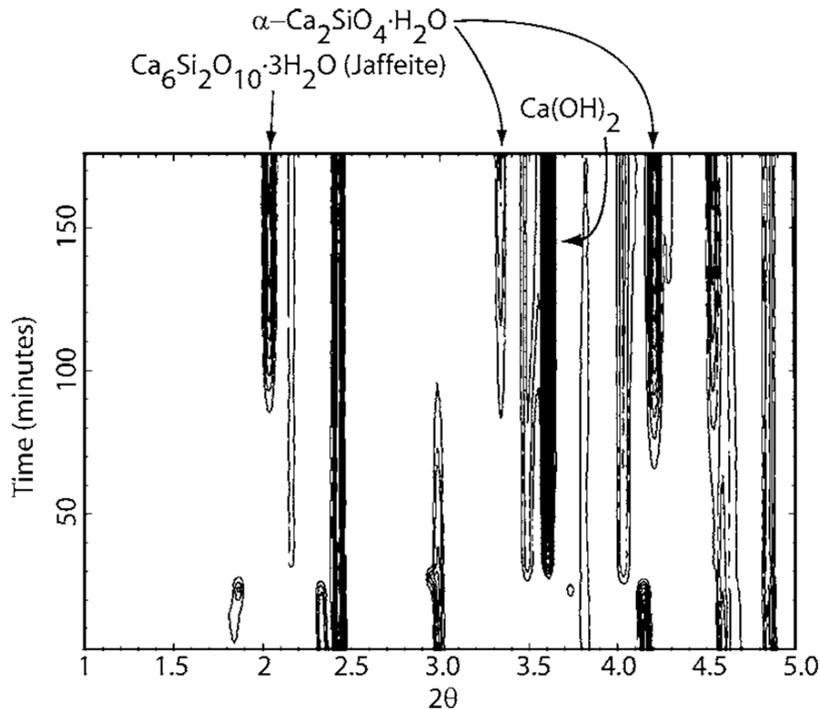


Figura 14: Resultados de la hidratación de un cemento de clase G medido con la celda para difracción de polvo hasta 500 bares y 200° (Jupe & Wilkinson, 2006)

En la misma publicación también evalúan la posibilidad de utilizar capilares de acero en lugar de zafiro, para ello se requiere rayos X de más energía y se realiza el experimento en la línea 11-IDB en el mismo sincrotrón con una energía de 91keV, la comparativa con el zafiro resulta en una ratio señal ruido mucho más pobre.

Existen varias publicaciones adicionales que hacen uso de esta celda (Jupe, Wilkinson, Luke, & Funkhouser, 2008) (Jupe, Wilkinson, & Funkhouser, 2012), en 2008 se estudia la hidratación de un cemento de clase H en presencia de sílica a alta presión y temperatura y en 2012 se estudió utilizando la celda la hidratación del silicato tricálcico a diferentes presiones y temperaturas utilizando aditivos retardadores.

Ambos estudios cualitativos debido a la imposibilidad de rotar de esta celda y por tanto NO tener granos estadísticamente orientados en todas las direcciones del espacio.

Capítulo 3. Objetivos.

Como se ha visto en la introducción para utilizar la técnica de difracción de polvo con radiación sincrotrón para el estudio y análisis de materiales en la mayoría de los casos es fundamental tener un método que permita conseguir una orientación equitativa de los microcristales en todas las direcciones del espacio, el método más habitual e implementado en todas las estaciones de difracción de polvo en sincrotrones es la rotación de la muestra.

El caso de los estudios de los cementos es uno de estos casos donde por requerirse hacer análisis cuantitativos y tener cristales relativamente grandes y por tanto no orientados en todas las posibles direcciones del espacio en el volumen de muestreo esta rotación es obligada para poder realizar un análisis adecuado. Además, la presencia de fases minoritarias hace que el papel de la rotación sea todavía más importante.

Actualmente existen métodos de rotación para muestras de polvo a presiones atmosféricas, como se ha visto, y también celdas de alta presión para estudiar materiales bajo estas condiciones, incluso para el caso de los cementos, pero hasta el momento no existía ninguna celda capaz de rotar de forma continua y alcanzar altas presiones con las conexiones acopladas (Hansen, y otros, 2015) (van Beek & Pattison, y otros, 2018).

Por lo tanto, el objetivo de esta tesis es diseñar y fabricar una celda que consiga rotar una muestra de polvo a alta presión (200 bares) con las conexiones acopladas y que cumpla con todos los condicionantes que obliga la técnica de difracción de polvo con radiación sincrotrón, que son que la radiación sea capaz de llegar a la muestra sin ser absorbida por el material contenedor y difractar sin que el contenedor añada señales de difracción que impidan analizar las de la muestra, también ha de ser sencillo introducir la muestra para limitar el tiempo que esta está a presión atmosférica y poder estudiar las primeras fases de las reacciones, y finalmente que permita su calentamiento.

La utilidad de esta celda se demostrará con un estudio cuantitativo de la evolución de fases en la hidratación de cemento hasta ahora de muy difícil gestión con detectores bidimensionales e imposible con los detectores de alta resolución temporal 1D 0D para el estudio de reacciones rápidas.

Capítulo 4. Diseño y construcción de la celda.

Destacamos que la parte fundamental de este capítulo ha sido aceptado para su publicación con referencia

- Fraga, E.; Yáñez, A.; Zea-García, J.; De la Torre, A.G.; Cuesta, A.; Valcárcel, R.; Farré-París, F.; Malfois, M.; Aranda, M.A.G. **“High pressure and temperature spinning capillary cell for in-situ synchrotron X-ray powder diffraction”** *Journal of Synchrotron Radiation*, 2019, 26, (en prensa). <https://doi.org/10.1107/S1600577519005150>

Que se reproduce en el anexo II.

Descripción general

Se presentará ahora el diseño de una celda que sea capaz de producir unas condiciones de presión y temperatura de 200 bares y 200°C respectivamente para utilizar en cualquier experimento de difracción de rayos-X ya sea con sólidos, gases o líquidos. Que permita la rápida inyección de la muestra con el objeto de poder medir las primeras etapas de las reacciones *in situ*. Y que permita como gran novedad hacer rotaciones para mejorar la calidad de los datos, Esta celda debe tener un portamuestras que sea casi transparente a los rayos X y de un material suficientemente duro para soportar la alta presión.

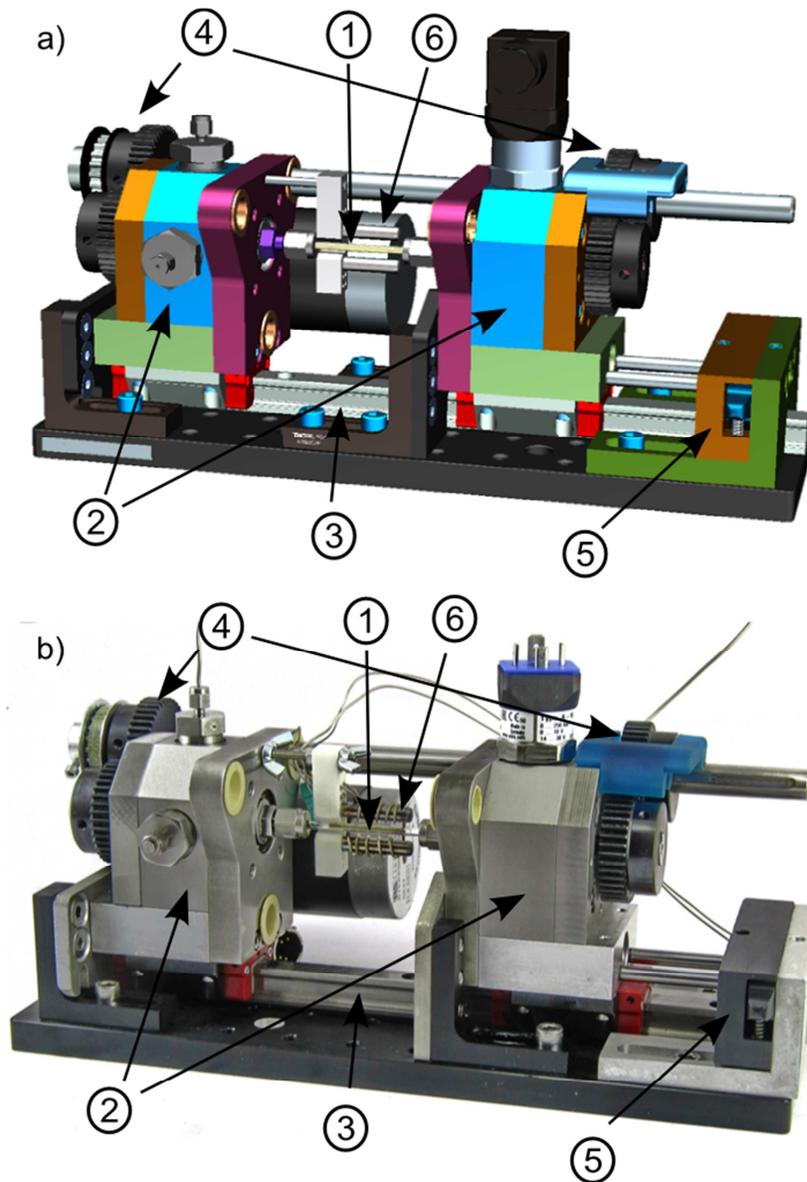


Figura 15: Descripción general de la celda, 1) capilar porta muestras, 2) Bloque de inyección y transmisión rotativa, 3) Sistema de translación, 4) Sistema de transmisión, 5) Sistema de cierre automático, 6) Sistema de calentamiento

A continuación, enumeramos los componentes que compondrán la celda propuesta que se pueden visualizar en la Figura 15, y en los apartados siguientes se discutirá con profundidad el motivo de la elección y su funcionamiento detallado:

1. Un capilar de alta resistencia a la presión, donde se carga la muestra.
2. Un par de conjuntos laterales anti-simétricos donde se encuentra el sistema de rotación y el intercambio de presión entre la parte estática y el capilar rotante, estos conjuntos que llamaremos bloque de inyección y acople rotativo además poseen entradas para poder instalar sondas para medir la presión.
3. Estos dos bloques están montados en un sistema de guías lineales que tienen dos funciones, por un lado permiten desplazar uno de los bloques de inyección y acople rotativo para poder cargar la muestra mientras el otro permanece estático, el bloque que se desplaza debe retornar siempre a la misma posición en configuración cerrado que asegure que la distancia entre los bloques es igual a la longitud del capilar elegido y por tanto garantizar un buen cierre del capilar con la férula que se encuentra en cada uno de los dos bloques, y la segunda función es permitir mover el bloque estático para adecuar la carrera del bloque de carga de muestra al tamaño de capilar en caso que se decide utilizar un tamaño distinto.
4. El sistema de transmisión que es el encargado de transmitir la potencia de forma sincronizada a los dos bloques de inyección y acople rotativo
5. Un sistema de cierre automático para asegurar que cuando el bloque de inyección y acople rotativo deslizante está en la posición de sistema cerrado, después de haber cargado la muestra, evita su retroceso por las fuerzas debidas a la presión en la celda, es un sistema de confort para poder cambiar las muestras de forma rápida y al mismo tiempo de seguridad pues el cerrado de la celda no depende de ninguna acción manual.
6. También cuenta la celda con un sistema de calentamiento para llegar a la temperatura consigna en la muestra.

El soporte de la muestra

El soporte o contenedor de la muestra ha de cumplir una serie de funciones principales: la primera es contener la muestra bajo las condiciones de la medida, la segunda es permitir que los rayos X lleguen a la muestra y los haces difractados lleguen al detector con la menor impacto posible y una tercera e importante es que el volumen de muestra ha de ser el adecuado, volúmenes muy pequeños podrían conllevar que no hubiera suficientes cristales para considerarlo polvo, y un volumen muy grande produciría picos demasiado anchos y poco precisos pues geoméricamente nos alejaríamos de una fuente puntual para tener un volumen fuente de difracción muy grande. Un compromiso entre estas tres condiciones es el que definirá el portamuestras a utilizar.

En cuanto a la geometría se ha optado por un tubo capilar, al haber una rotación para evitar los cambios de geometría se requiere una simetría cilíndrica, además una simetría cilíndrica será la óptima después de una esfera para minimizar la tensión sobre las

paredes cuando el capilar este sometido a presión en comparación a cualquier otra geometría de igual volumen. Además, los capilares son fáciles de rellenar, asequibles económicamente y es el método tradicional de porta muestras en los difractómetros de polvo.

Para evaluar la segunda condición el coeficiente de atenuación de masa es un coeficiente que se suele usar en multitud de ramas de la física de rayos X como radiología, radiografía, difracción, etc., éste nos caracteriza para un determinado volumen de un material dada y una longitud de onda de rayos X que porcentaje de rayos X pueden penetrarlo. Así si un haz monocromático de fotones de intensidad I_0 incide perpendicularmente sobre un material de espesor x la intensidad transmitida I dependerá del tipo de material, caracterizado con un coeficiente de atenuación línea μ , de su espesor x y de la energía de los fotones incidentes.

Esta atenuación viene determinada por la expresión:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

El coeficiente de atenuación lineal (μ) describe la fracción de un haz de rayos X o rayos gamma que se absorbe o dispersa por unidad de grosor del material. Básicamente, este valor tiene en cuenta el número de átomos en un volumen de material de cm cúbico y la probabilidad de que un fotón se disperse o absorba desde el núcleo o un electrón de uno de estos átomos.

En nuestro caso usaremos esta fórmula para calcular la intensidad de la energía transmitida a través de un material conociendo la intensidad de rayos X incidente, el material y el espesor del material.

Los coeficientes de atenuación lineal a veces se pueden encontrar en la literatura. Sin embargo, a menudo es más fácil ubicar los datos de atenuación en términos del coeficiente de atenuación de masa. Las tablas y gráficos de los coeficientes de atenuación de masa para todos los elementos $Z = 1$ a 92, y para compuestos y mezclas de interés radiológico están disponibles en el sitio web del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST Gaithersburg, Maryland 20899, USA). Las tablas en el sitio web del NIST cubren las energías de los fotones (rayos X, rayos gamma, bremsstrahlung) desde 1 keV hasta 20 MeV. Un coeficiente de atenuación de masa se puede convertir fácilmente en un coeficiente de atenuación lineal como se explica a continuación.

Existe una calculadora online que tiene en cuenta todos estos factores ofrece el factor de absorción en función de la longitud de onda de los rayos X, la formula química del material, el espesor del capilar y la densidad.

http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html

A continuación, en la Figura 16 se muestra los valores obtenidos para materiales típicos de tubos capilares utilizados en difracción de polvo o para contener muestras a presión.

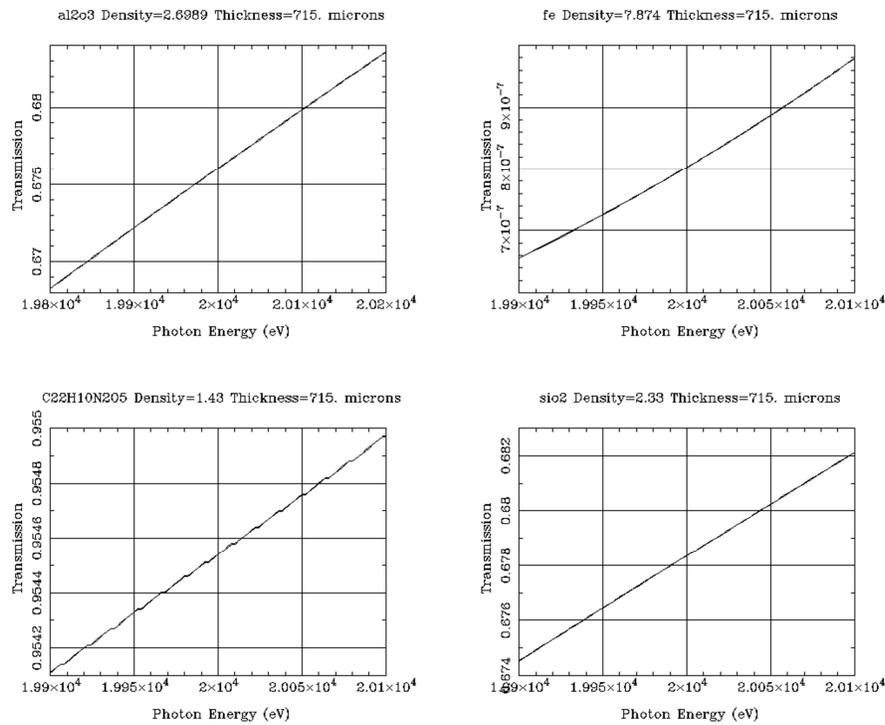


Figura 16: Factores de absorción para óxido de aluminio / zafiro (panel superior izquierdo) hierro (panel superior derecho) poliimida (panel inferior izquierdo) óxido de silicio / cuarzo (panel inferior derecho)

Material	Diámetros interior / exterior (mm)	Presión máxima (bar)	Transmisión a 12.5 KeV
Zafiro	1.75 / 3.18	799	0.23
Cuarzo	1 / 3	240	0.43
Acero A316	0.8 / 1.6	1716	1.8E-31

Tabla 4: Características físicas de tubos capilares (Hansen, y otros, 2015)

Finalmente se ha optado por utilizar capilares de zafiro, los capilares de zafiro se cristalizan partiendo de polvo de alúmina Al2O3, el proceso consiste en hacer fundir el material, que ocurre a 2050°C y a posteriori se hace una solidificación controlada mediante en el método “near net shape”, el capilar es un monocristal crecido longitudinalmente en el eje c (0 0 0 1) quedando los ejes a ($2 \overline{1} \overline{1} 0$) y m ($1 \overline{1} 0 0$) en el plano radial, en la Figura 17 se observan la difracción del capilar con rayos X así como dos representaciones esquemáticas de los planos cristalográficos del zafiro.

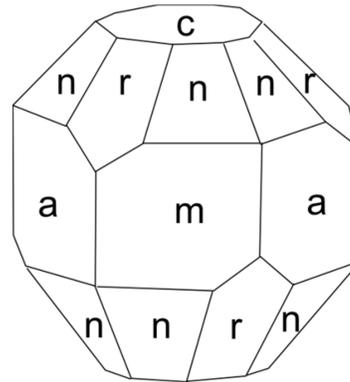
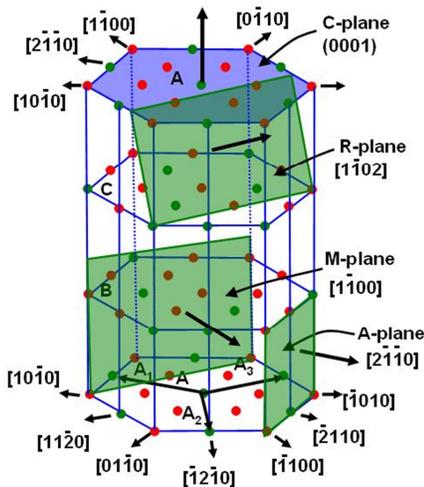
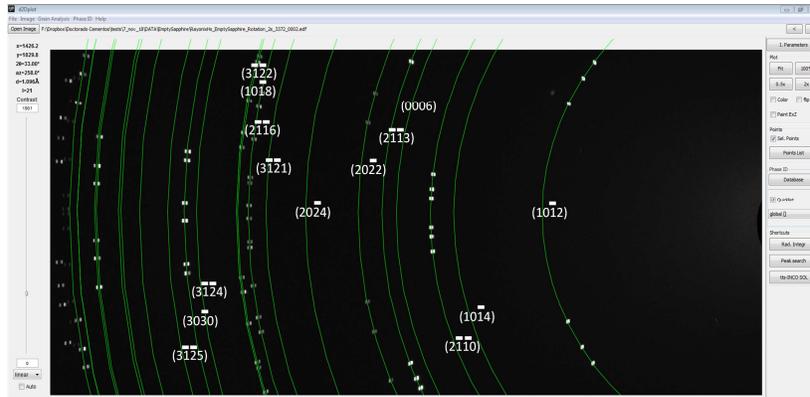


Figura 17: Cristalización del Zafiro

Cuando se aplica un par de torsión, típicamente en el caso de aplicar un par desde uno de los extremos para provocar una rotación, esto implica que aparezcan tensiones en los planos r y n.

Estos son de los planos más propensos a crear grietas bajo tensión, a temperatura ambiente pueden soportar tensiones pero a elevadas temperaturas su capacidad cae drásticamente por lo que el fabricante recomienda no utilizar pares para aplicar rotación a temperaturas mayores de 500°C, y evidentemente las tensiones creadas por la presión interior acrecentaran estas tensiones por lo que en esta celda se ha decidido reducir al máximo el par de rotación, mediante la aplicación simultanea de pares sincronizados a ambos lados del capilar teniendo así como única resistencia capaz de crear pares de torsión la inercia que se despreciará por dos factores:

- Porque la masa del capilar es muy pequeña y por tanto despreciable
- Porque se utilizarán aceleraciones largas de más de 10 segundos para alcanzar rotaciones de 1rps, lo que hará que el par necesario para la aceleración sean muy pequeños.

El sistema para hacer la unión entre el capilar, que puede ser frágil, y el eje de rotación en el que se soporta tiene que conseguir un sellado de alta presión, tiene que ser fácil de montar y desmontar para poder cambiar las muestras y ha de ser no permeable.

Se ha decidido optar por un sistema de férulas. A continuación, se discutirá esta elección por ser una componente muy importante dentro de la celda y dentro de todos los tipos de férula cual se adecuará mejor a cada uno de los posibles materiales del capilar porta-muestras.

Las férulas son unas juntas desechables, fáciles de montar y desmontar, característica esta última básica para poder hacer cambios de muestras y reutilizar la celda de forma ágil.

La elección de la férula es importante pues una férula no adecuada puede causar innumerables problemas que van desde la rotura del capilar al cerrar la junta hasta una fuga indeseada de muestra o del medio presurizante.

En nuestro caso además es necesario que estas juntas no sean permeables a gases altamente difusivos como el Helio y el hidrogeno pues uno de los propósitos de la celda podría ser utilizarla en reacciones catalíticas donde estos gases son comunes.

Atendiendo a la composición de las férulas se pueden dividir en dos grupos principales:

1. Férulas metálicas: Estas férulas se pueden a su vez agrupar en base a su diseño en dos grupos, las férulas de una y de dos piezas, Swagelok es el principal productor de férulas de dos piezas. También existen en distintos metales, principalmente acero inoxidable y latón, siendo el acero inoxidable, aunque más caro más inerte a la mayoría de las muestras. Este tipo de férulas por su calidad, resistencia a temperatura y agentes químicos y buenos sellados es la preferida en la mayoría de las aplicaciones, y solo tiene un inconveniente en nuestro caso. Y es que por la forma en que realiza el sellado y que se puede ver en la Figura 18, el elemento dos de la férula muerde sobre el tubo haciendo una fuerza anular de muy poca superficie que deforma el tubo, siendo la férula un metal duro existe el riesgo de rotura en materiales frágiles como el cristal, vidrio, siendo su uso únicamente recomendable cuando el tubo sea de materiales metálicos, por lo que su uso se podría hacer si el capilar porta muestras fuese acero o titanio.



Figura 18: Sistema de férulas bicono

2. Férulas de grafito o Vespel® (poliimida). Este tipo de férulas generalmente son intercambiable y se puede utilizar con las tuercas de apretado de las férulas metálicas y tiene una serie de ventajas respecto a las metálicas que a continuación enumeramos. i) Son capaces de sellar en capilares o tubería con imperfecciones utilizando un par de apriete bajo y por tanto una baja presión. ii) tienen la ventaja de que se pueden utilizar con cualquier tipo de material incluidos vidrios y fused silica. iii) Y además a partir de una medida estándar que se acople a las tuercas estándar se puede agujerear a la medida del diámetro de capilar, permitiendo fácilmente cambiar el tamaño de capilar. Como desventajas de este tipo de férulas se ha de destacar que el rango de temperaturas que soportan es menor, aunque se comportan bien a 200 °C que es el límite de la celda propuesta, también hay que destacar que pueden ser más permeables a infiltraciones de aire y más reactivas con las muestras

Un sistema adicional que se puede comentar dentro de este apartado es aislamiento entre la muestra y el medio transmisor de presión, en nuestro caso un aceite mineral blanco ligero de tipo Kaydol de Sigma-Aldrich. Dos principales motivos existen para aislar la muestra, el primero es tenerla confinada en el lugar donde se va a incidir con los rayos X y no emigre a otros lugares de la celda y segundo evitar que el medio transmisor de presión pueda reaccionar con la muestra falseando la reacción que se desea medir. Se diseñaron unas juntas fabricadas con PTFE por tener uno de los menores coeficientes de fricción de todos los sólidos conocidos y por tanto ser capaz de deslizarse por el interior del capilar sin crear ninguna resistencia a la aplicación de presión a la muestra y por la resistencia química extrema que tiene este material y por tanto su escasa reactividad con la reacción química a medir.



Figura 19: Sección del capilar donde se observan las juntas de PTFE para aislar la muestra

El diseño de estas juntas debería permitir insertarlas fácilmente dentro del capilar una vez la muestra cargada por lo que se diseñaron con un chaflán grande en su parte frontal que permitiese esto, se fabricaron inicialmente con un diámetro exterior de 1,75 milímetros con un rango de tolerancia entre los 1,75 y 1,85 milímetros, esta primera partida de fabricación resultó entrar difícilmente en el capilar y solo empezaba a deslizarse dentro del cuándo se aplicaba una cierta fuerza por la interferencia que tenía con el diámetro interior del capilar de zafiro por lo que se decidió fabricarlas de nuevo, esta vez con un rango de tolerancia entre los 1,70 y 1,80 milímetros. La parte trasera de estas juntas contienen un agujero ciego con la intención que sea una parte activa de la junta, esto quiere decir que al aplicar presión y debido a la gran elasticidad del PTFE las estrechas paredes que quedan

entre este agujero y el diámetro exterior de la junta se deformen hacia afuera aumentando la capacidad de sellado y como ventaja adicional permite la sujeción de la pieza para introducir las mediante un útil dentro del capilar. En la Figura 19 se muestra una sección donde se pueden observar las juntas insertadas dentro del capilar.

El bloque de inyección y acople rotativo

El bloque de inyección y acople rotativo es uno de los sistemas más importantes de la celda pues es el que asegura la colinealidad entre los dos apoyos del capilar, por ello tiene una serie de tolerancias geométricas muy restrictivas, tanto entre sus piezas internas como entre las conexiones con el sistema de transmisión y translación. Además, es el que asegura una estanqueidad en la transmisión del medio presurizante de la zona estática a la dinámica rotativa. Por la necesidad de que el sistema sea compacto se optimiza en este bloque el tamaño de las piezas teniendo en cuenta la fuerza de la presión, para comprobar este punto se han realizado análisis de elementos finitos que se presentaran más adelante.

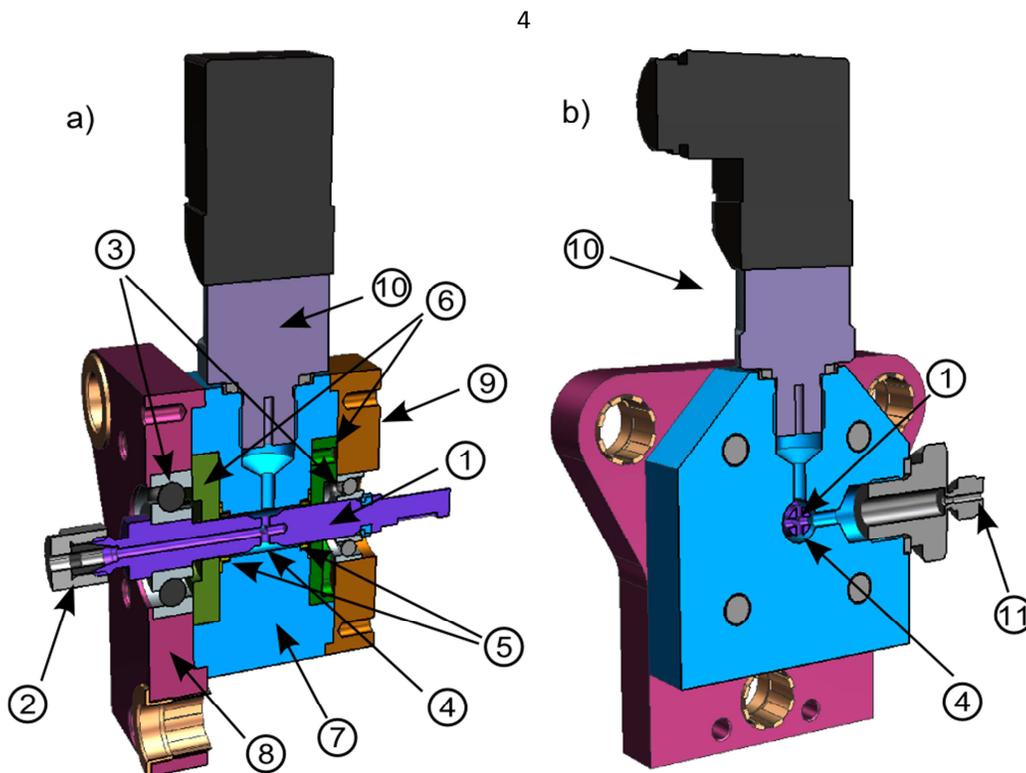


Figura 20: Diseño y despiece del bloque de inyección y acople rotativo: 1) eje de rotación, 2) Sistema de acoplamiento al capilar mediante férulas 3) Sistema de rodamientos 4) Cámara anular de intercambio dinámica 5) Juntas de estanqueidad del eje 6) Anillos de apoyo del lado muestra y lado transmisión 7) Cuerpo del bloque de inyección y acople rotativo 8) Cerramiento y apoyo del rodamiento lado muestra 9) Cerramiento y apoyo del rodamiento lado transmisión 10) Transductor para la medida de presión 11) entrada del medio presurizante

Dentro del bloque de inyección y acople rotativo que se muestra en la Figura 20 nos encontramos con la pieza central que es un **eje de rotación** que transmite el movimiento desde el sistema de tracción hasta el capilar porta muestras, es el que asegura la

concentricidad de los soportes laterales del capilar y transmite el medio presurizante desde la parte estática hasta la muestra.

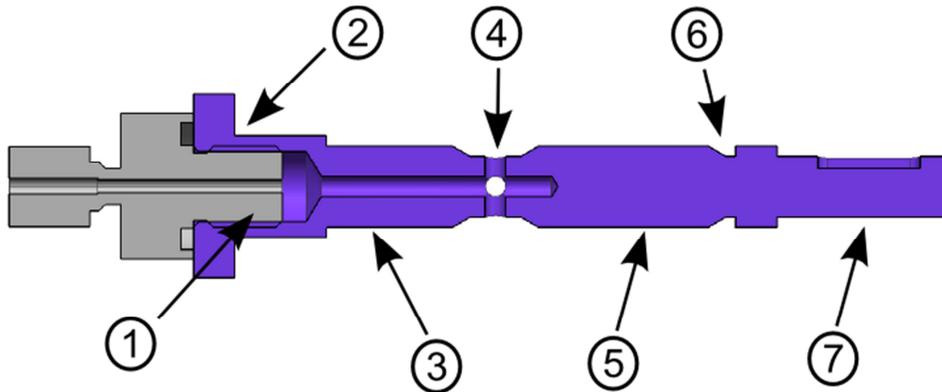


Figura 21: Eje de rotación. 1) Sistema de asiento de férulas. 2) Apoyo del rodamiento. 3) y 5) Superficie de apoyo de las juntas de rotación. 4) Cámara anular de intercambio dinámica. 6) Ajuste para el segundo rodamiento. 7) Acoplamiento al sistema de transmisión.

Consta de varias partes que enumeraremos de acuerdo con la proximidad a la muestra y que se pueden observar en la Figura 21:

1. El extremo más próximo al capilar donde se encuentra la muestra es donde se asientan las juntas de estanqueidad, las férulas de las que se ha discutido anteriormente, las dos primeras versiones tenían un roscado estándar Swagelok que permitía utilizar una tuerca Swagelok para apretar la férula para tubo de 1/8 de pulgada y una cavidad en forma de cono donde asentaba dicha férula. La última versión, aún en producción este extremo se ha substituido por un agujero roscado rosca 5/16-24 SAE/MS que permite acoplar directamente una pieza del fabricante que tiene el cono y el roscado para insertar la tuerca de apriete, la razón para este último cambio ha sido el mejor acabado de la pieza comercial frente a la fabricada, que permite un mejor sellado, y la posibilidad de adaptar distintos tamaños de tuercas. Si bien es cierto que esto se podría realizar con distintos agujeros en la férula, como se ha comentado en el apartado en el que se discutía sobre la férula, siempre es más conveniente minimizar la cantidad de masa de la férula para mejorar la distribución de presiones y el apriete, aparte de que esta férula estará en el camino de transmisión de la potencia y no es conveniente que soporte mucho torque. Las dos piezas previstas acoplar en la última versión son SS-200-1-OR, conector macho con junta tórica Swagelok de acero inoxidable con roscado 5/16-24 SAE/MS, junta tórica y férulas para tubo de 1/8 de pulgada, igual que las primeras versiones y SS-200-1-OR que es el mismo tipo de conector pero que se adapta a férulas para tubo de 1/16 de pulgada lo que permite usar capilares más pequeños únicamente cambiando esta pieza.
2. La siguiente posición es el apoyo y ajuste con el rodamiento principal, hay que destacar que este apoyo axial será el que transmita toda la fuerza debida a la presión existente en el capilar y por tanto es fundamental que en esta superficie de apoyo no se sobrepasen los límites de resistencia del acero. En las dos primeras versiones este apoyo era hexagonal para permitir su sujeción cuando se apretaba la

tuerca que fijaba la junta, en la última versión es circular con una entalla para poder sujetarla con una llave, esto permite tener más superficie de contacto y aguantar mayores presiones. El ajuste con el rodamiento es el que recomienda el fabricante de rodamientos.

3. A continuación, está la parte cilíndrica donde se apoya la junta que permite la rotación al tiempo que el sistema está bajo presión, este tramo tiene unos requisitos de acabado superficial importante para evitar las fugas. El ajuste es H10 y la rugosidad media aritmética en la superficie de 1,6 micras.
4. Aproximadamente en el centro del eje se encuentra un pequeño rebajado que permite crear la **cámara anular de intercambio dinámica** donde se distribuye el medio transmisor de presión alrededor del eje y que mediante 4 orificios perpendiculares se introduce en un conducto interior al eje que tiene su salida en el extremo más próximo al capilar. Este rebajado se ha modificado en la última versión del eje pues tenía una terminación con esquinas romas que dañaba las juntas que tenían que deslizarse a través de todo el eje cuando este se introducía por primera vez en el conjunto. También se agrandó esta cámara después de hacer los primeros cálculos de elementos finitos al comprobar que aquí no había un problema de tensiones y un agrandamiento de la cámara disminuiría posibles gradientes de presiones.
5. A continuación de nuevo hay un apoyo en la segunda junta de rotación
6. Ajuste con el segundo cojinete, este sin apoyo axial, simplemente en la misma superficie que la parte interior y con una rosca para las tuercas de fijación que se utilizan para fijar los rodamientos al eje. Esta tuerca tiene un mecanismo para evitar que se aflojen de manera no intencional, mediante un dispositivo de fijación que enganche. Como comentaremos más adelante en la selección de rodamientos y su configuración, en la primera versión este rodamiento era exclusivamente de apoyo radial, pero a partir de la segunda versión se seleccionó unos rodamientos de bolas de contacto angular y en este caso se hace mediante esta tuerca una precarga axial para fijar el eje axialmente.
7. La última parte del eje es el acoplamiento con el sistema de transmisión, en la primera versión era simplemente cilíndrica de diámetro 3 milímetros, esta dimensión estaba un poco al límite en el caso de querer transmitir pares grandes en torno al Newton metro y también al límite para soportar cargas axiales con medios de transmisión como engranaje dentados o poleas. Hay que destacar que el tamaño máximo de esta parte del eje viene condicionado por la tuerca de apriete del segundo rodamiento, pues esta tuerca a de ser insertada por este extremo y por tanto el diámetro interior de rosca ha de ser mayor que este, a su vez la rosca vendrá determinada por el anillo interior del rodamiento que esta a su vez condicionado por el diámetro menor del eje dado por la junta de rotación, habiendo escogido la menor junta de rotación el diámetro del eje y por tanto la entrada del rodamiento era 8 milímetros, y después de buscar posibilidades de roscas comerciales que se ajustaran a la pista interior de este rodamiento maximizando el diámetro interior se encontró una métrica 8 de paso 0,75 mm (una métrica 5 de paso normal en la primera versión) que nos permite tener un eje en la última versión de 6 milímetros a la cual se la ha insertado la posibilidad de insertar

una chaveta según la norma DIN6885 de 2 x 2 milímetros y evitar así deslizamientos en el eje y desincronización entre ambos ejes laterales.

Este eje está montado en un **sistema de rodamientos**, consistente en dos rodamientos, el primero y más próximo a la muestra es un rodamiento de bolas de contacto angular. Este tipo de rodamientos tienen los caminos de rodadura de sus aros interior y exterior desplazados entre sí en el sentido del eje del rodamiento. Esto quiere decir que estos rodamientos han sido diseñados para soportar cargas combinadas, es decir, cargas radiales y axiales simultáneas. La capacidad de carga axial de los rodamientos de bolas de contacto angular aumenta a medida que se incrementa el ángulo de contacto. El ángulo de contacto se define como el ángulo que forma la línea que une los puntos de contacto entre la bola y los caminos de rodadura en el plano radial, a lo largo de la cual se transmite la carga combinada de un camino de rodadura al otro, con una línea perpendicular al eje del rodamiento. Ver Figura 22.

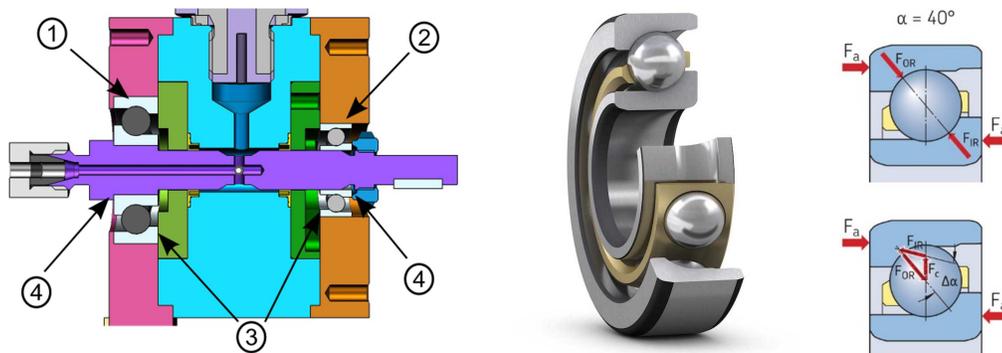


Figura 22: Sistema de rodamientos de bolas de contacto angular. En la izquierda se puede ver la disposición en la celda de los dos rodamientos de contacto angular 1) y 2) Rodamientos angulares. 3) Apoyo de la pista externa de los rodamientos. 4) Fuerza de precarga aplicada axialmente en la pista interna de los rodamientos. En el centro una representación tridimensional de un rodamiento de contacto angular con un corte que permite observar las pistas. En la derecha un corte del rodamiento donde se observan los ángulos de contacto y las resultantes de las fuerzas axiales.

En nuestro caso nos interesa soportar grandes cargas axiales pues todas las presiones de interiores del capilar como del eje ya mencionado producen unas fuerzas axiales sobre los ejes que van apoyados en este rodamiento y que posteriormente se transmite al bloque y este motivo el que se ha decantado por la decisión de escoger este tipo de rodamiento. En concreto se ha escogido un rodamiento SKF 7200 BEP con ángulo de contacto de 40° y tiene una capacidad de carga estática básica $C_0=3.35\text{kN}$ muy por encima de la carga máxima axial que se producirá con la presión y que calcularemos más adelante.

El segundo ha cambiado en varias versiones, la primera versión se optó por una disposición de rodamientos del lado fijo, lado libre. En esta configuración el apoyo del lado fijo, en nuestro caso el rodamiento principal de bolas de contacto angular proporciona al eje la fijación axial con respecto al soporte. Y el segundo rodamiento, el trasero, es el apoyo del lado libre que soporta los desplazamientos axiales que se producen cuando la dilatación térmica del eje con respecto al soporte modifica la distancia entre los dos rodamientos. Además, compensa la acumulación de tolerancias de los componentes, que afecta la distancia entre los dos rodamientos.

Y de la segunda versión en adelante se optó por una disposición de rodamientos ajustada, en esta disposición el eje está fijado axialmente en un sentido por el apoyo en el rodamiento principal, mientras el otro se fija en el sentido opuesto (fijación cruzada). Las disposiciones de rodamientos ajustadas requieren un ajuste correcto del juego o la precarga durante el montaje. Estas disposiciones de rodamientos se utilizan, por lo general, para ejes cortos, en los que la dilatación térmica tiene muy poco efecto. Dentro de este tipo de configuración hay dos modos, cara a cara o espalda con espalda, en la espalda a espalda que es la seleccionada las líneas de carga divergen a lo largo del eje del rodamiento, es decir las fuerzas axiales quedan apoyadas en la parte interior del anillo exterior, con esta disposición se pueden soportar cargas axiales en ambos sentidos, pero sólo por uno de los rodamientos o conjuntos de rodamientos en cada sentido, en nuestro caso entonces todo el esfuerzo axial que siempre es desde la muestra hacia fuera quedara apoyado en el rodamiento principal. El motivo para haber elegido esta configuración frente a los rodamientos montados “lado fijo / lado libre” es que esta disposición de rodamientos es relativamente rígida gracias a las precargas y en la primera versión que se fabricó el hecho de que el rodamientos principal de contacto angular tenía bastante juego axial, y permitía este desplazamiento y ocurría que el eje se podía desplaza axialmente de varios milímetros, esto provocaba que al momento de apretar las juntas férulas el eje podía estar desplazado hacia el interior de la muestra y cuando se aplicaba presión volvía a su posición de apoyo en el rodamiento principal con el riesgo de un deslizamiento en la junta férula de imprevisibles consecuencias.

Otro elemento crítico son las **juntas de estanqueidad** del eje respecto al cuerpo del bloque de inyección, se trata de dos juntas que se asientan en la parte número 3 del eje ya descrito en la Figura 21 y que tienen la función de mantener el medio presurizante sellado evitando su salida o pérdida de presión al mismo tiempo que permiten el deslizamiento del eje para permitir la rotación del capilar.

Para estas juntas se optó por unas juntas de PTFE del fabricante Parker. Las juntas de PTFE son preferibles a otro tipo de juntas como elastómeros, PUR o juntas de fibras sintéticas en ciertas condiciones, a continuación, numeramos los tres factores que nos inclinó a escoger este material:

1. Las juntas de PTFE tienen un punto de fusión de 342°C y pueden trabajar a temperaturas de hasta 260°C, suficiente para el caso de nuestra celda que solo llegará a 200°C en la posición de la muestra, y se espera que la temperatura sea considerablemente menor en las juntas en contacto con los bloques de acero que están en contacto con la temperatura ambiente.
2. Uno de los puntos críticos es la propiedad del PTFE de tener uno de los menores coeficientes de fricción de todos los sólidos conocidos y consiguientemente mucho menor que los demás materiales en los que se podría haber seleccionado la junta, hay que tener en cuenta que en nuestra celda la presión será muy alta y por tanto interesa una fricción muy baja en la junta para no tener necesidad de aplicar pares muy grandes en el motor y que accidentalmente puedan llegar al capilar, tiene además este material otra propiedad que es que es auto lubricante ofreciendo la posibilidad de trabajar sin lubricante que será el caso de nuestra celda.

- La última propiedad que hace del PTFE un material ideal para este caso es su resistencia química extrema, las altas energías de enlace de las cadenas intrapoliméricas del PTFE evitan la reacción con la mayoría de químicos haciéndolas prácticamente inertes a altas temperaturas y presiones, es evidente otra vez que esto es ideal en nuestro caso, pues el medio presurizante a presión puede ser corrosivo, especialmente en un elemento como las juntas que van a trabajar dinámicamente.

A partir de aquí existen dentro de las juntas PTFE de Parker una amplia selección de la cual se eligió en función del árbol de decisión que contiene el catálogo y cuyos condicionantes fueron que se trataba de una para aplicaciones de rotación dinámica, que sería radial, que no iba a trabajar en un medio especialmente abrasivo que la parte dinámica sería la interior, el eje en nuestro caso, que se podía introducir una ranura en el soporte y que esta no era tipo JD. Con todo esto se obtuvo la junta FLEXISEAL FLO,

Las juntas FLEXISEAL de Parker tienen una forma en U con una amortiguación metálica que en nuestro caso se trata de una aleación de cromo níquel cobalto. En la Figura 23 se puede ver un corte del modelo de junta FLEXISEAL FLO con sus características.

Presión de operación ≤ 200 bar



Temperatura de operación -260 a $+315$ °C

Velocidad superficial ≤ 10 m/s

Figura 23: Junta FLEXISEAL FLO

El diámetro exterior del eje de 8 milímetros definió el tamaño de esta junta, que es la más pequeña del catálogo FLO-M000800-01-001-2 (donde M000800 hace referencia al tamaño del eje 8mm, 01 al modelo más pequeño de la gama, 001 al material PTFE y 2 al material del resorte). (Parker Hannifin Corporation, 2018)

Se han calculado para la susodicha junta el par máximo de fricción pues es la principal resistencia que ha de vencer el par del motor. De acuerdo con el catálogo de Parker citado más arriba página 84.

$$\text{Par fricción por junta (Nm)} = \frac{\pi D^2 \mu (pJ + S)}{2000} = \frac{\pi * 8^2 * 0.1(20 * 1.2 + 2)}{2000} = 0.26 \text{ Nm}$$

Siendo:

- p presión interna (MPa) = 20 MPa (200 bares)
- D diámetro de la superficie de contacto dinámica (mm) = 8 mm
- J Factor de geometría de la cavidad (mm) = 1.2 mm
- S Factor de resorte (N/mm circunferencia) = 2 N/mm
- μ coeficiente de fricción = 0.10

$$Par\ fricción\ por\ bloque\ (Nm) = 2 \times 0.26Nm = 0.52\ Nm$$

A continuación, se muestran el origen de algunos de estos coeficientes según el mismo catálogo, página 94.

Nominal cross-section	Section Code								
		S	J	S	J	S	J	S	J
1/16"	01		0.7		1.2		1.0		-
3/32"	02		1.0		1.9		1.4	-	-
1/8"	03		1.5		2.7		2.2		-
3/16"	04	5	2.4	2	4.1	5	3.8	10	6.6
1/4"	05		3.2		5.0		4.8		8.2
3/8"	06		4.6		8.9		6.3		10.4
1/2"	07		5.4		8.5		7.8		15.0

Table 4.49 – Spring and geometry factor for standard FlexiSeals®.

Polymer	Coefficient of friction μ
PTFE	0.10
UHMW-PE	0.25
Virgin PEEK	0.35

Fig. 4.50 – Indicative values for coefficient of friction (unlubricated against steel).

Figura 24: Características para el cálculo del par de fricción

También partiendo de la velocidad superficial dada por el catálogo de 10 m/s se ha calculado la velocidad máxima de rotación que puede soportar el PTFE en la junta de rotación:

Para un diámetro de 8mm

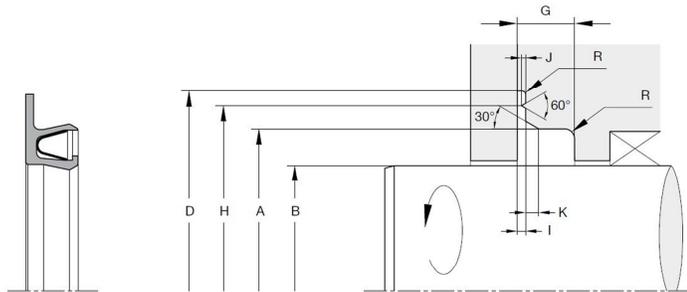
Velocidad máxima superficial ≤ 10 m/s ≤ 10.000 mm/s

Perímetro del eje = 2 π r = 2 π 8 ≈ 25 mm

Velocidad límite de rotación= 10.000mm/s / 25mm = 400 r.p.s.

El diseño del alojamiento se realizó siguiendo estrictamente las recomendaciones del fabricante, página 35 del catálogo de Parker, se utilizó como soporte de la parte anterior donde se encuentra la ranura un par de piezas que se verán posteriormente, llamados anillos de apoyo del lado muestra y lado transmisión y que se verán en el

siguiente punto, y el lugar donde se encuentra la parte activa de la junta se alojó en el cuerpo del bloque de inyección y acople rotativo



Housing dimensions

Nominal cross-section	Cross-section code	Recommended inner Ø range	Outer Ø	Groove width min.	Radius max.	Flange outer Ø	Nose Ø	Flange width	Nose width	Chamfer width
		Tolerance h10	Tol. H8							
		B (mm)	A (mm)	G (mm)	R (mm)	D (mm)	H (mm)	I (mm)	J (mm)	K (mm)
		≥ ≤								
1/16"	01	3.0 75	B + 2.84	2.4	0.30	B + 7.0	B + 5.0	0.56 ^{+0.08}	0.25 ^{+0.10}	0.4 - 0.5

Figura 25: Instrucciones para el diseño del alojamiento para las juntas FLEXISEAL FLO

Como se verá en capítulos posteriores este diseño inicial de alojamiento hubo de modificarse con la experiencia adquirida para evitar dañar las juntas y conllevo un gran retraso en todo el proyecto.

Los **anillos de apoyo** del lado muestra y lado transmisión tienen la función de ser el apoyo interno de los de los rodamientos y el apoyo externo de las juntas de estanqueidad del eje. Como se puede ver en la Figura 26, el orificio central es a través del cual se introduce el eje, y en su extremo está apoyado las juntas de estanqueidad, el siguiente rebaje, y por el lado opuesto al apoyo de las juntas de estanqueidad, sirve como apoyo de los rodamientos, se ha diseñado este diámetro de forma que sirva de apoyo para los anillos exteriores de los dos tipos de rodamientos, el del lado de la muestra y el del lado de la transmisión y así tener una única pieza estándar para ambos lados. A partir de la segunda versión, la utilizada en los experimentos, como que se puede ver en la Figura 26 apartado a) se introdujo una ranura que permite introducir un útil para empujar los rodamientos hacia afuera con el objeto de poder quitarlos y desensamblar la celda y unos agujeros roscados que mediante la introducción de un tornillo se puede conseguir el mismo objetivo.

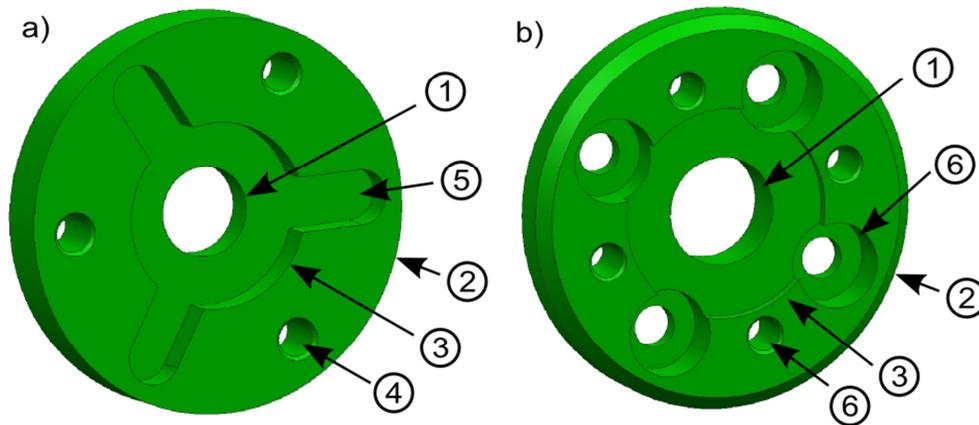


Figura 26: Anillos de apoyo. a) Primera versión: 1) Orificio central. 2) Ajuste preciso deslizante en el diámetro exterior. 3) Apoyo de los rodamientos. 4) Agujeros roscados para la extracción. 5) Canal para introducir un útil de extracción del rodamiento. b) Segunda versión: 1) Orificio central. 2) Ajuste preciso deslizante en el diámetro exterior. 3) Apoyo de los rodamientos. 6) Agujeros roscados y pasantes alternos para fijar los anillos de ambos extremos.

Esta pieza tiene un ajuste preciso pero deslizante en su diámetro exterior para encajar con el cuerpo del bloque de inyección y quedar perfectamente centrada con objeto de no tener interferencia alguna con el eje y dar un buen apoyo a los rodamientos y las juntas. La última versión aun no fabricada tiene agujeros roscados intercalados con agujeros que permiten la introducción de la cabeza de un tornillo, esto tiene como objetivo que estas dos piezas se puedan unir la una a la otra a través del cuerpo del bloque de inyección y mantenerse siendo el apoyo de las juntas. En los modelos anteriores incluido el que se ha utilizado para hacer experimentos estos bloques se apoyaban a su vez en otras dos piezas exteriores, llamadas los cerramientos y apoyo de los rodamientos, que se verán a continuación y que servían de centradores de los rodamientos y empuje externo de estos. En las últimas versiones puesto que los rodamientos estaban instalados en disposición de rodamientos ajustada cruzada y por tanto su empuje se hacía desde el anillo interior mediante las piezas instaladas en el eje, el apoyo en una pieza externa no era necesario y se ha prescindido por tanto de esta funcionalidad dejando únicamente estas piezas como centradores de los rodamientos y quedando estos anillos como cerramiento de las juntas y facilitando además la instalación del eje puesto que se puede instalar las juntas y cerrarlas contra el cuerpo sin tener necesidad de instalar las piezas exteriores ni el eje y por tanto tener un mayor control para poder hacer el cierre de la celda durante su montaje. Esto que puede no verse como algo importante, en realidad lo es si se tiene en cuenta la fragilidad de las juntas y la necesidad de poder mantenerlas en su sitio sin que tengan la posibilidad de moverse fácilmente y apretando solo estas dos piezas contra ellas y no un tren de piezas. La importancia de la fragilidad de las juntas se verá en capítulos posteriores.

El **cuerpo del bloque de inyección y acople rotativa** es la pieza central del conjunto y base de todo el diseño, contiene un agujero longitudinal a través del cual se inserta el eje, este agujero además contiene el perfil para adecuarse a la junta FLEXISEAL de Parker, con las especificaciones de diseño que se encuentran en el catálogo de Parker y que ya se mostraron anteriormente, finalmente este agujero tiene un ensanchamiento final a ambos lados para acomodar los anillos de apoyo de las juntas, existe un ajuste deslizante preciso

entre estas dos piezas para asegurarse que la junta apoya bien. El cuerpo en su parte más exterior también acaba en dos cilindros para a su vez ajustar de nuevo de forma precisa y deslizante con los cerramientos y apoyos de los rodamientos. En un lateral y en la parte superior contiene un roscado 1/4 GAS (BSPP British Standard Pipe Parallel thread) siguiendo las recomendaciones de la norma DIN 3852 para espiga roscada con junta tórica, con el objetivo de poder conectar tanto el sensor de presión como la entrada del medio presurizante. En la Figura 27 se puede observar un esquema de las recomendaciones de la norma.

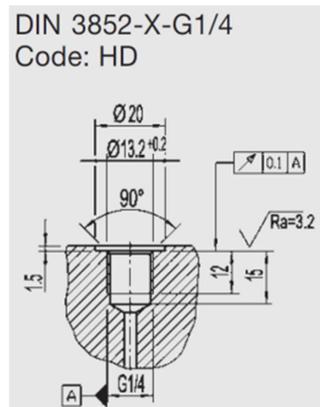


Figura 27: Recomendaciones de conexión según norma DIN 3852

Finalmente, el cuerpo contiene 4 agujeros pasantes para los tornillos que se fijan a los dos cerramientos para hacer el empaquetado de todo el conjunto.

Este cuerpo es el que garantiza el alineamiento de los dos ejes en los extremos del capilar, ya que los cuerpos a ambos lados del capilar están montados en la guía lineal con unas tolerancias dimensionales que aseguran el alineamiento entre ellos y de todas las piezas montadas en ellos con un ajuste preciso.

La pieza llamada **cerramiento y apoyo del rodamiento** del lado de la muestra tenía varias funciones, hasta la versión 3.0 hacía el cerramiento de todo el conjunto al estar unido con unos tornillos con el cerramiento y apoyo del rodamiento lado transmisión a través del cuerpo. Fijaba el anillo exterior del rodamiento principal frontal contra el anillo de apoyo del lado muestra y aseguraba su centrado gracias a una tolerancia de posicionamiento estricta respecto a éste y respecto al cuerpo del bloque de inyección, era la pieza que cerraba todo el conjunto y por tanto el apoyo del lado rodamiento estaba únicamente apoyado en ésta y además era la base para el primer sistema de translación que consistía en 3 ejes de guiado lineal drylin® de IGUS, esta pieza se va a mantener hasta la versión 3.0 que con motivo de la necesidad objetiva de reducir el tamaño se va a modificar. También disponía de agujeros roscados para permitir la fijación de un sistema de calentamiento.

El cerramiento y apoyo del rodamiento lado transmisión al igual que el cerramiento del lado muestra tenía la misión de hacer el empaquetado de todo el conjunto, así como servir de centrado del rodamiento del lado transmisión y de apoyo del anillo del lado

transmisión. Además, cuenta con unos agujeros roscados para permitir fijar la pieza una vez montada en el sistema de traslación.

El **transductor para la medida de presión** instalado en el bloque de inyección es un transmisor de presión A10 de Wika que es capaz de medir desde 0 a 250 bares fabricado en acero inoxidable AISI-316, puede operar a temperaturas entre 0 y 80°C, se une al bloque mediante la rosca 1/4 GAS con una junta NBR que se ha comentado antes y la conexión eléctrica del transmisor es mediante un conector DIN EN 175301 de 3 hilos, tiene una señal de salida de entre 0 y 10V, y la alimentación entre 14 y 30 voltios en corriente continua, ver Figura 28.

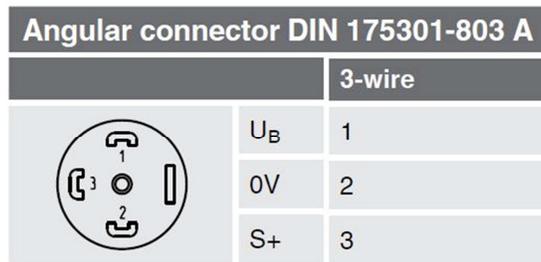


Figura 28: Disposición del conector según norma DIN 175301-803A

La lectura de esta presión se realiza simultáneamente en un Indicador digital DI30 de WIKA que nos da una indicación visual de la presión y un Nanodac de Eurotherm que permite integrarlo en la mayoría de los sistemas de control.

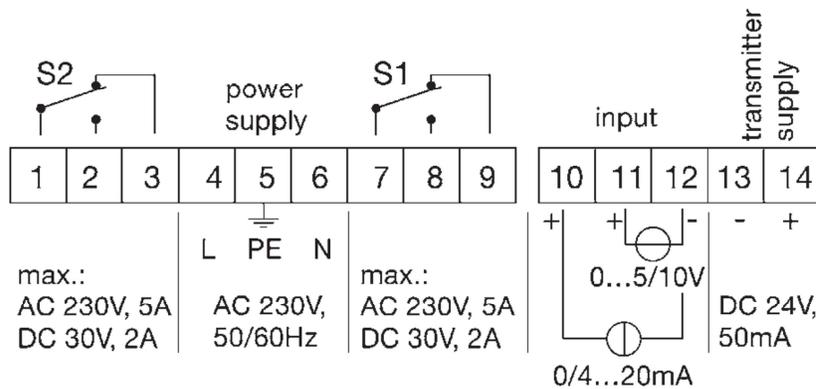


Figura 29: Bornes de conexión del indicador WIKA DI30

Este indicador, del que se pueden ver los bornes de conexión en la Figura 29, tiene 2 contactos de límite en las posiciones 1,2,3 y 7,8,9, que no se han utilizado, se alimenta de la red AC 230V 50/60Hz mediante las conexiones 4 (Fase), 5 (Tierra) y 6 (Neutro) y las entradas para medir corresponden a:

- Corriente (0/4...20mA) 10 positivo 12 negativo
- Tensión (0...5/10V) 11 positivo 12 negativo que es el utilizado en nuestro transmisor de presión A10 de Wika

- La alimentación del sensor se hace mediante los bornes 13 (masa) 14 (DC +24V)

Por lo que la conexión de nuestro A-10 y nuestro HP-2 sería tal como se puede observar en la Figura 30.

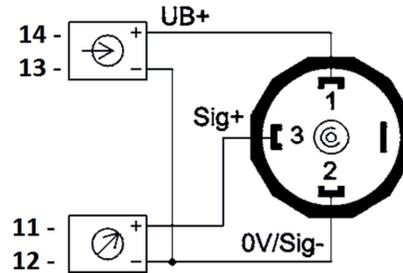


Figura 30: Esquema de conexión del transductor de presión A10 con el indicador DI30

El hecho de instalar este sensor con acceso directo a la cámara anular de intercambio dinámica y sin pasadizos estrechos que eviten la buena medida, o puedan bloquearse por impurezas en el medio presurizante asegura que la presión medida sea directamente la de esta cámara. Y por ende también proporciona una alta fiabilidad de la medida en la muestra. Pues la comunicación de esta cámara con el capilar a través de los 4 agujeros a 90° es igualmente muy buena.

Entrada del medio presurizante: se ha utilizado la misma rosca 1/4 GAS (BSPP British Standard Pipe Parallel thread) siguiendo las recomendaciones de la norma DIN 3852 que se ha utilizado para el sensor de presión con el objetivo de que sean intercambiables, y se ha instalada un conector macho de acero inoxidable de Swagelok, modelo SS-600-1-4RS, para conectar un tubo de acero inoxidable de diámetro exterior de 1/16 de pulgada.

Cálculo de deformaciones y tensiones en el bloque de inyección

Con anterioridad a la fabricación de la primera versión 1.0 se realizó un estudio de **elementos finitos** para evaluar los efectos de la presión en las deformaciones y la tensión.

Se consideró importante este estudio ante la incertidumbre que presiones internas tan altas en la celda podrían tener sobre los elementos mecánicos, de especial interés resultaba comprobar si la deformación sería significativa y añadiría algún riesgo al capilar durante su rotación por la combinación de una flexión con un momento de torsión, así como estimar si existiese alguna zona en las piezas donde la tensión fuese demasiado alta y hubiese riesgo de superar el límite elástico.

Tal como se recomienda en la técnica de elementos finitos para agilizar el análisis se comenzó por simplificar la geometría para evitar el cálculo de geometrías superfluas que a priori no estarían sometidas a esfuerzos o zonas donde se pudieran concentrar tensiones ficticias debido a singularidades geométricas. Para esto entre gran cantidad de pequeños detalles se consideró el rodamiento frontal como una sola pieza sólida, se suprimieron las juntas y el rodamiento trasero que no debería soportar ningún esfuerzo axial debido a la presión por ser deslizante. Se simplificaron los tonillos y el eje prescindiendo de detalles

funcionales, pero no fuentes de tensiones y se simplificó asimismo el cuerpo de bloque de inyección dándole una geometría de revolución únicamente, junto a esto y como ya se comentó se eliminaron muchos agujeros roscados y detalles geométricos que quedaban fuera de las zonas de concentración de tensiones.

También se consideró una simetría en el plano que define el eje y la vertical, por lo que se hizo el cálculo de la mitad del conjunto y la simetría como condición de contorno.

Posteriormente se realizó el mallado, se prefirió utilizar un mallado hexaédrico en todos los elementos que se podían generar directamente de extrusiones o revoluciones utilizando únicamente un mallado tetraédrico para la parte central del eje. La motivación para esto es el menor requerimiento de capacidad de cálculo de los elementos hexaédrico frente a los tetraédricos en geometrías simples y únicamente se consideró una geometría compleja el centro del eje por poseer varios agujeros transversales, esto tratándose de una estimación únicamente para evaluar los rangos de magnitud de tensiones y deformación se consideró suficiente.

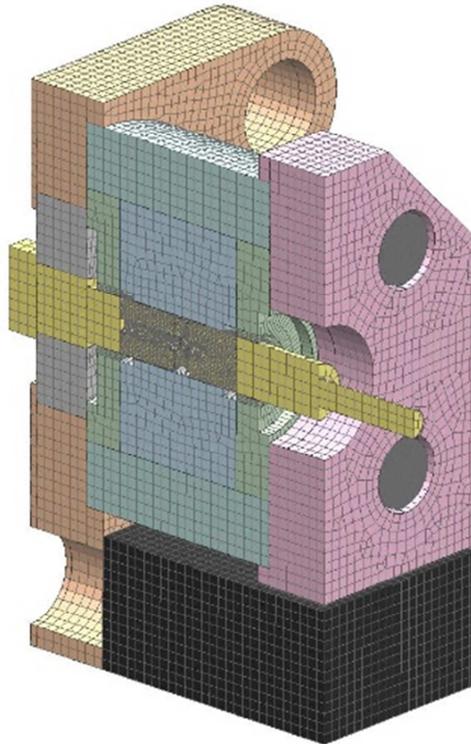


Figura 31: Mallado de la simplificación del bloque de inyección y transmisión rotativa

Con respecto al tamaño de malla se realizaron simulaciones variando ampliamente el tamaño hasta conseguir una solución convergente y aparentemente satisfactoria en un tiempo razonable (menos de 24 horas), no se utilizó el mismo tamaño en todas las piezas y partes de las piezas, la elección del tamaño de malla a utilizar en cada pieza y cada parte fue algo interactivo, evaluando la necesidad de tamaños más pequeños en los lugares que pudiesen ser críticos por existir una concentración de tensiones o deformaciones grandes,

que coincidieron con todas las partes en contacto con la alta presión excepto el cuerpo del bloque de inyección, véase parte central del eje y los anillos de apoyo de las juntas. El resultado final del mallado aparece en la Figura 31.

En cuanto a los materiales y propiedades de las piezas del conjunto se consideró las propiedades obtenidas de la base de datos del programa NX de Siemens para un acero inoxidable, en concreto un AISI 310, que se aplicaron a todas las partes que iban a ser construidas en acero, que era la práctica totalidad y un aluminio, en concreto Aluminio 6061, para ambos anillos de apoyo y la pieza empotrada inferior donde se fijaba todo el conjunto.

A continuación, se muestra en una tabla las características de ambos materiales:

	AISI 310	Aluminio 6061
Categoría	Metal Isotrópico	Metal Isotrópico
Densidad	7.92781e-006kg/mm ³	2.711e-006kg/mm ³
Módulo de Young a 20°C	207500 mN/mm ² (kPa)	68980000 mN/mm ² (kPa)
Coefficiente de Poisson a 20°C	0.3	0.33

Tabla 5: Características del acero AISI 310 y el aluminio EN AW 6061

Se consideró una carga de presión de 20 MPa (200 bars) en toda la parte central del eje, en la zona de apoyo de las juntas en los anillos de apoyo, y en la parte central del cuerpo del bloque de inyección, donde este está más próximo al eje y donde se asientan las juntas.

Como condiciones de contorno se fijó el bloque inferior, y a partir de esta configuración se definió una serie de grupos de condiciones:

1. Condiciones de empotramiento: El bloque inferior fijo se unió mediante pegado de cara a la cara interior del cerramiento lado muestra.
2. Condiciones de contorno del rodamiento: El rodamiento se encontraba unido mediante un pegado de cara en sus dos superficies en contacto con el cerramiento lado muestra.
3. Condiciones de concentricidad: Los dos anillos de apoyo se encontraban en contacto superficial deslizante con el cuerpo del bloque de inyección en la superficie cilíndrica exterior de estos y los dos cerramientos igualmente en contacto superficial deslizante con la superficie cilíndrica exterior del cuerpo del bloque de inyección
4. Condición de empaquetamiento: Los cerramientos estaban en contacto superficial deslizante con los anillos en su única superficie de contacto y el cuerpo en su cara frontal lado muestra estaba pegado al cerramiento lado muestra.

5. Condiciones de los tornillos: Los tornillos estaban pegados con el cerramiento lado muestra y con la superficie de apoyo de su cabeza y el cerramiento lado transmisión
6. Condiciones de contorno de las subpiezas: algunas de las piezas se dividieron artificialmente con el fin de tener sólidos sencillos que fueran fácilmente “mallables” basándonos en operaciones de extrusión o revolución, esta condición de contorno los vuelve a unir con un pegado de cara para que esta división sea completamente opaca al proceso.

Se utilizó el programa de cálculo estructural que aplica el método de los elementos finitos (MEF) Siemens NX Nastran 11 de Siemens PLM Software y dentro de este software el módulo de cálculo “Sol101” que sirve para hacer análisis estático lineal.

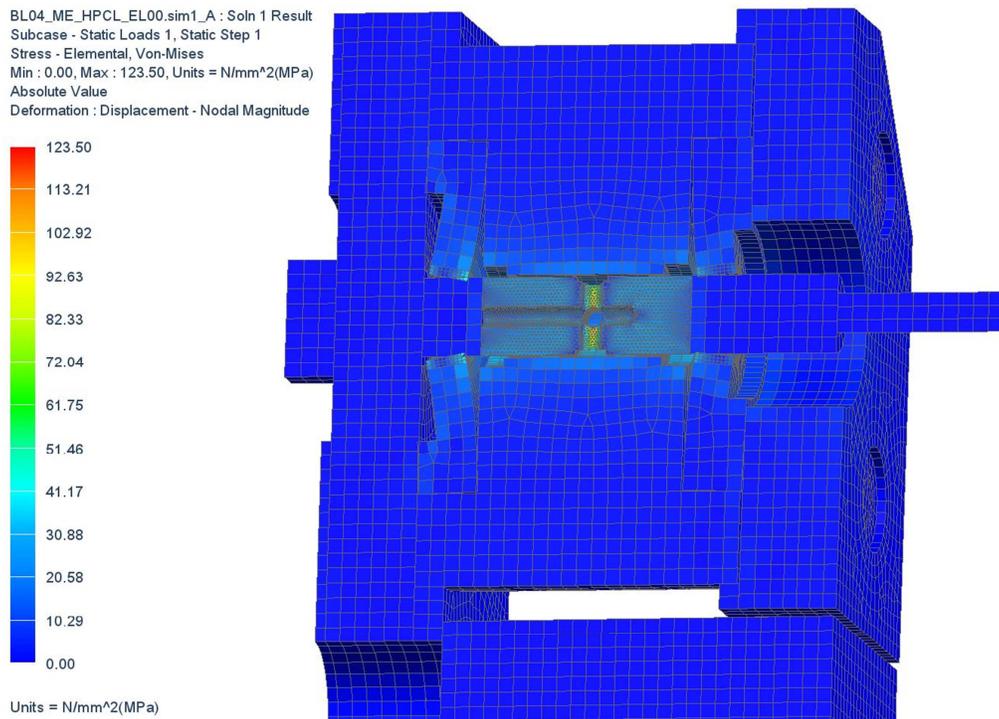


Figura 32: Distribución de tensiones equivalentes de Von Mises.

El programa calcula y muestra una tensión equivalente de Von Mises máxima de 123.50 MPa como se puede ver en la Figura 32 en la que se representa gráficamente por encima de un modelo deformado 200% de la deformación real, y que está muy por debajo del límite de tensión elástica para el AISI 310 de 200MPa. Además es probable que este resultado esté sobrevalorado por tratarse una singularidad geométrica que se encuentra en la intersección de los agujeros longitudinal al eje y los perpendiculares para la entrada del medio presurizante, siendo como se ve en el resto de las piezas inferior a 50MPa.

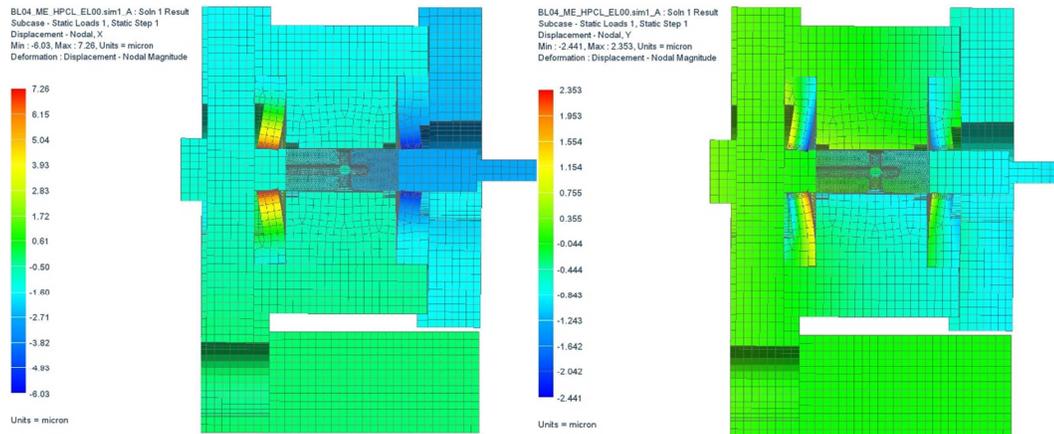


Figura 33: Deformaciones en los ejes Y e Y

Los resultados de la Figura 33 muestran un mayor desplazamiento nodal horizontal por debajo de 8 micras en los anillos de apoyo e insignificante y menor a 3 micras en el eje que no debería afectar el alineamiento y un irrelevante desplazamiento vertical por debajo de las 3 micras de nuevo en los anillos de apoyo y menor de 1 micra en el eje que tendrá un efecto insignificante en el desalineamiento de ambos ejes como se puede ver en los códigos de colores de la figura, en la que se representa gráficamente un 200% de la deformación real.

Sistema de traslación

El sistema de traslación consiste en un sistema de guías lineales que tienen dos funciones, por un lado permite desplazar uno de los dos bloques de inyección y acople rotativo junto con su sistema de transmisión para poder cargar la muestra dejando el otro estático, este desplazamiento ha de retornar siempre a la misma posición para asegurar un buen cierre entre el capilar y el bloque, puesto que existe una longitud mínima y precisa de capilar que debe ser insertado en la junta férula para que esta trabaje correctamente y existe por otro lado un tope de hasta qué punto el capilar puede insertarse en el adaptador de férulas, por tanto ha de estar calibrado con el tamaño de capilar a usar. La segunda función es permitir mover el bloque estático para adecuar la carrera del bloque de carga de muestra al tamaño de capilar en caso de que se decide utilizar un tamaño distinto.

Este sistema ha de asegurar que mantiene un alineamiento preciso y constante entre los dos ejes para evitar flexiones en el capilar, además ha de tener un posicionamiento preciso en el plano perpendicular al eje para que los dos ejes sean colineales.

Como se verá luego ha habido un cambio grande entre las primeras y últimas versiones, en primera instancia se optó por un sistema de traslación con 3 ejes de guiado lineal drylin® de IGUS con eje templados y rectificadas de acero CF-53 de 12 milímetros de diámetro con ajuste h6, estas guías se deslizan en lugar de rodar, utilizan unos plásticos optimizados de la serie iglidur® que se utilizan como superficies de deslizamiento y se instalaron en tres agujeros en el cerramiento y apoyo del rodamiento lado muestra,

agujeros equidistantes del agujero central donde se aloja el rodamiento y con restricciones de precisión en el posicionamiento. Las guías lineales tienen un funcionamiento “en seco” por ser auto lubricantes, por lo que no requieren mantenimiento y son resistentes a químicos, al calor y a los impactos. Además, prácticamente no emiten ruido gracias a su diseño especial y materiales utilizados. La idea de esta elección era tener un sistema muy robusto (3 ejes de 12mm de acero) y que la fuerza aplicada por la presión se distribuyera entre los 3 ejes que eran equidistantes del eje central donde se encuentra la muestra y las fuerzas principales. Un sistema a priori robusto y compacto, dos de las condiciones de nuestra celda, se puede ver fabricado y montado en el apartado posterior con las versiones de la celda, véase versión 1.0, aunque en la fotografía publicada se sustituyeron los ejes de 12mm por varilla roscada M12 para ajustar con precisión las distancias y alineamientos gracias a tuercas.

Con este sistema surgió un problema que provocó un rediseño importante de la celda, el sistema de traslación sobre 3 ejes en forma de triángulo equilátero con el eje del capilar en el centro tenía un problema de “encaballamiento”, este se producía cuando bajo la acción manual de apertura o cierre causaba un pequeño par sobre el bloque y provocaba un desalineamiento en el avance de las 3 guías, este es debido a que el pequeño juego que permite el deslizamiento permite igualmente una ligera rotación que se amplificaba por el hecho de estar los tres apoyos en el mismo plano y el bloque se atravesaba con desalineamientos entre las dos piezas de aproximadamente unos 5 grados. Esto era inaceptable y el riesgo de rotura del capilar en caso de ocurrir estos desalineamientos era muy grande, por lo tanto, se optó por un rediseño.

Se comenzó este rediseño calculando con precisión las fuerzas en los dos bloques y hasta qué punto era necesario un sistema tan robusto con 3 ejes de acero de 12 milímetros, se estimó que la fuerza máxima que tenía que soportar cada uno de los bloques de inyección axialmente hacia afuera sería la fuerza resultante de aplica la presión en el agujero central del eje, en condiciones normales y con el diámetro interior real del agujero central del eje de 0.001m y una presión máxima nominal de 200 bares daría:

$$F = P \cdot s = P \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4} = 200 \text{ bars} \cdot \pi \cdot \frac{0,002^2}{4} \text{ m}^2 = 20.000.000 \text{ Pa} \cdot 3.1415 \cdot 0.000001 \text{ m}^2 = 62.8318 \text{ Newton} = 6.40 \text{ kgr}$$

Estos valores son perfectamente compatibles con utilizar una única guía lineal perfilada de bolas monorraíl, las cuales no tienen estos problemas de “encaballamiento” y pueden ser muy precisas en posicionamiento y robustas.

Se decidió utilizar una guía del fabricante Schneeberger, en concreto la guía BMS-15NR300G0 (BM S 15-ND-G0-KC-R1-300-30-30-CN) con dos patines BMW-15-A-G0-V0 (BM W 15-A -G0 -V0-R1-CN-S99-LN).

Las guías BM de Schneeberger son unos perfiles trapezoidales con guía de bola que debido al pequeño número de transiciones en las pistas de bolas favorecen una gran estabilidad de la marcha. El uso de una sección de carril trapezoidal produce además una guía extremadamente rígida, junto con una reducción sustancial en el tiempo de mantenimiento. En concreto el modelo BM S de esta guía es el estándar, se ha elegido el

modelo más pequeño con un ancho de guía de 15 milímetros. ND indica el tipo, en este caso el perfil es un acero endurecido por templado, también el más estándar de la gama. G0, KC y R1 indican la precisión, la rectitud y el lado de referencia. En cuanto a la precisión se ha escogido la máxima, en la que nos asegura que la distancia entre los planos de referencia de dos carros montados en este tipo de rail nunca será mayor de 3 micras. En cuanto a la rectitud se ha escogido la estándar que ofrece Schneeberger. Y el lado de referencia se ha escogido uno de ellos sin que sea importante para nuestro caso ya que al existir un único rail que será la base de la celda y en el que toda la celda está montada no es necesaria una referencia absoluta. La longitud total del perfil escogido es 300 milímetros con un espaciado estándar entre los agujeros pasantes para tornillos M4 de 60 milímetros y una distancia de 30 milímetros del primer agujero al extremo más cercanos e igualmente 30 del último agujero al extremo más cercano. Y no dispone de ningún acabado superficial indicado por el código CN.

Los patines BM W 15-A son los más estándares para este tipo de guías, G0-V0-R1-CN-S99-LN indican respectivamente la precisión, precarga, lado de referencia, acabado superficial, el emplazamiento del cabezal de lubricación y el lubricado que viene de fábrica. En cuanto a la precisión es exactamente la misma que para el rail. La precarga es un parámetro fundamental pues influye en la rigidez, importante en nuestro caso para que no haya deformaciones debidas a la fuerza provocada por la presión, así como en la resistencia al avance, también importante en nuestro caso pues el patín ha de deslizarse de forma fluida pues el hecho de tener una alta resistencia podría provocar que la fuerza manual usada para cargar y descargar la muestra pudiese dañar el frágil capilar cuando se proceda a su instalación y cierre. Después de hacer los cálculos correspondientes y que se verán posteriormente se ha escogido la precarga mínima V0 ya que daba rigidez suficiente para nuestro caso y conseguía un deslizamiento fluido de los patines por la guía. El lado de referencia tiene también importancia pues es el que marcará el plano longitudinal-vertical de referencia para que los ejes de ambos bloques de inyección estén en un mismo plano paralelo a este. Se eligió coger ambos patines con el mismo plano lo que implica que los bloques de inyección han de montarse simétricamente con respecto al eje central, y por tanto se ha de tener en cuenta a la hora del ensamblado realizarlo de forma simétrica el de ambos bloques. Finalmente, el cabezal de lubricación está en la posición estándar para este patín y viene lubricado de fábrica con aceite. A continuación, se muestra una tabla con las características de capacidad de cargar para estos patines en combinación con las guías arriba mencionadas.

Capacidad de carga estática (C_0)	19.600 N
Capacidad de carga dinámica (C_{100})	9.000 N
Capacidad de momento cruzado estático (M_{00})	181 Nm
Capacidad de momento longitudinal estático (M_{0L})	146 Nm
Capacidad de momento cruzado dinámico (M_{0D})	83 Nm
Capacidad de momento longitudinal dinámico (M_{0L})	67 Nm

Tabla 6: Capacidades de carga para los patines BM W 15-A en combinación con las guías G0-V0-R1-CN-S99-LN del fabricante Schneeberger

BM W 15 capacidad de carga

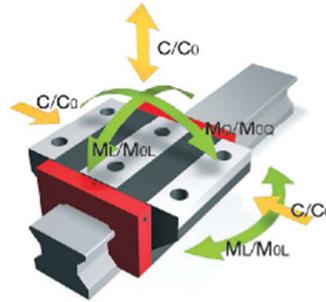


Figura 34: Capacidad de carga de un sistema de guías lineales de bolas de Schneeberger

La carga máxima que va a soportar el sistema patín guía en el caso de nuestra celda será la fuerza longitudinal provocada por la presión ya calculada anteriormente para el peor caso de 2.112 Newtons. Y el diseño geométrico en la versión 1.1 donde la distancia entre la base de la guía y el centro del eje es mayor, es de 74 milímetros, esto nos da un par:

$$M = F \cdot d = 62 \text{ N} \cdot 0.075 \text{ m} = 4.65 \text{ Nm} \ll M_{OL} = 146 \text{ Nm}$$

Con la utilización de este rediseño y estas guías se intentó aprovechar las piezas existentes hasta entonces, esto provocó el incremento de tamaño de la celda, especialmente en altura ya que las piezas, y en especial tanto el cuerpo del bloque como el cerramiento del lado muestra no estaba optimizado geoméricamente para ser utilizados con estas guías, no se utilizaron, por tanto, las referencias transversales de los patines en las versiones desde la 1.1 hasta la 2.0 ambas incluidas y por tanto el alineamiento de ambos bloques en el plano horizontal se hizo manualmente. No sería hasta la versión 3.0 cuando se optimizó toda la celda geoméricamente, aunque con el mismo diseño conceptual para reducir el tamaño y estando optimizada a este sistema de traslación.

Sistema de transmisión

El sistema de transmisión conceptualmente en su versión final no se diseñó hasta la versión 1.2, ver Figura 35, antes de esta versión los esfuerzos de diseño, fabricación y pruebas fueron encaminados principalmente al bloque de inyección y solo se plasmaron ideas en los diseños 3D pero que no se llegaron a fabricar, estas ideas iban desde instalar un único motor paso a paso en un solo extremo y que el par necesario para acelerar el capilar y vencer las resistencias de las juntas del lado opuesto se transmitiera a través del capilar. Esta solución se descartó tras la versión 0.2, después haber calculado el par máximo de fricción por junta, que se ha visto en secciones anteriores cuando se introdujeron las juntas y entender que es un valor demasiado grande y que provocaría un par de torsión que supondría un riesgo de rotura para el capilar de zafiro, véase la sección donde se hace la introducción del zafiro. También se presentó en alguno de los diseños la propuesta de tener dos motores a ambos lados sincronizados, en la versión 0.3 presentada en el MESDI 2014

en Melbourne en concreto se mostraba la posibilidad de tener dos motores neumáticos, aunque se descartó por la dificultad que entrañaba la sincronización. Una opción que podría haber funcionado y no se llegó a fabricar era la de tener dos motores paso a paso sincronizados mediante el sistema de control, se contactó con la empresa Oriental motors que propuso un sistema de control que permitía precisamente el tener a dos motores totalmente sincronizados, de todas maneras finalmente la solución escogida fue la de un único motor paso a paso con una sincronización mecánica a base de engranajes, se decidió por esta opción pues la sincronización mecánica es muy robusta y muy difícil de perder la sincronización a no ser que ocurra una rotura física de alguno de los componentes.

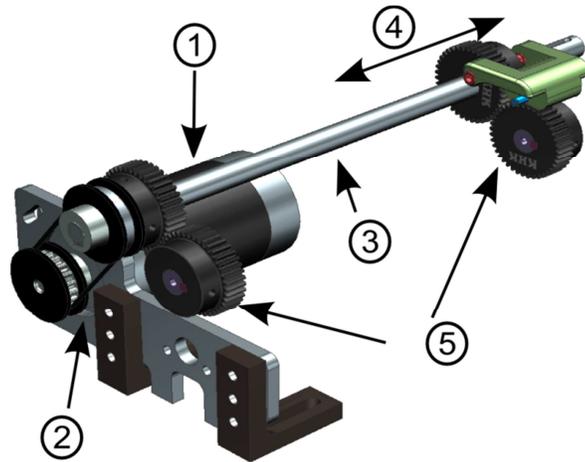


Figura 35: Sistema de transmisión de la celda de alta presión y temperatura

Se usó como motor un híbrido paso a paso RS, modelo 191-8384 cuyas características se pueden ver en la tabla siguiente:

Ángulo de paso	1.8°
Par de sujeción	1.2Nm
Tensión nominal	6 V dc
Tamaño del bastidor	56.4 x 56.4mm
Diámetro del eje	6.35mm
Corriente nominal	1,8 A
Resistencia por fase	3.5Ω

Tabla 7: Características del motor híbrido paso a paso RS 191-8384

El motor se había reciclado de un proyecto antiguo y no se disponía de las curvas par velocidad, aunque se estima que a las velocidades de entre 50rpm y 250 rpm a las que habitualmente giraría el capilar debía corresponderse aproximadamente a 0.5Nm

El motor se controló mediante controladores de motores ICEPAP desarrollados en el ESRF y optimizados para aplicaciones de alta resolución y que cubren la mayoría de los requerimientos en experimentos con radiación sincrotrón, la conexión se hizo mediante un conector de panel Souriau de 8 vías modelo UT00128PH6.

A continuación, se muestra una tabla con la configuración del ICEPAP para dicho motor:

Numero de fases	2
Numero de pares de polos	50
Modo de regulación	Corriente
Resistencia por fase	3.5 ohms
Voltaje nominal	50 V
Voltaje idle	3.94 V
Corriente nominal	1.80 A
Corriente idle	50 A
Sobrecorriente	0
Regulación de corriente (ganancia)	Baja
Regulación de corriente (proporcional)	15
Regulación de corriente (integral)	0.1
Regulación de corriente (derivada)	0
Pasos por vuelta	200
Velocidad (pasos / vuelta)	800
Tiempo de aceleración	10 segundos

Tabla 8: Configuración del ICEPAP para el motor híbrido paso a paso RS 191-8384

El motor se unió al eje principal mediante un sistema de poleas consistente en dos poleas síncronas dentadas métricas de paso T5 de aluminio para correa de 6 milímetros de ancho de la casa HPC modelo 20T5-11 que tiene 20 dientes y una correa de poliuretano de la misma casa, de la cual se calculó teóricamente y confirmo con la aplicación WEB de B&B Manufacturing (<https://www.bbman.com/belt-length-calculator/>) que serían necesarios 45 dientes y 225 milímetros de longitud para cubrir los 62.5 milímetros de distancia entre ejes de polea, el modelo es T5/225/6 según norma DIN 7721-1, es capaz de girar a una velocidad máxima de 40m/s. En la última versión 3.0 se prescindió de este sistema de poleas y se prefirió simplificar la unión del eje principal al motor, realizando una conexión directa mediante un acoplamiento de disco de alto par. A continuación, se muestran los cálculos de par máximo que puede transmitir la correa T5 según el fabricante:

$$M (Nm) = \frac{M_{spez} \cdot z_1 \cdot z_e \cdot b}{100} = \frac{0.3 \cdot 20 \cdot 10 \cdot 22,5}{100} = 13.5 Nm$$

- M_{spez} valor tabulado que es 0.3 Ncm/cm para velocidad de 150 RPM y correas métricas T5
- Z_1 numero de dientes en la polea pequeña
- Z_e numero de dientes en la contacto
- b longitud de la correa en cm

El eje principal es una barra cilíndrica de 12 milímetros de acero inoxidable austenítico AISI 316, este eje ha sufrido varios rediseños a lo largo del tiempo, se comenzó con un eje liso de 12 milímetros y se reutilizó uno de los agujeros del sistema de guiado lineal drylin® de IGUS, después de haberlo descartado como sistema de translación, como apoyo de este eje, esto continuó hasta la versión 3.0. Aunque después de la versión 1.2 se redimensionó a un eje de 8 milímetros por dos principales motivos, primero para insertar en los agujeros un sistema de rodamientos de forma que el giro fuera sobre rodamientos y no en un sistema de fricción y que a su vez se pudiese restringir el desplazamiento longitudinal del eje, segundo se pretendía instalar un sistema de deslizamiento longitudinal pero con la rotación restringida para la transmisión del bloque de inyección que debía desplazarse habitualmente para cargar la muestra, el objeto de esto es no tener que hacer el alineamiento de los engranajes de ambos bloques de inyección para que sus dientes entrasen en contacto al mismo tiempo cada vez que se cargaba la muestra, se encontró una solución comercial de la casa IKO, serie "Linear Ball Spline" que se muestra a continuación, Figura 36.

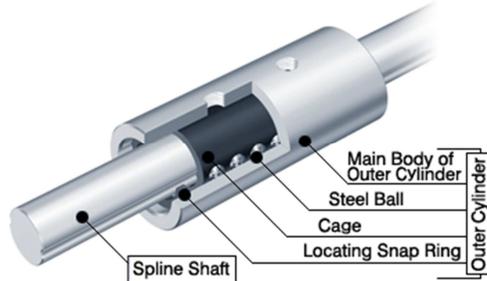


Figura 36: Guía lineal Spline de IKO

Este sistema con eje de 8 milímetros se descartó por dos motivos, primero que aunque el fabricante del sistema de deslizamiento longitudinal con la rotación restringida, IKO, no proporcionaba un límite de par que soportaba el sistema, había serias dudas que pudiese llegar a los pares del resto de componentes y por tanto fuese un punto débil de la cadena y segundo y más importante el eje de 8 milímetros no era suficientemente rígido y flectaba a altas velocidades con el par de la pulea haciendo ruido, vibraciones e incluso algunas veces provocaba el parado del motor.

Con la vuelta al eje de 12 milímetros, el problema de mantener el alineamiento de ambos engranajes en su desplazamiento para cargar la muestra se solucionó finalmente con una chaveta con un ajuste deslizante que permitía el deslizamiento y mantenía la posición angular, el deslizamiento no es tan fluido como con el sistema de IKO pero suficientemente bueno para tener sensibilidad en el movimiento del bloque y evitar dañar el capilar. El problema del deslizamiento longitudinal persistió hasta el rediseño en la versión 3.0, donde ya no se reutilizó el agujero del sistema de guiado lineal drylin® sino que se hizo un bloque *ex professo*.

La transmisión entre el eje principal y los ejes de ambos bloques de inyección siempre fue a través de engranajes de precisión, esto desde un principio ha sido un punto clave pues había que conseguir la perfecta sincronización en la aplicación de pares en ambos bloques para que el capilar no sufra un momento de torsión a través del más que el necesario para acelerarlo, además es importante que los engranajes de ambos lados tuvieran los dientes alineados de manera que los dientes entrasen en contacto al mismo tiempo y no existiese una desincronización temporal en la aplicación del par. Primeramente se seleccionaron unos engranajes dobles helicoidales, desarrollados por el fabricante de automóviles francés André Citroën, estos, al igual que los engranajes helicoidales, tienen la ventaja de transmitir energía suavemente debido a que los dientes del engranaje se acoplan y desacoplan simultáneamente, esto es ideal para nuestra aplicación pues minimizaría al máximo posibles picos en la aplicación del par sobre el capilar, además el empuje lateral de una mitad está compensado con el de la otra mitad. Esto significa que las espigas de engranajes pueden ser utilizados en cajas de cambios sin necesidad de producir un empuje sustancial y se auto alinean por lo que en cierta manera se resolvía también en cierto grado el problema del deslizamiento longitudinal del eje que como se vio antes no quedó completamente resuelto hasta la versión 3.0. A pesar de todo esto se desestimó esta opción, se imprimieron en polímeros mediante fabricación aditiva y se comprobó su eficacia pero la construcción en materiales metálicos tenía unos precios prohibitivos para el proyecto.

Finalmente se optó por unos engranajes cilíndricos paralelos de dientes rectos SS1-40C de KHK fabricados en acero al carbono S45C, con 40 dientes, modulo 1 (según norma ISO 701), ángulo de presión 20° y una precisión JIS grado N8 (JIS B1702-1: 1998) JIS grado 4 (JIS B1702: 1976). Estos engranajes poseen un backlash de 0.08 a 0.18mm y un par último permitido de 14.7Nm y para durabilidad de 1.45Nm.

Para poder transmitir el par de giro desde los engranajes al eje y principalmente para conseguir un buen alineamiento y cualquier posibilidad de movimiento se emplearon dos chavetas calvadas de 4x4 milímetros según norma DIN 6885/1 de 20 milímetros de longitud la del engranaje fijo y 50 milímetros la del engranaje deslizante, sobre la segunda deslizaba el engranaje que se movía con el bloque de inyección que se retiraba para cargar la muestra.

Se muestra a continuación las estimaciones de pares máximos que pueden transmitir cada componente, no se han hecho cálculos exhaustivos dinámicos, sino simplemente una estimación para comprobar que el sistema funcionaría, de todas maneras, la principal resistencia de las juntas en el bloque de inyección se comprobó que era mucho menor de la calculada teóricamente.

Juntas FLEXISEAL	Engranaje KHK	Par motor	Sistema de poleas
0.52 Nm*	1.45 Nm	0.5 Nm	13.5Nm

Sistema de cierre automático

Se diseñó un sistema de cierre automático, la idea de este sistema es que cuando la celda estuviera en posición cerrada se bloquearía automáticamente para soportar las fuerzas debidas a la presión y este bloqueo no dependiera de ninguna acción del usuario. Hay que comentar que este bloque es bastante crítico pues cuando se aplica presión las fuerzas longitudinales tienen la misma dirección que el sistema de guías lineales y por tanto si no está bloqueado uno de los bloques puede desplazarse bruscamente hacia el exterior pudiendo causar un accidente. Dejar esta acción de bloqueo únicamente al usuario sin ningún mecanismo de seguridad se estimó peligroso.

Gran parte de las piezas del sistema se fabricaron mediante fabricación aditiva, esta técnica permite una gran libertad a la hora de crear formas geométricas y esto no incurre en el precio final de fabricación, pues este solo es función de la cantidad de material y no de la geometría. Haciendo uso de esta libertad se diseñó un mecanismo relativamente complejo.

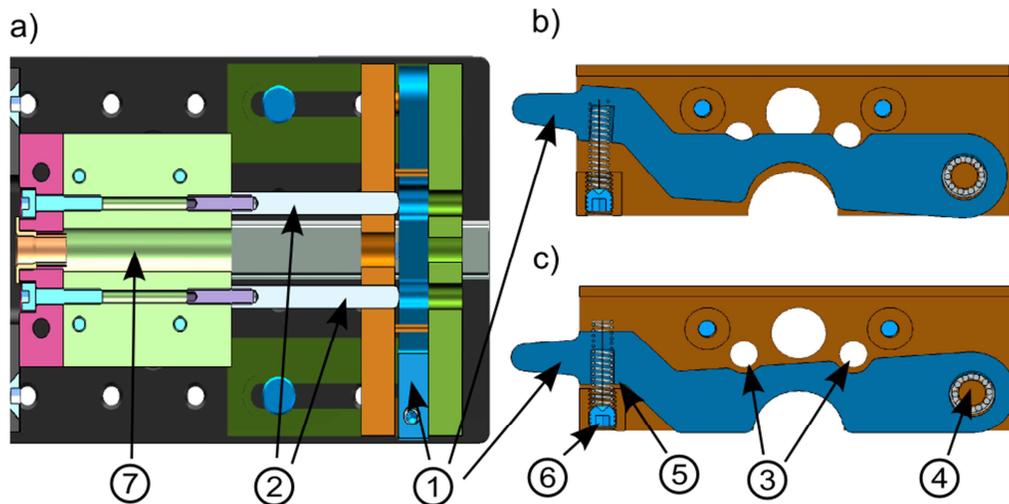


Figura 37: a) sección plana. b) sección transversal con el sistema normalmente cerrado c) sección transversal con el sistema abierto. 1 Pestillo, 2 pasadores cilíndricos, 3, guías de los pasadores, 4 Rodamiento, 5 resorte de compresión 6 tornillo para configurar la tensión del resorte 7 bloque de inyección.

El mecanismo consiste en dos posicionadores cilíndricos unidos rígidamente mediante tornillos al bloque de inyección, ver piezas 2 y 7 en la Figura 37. Estos posicionadores atraviesan el sistema de cierre automático a través de dos agujeros pasantes en las dos piezas contiguas al pestillo, ver posición número 3 en la Figura 37. Existe un pestillo correspondiente a la pieza azul marcada en la Figura 37 como 1, este pestillo está montado en un rodamiento que permite su rotación en la dirección longitudinal. La posición normal de éste es hacia arriba como se puede ver en la parte b) de la Figura 37 gracias a un resorte de compresión que lo empuja hacia arriba, la fuerza de este resorte es regulable gracias al pequeño tornillo sin cabeza que se puede ver en la Figura 37 y posición 6. Por tanto en situación normal los dos agujeros pasantes están bloqueados mediante el pestillo evitando que el bloque de inyección pueda retroceder bajo la acción de

la presión. Para evitar que tenga un pequeño juego debido a la tolerancia mecánica inevitable el pestillo tiene una ligera inclinación de 5 grados de forma que la parte baja es más ancha que la de arriba y cuando se cierra hace una ligera presión sobre los pines de forma que no exista ninguna holgura entre ellos.

Sistema de calentamiento

Se instaló un sistema de calentamiento similar al presentado por Chupas y otros consistente en un cable calefactor de Thermocoax con extremos fríos, vaina de inconel, diámetro exterior de 1 milímetro, con una zona caliente central de 25 centímetros de longitud y dos zonas frías en cada extremo de 50 centímetros de longitud, modelo SEI 10/25, esta resistencia consisten en una parte central de níquel/cromo 80/20 en la parte caliente y cromo/circonio en la parte fría recubierto de un polvo aislante de óxido de magnesio y una vaina exterior de Inconel, es muy compacto, la vaina puede entrar en contacto con un metal y que se pueden moldear para tomar la forma necesaria según la aplicación y con una entrada de 9V son capaces de disipar 25W de potencia, en nuestro caso se instalaron en forma espiral alrededor de una cilindro de acero de 4 milímetros de diámetro exterior y 30 milímetros de longitud y ambos cilindros estaban montados en una pieza aislante de Macor[®] que contaba además con un termopar tipo K de cromel (Ni-Cr) alumel (Ni-Al) con un rango de temperatura de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+1372\text{ }^{\circ}\text{C}$ y situado en una posición donde la temperatura tenía una tendencia similar a la de la muestra, para conseguir este punto se hicieron varias pruebas insertando un termopar dentro del capilar de zafiro y el termopar en distintas posiciones en la pieza de macor hasta encontrar una posición donde la diferencia de temperaturas entre éste y la muestra era constante en un rango amplio de temperatura entre 150° y 200°C , se caracterizó esta diferencia de temperaturas y se aplicó la corrección, obteniendo una temperatura de la muestra estable con una variabilidad menor de 5 grados. En un apartado siguiente se verán algunas graficas con esta diferencia de temperaturas.

El sistema de control consistía en una fuente de potencia SM 70-AR-24 de Delta Electronika, una fuente de 800W capaz de dar 0 a 35 voltios con una corriente hasta 24 amperios y de 0 a 70 Voltios con hasta 12 amperios controlada remotamente por un registrador con controlador de PID nanodac[™] de Eurotherm.

Eurotherm nanodac

A continuación, se muestra cómo se efectuaron las conexiones del nanodac para configurar el sistema de control:

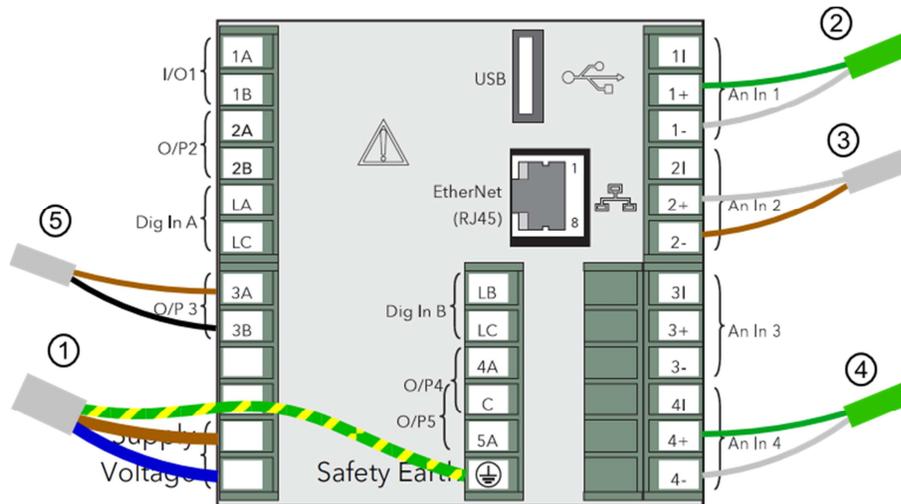


Figura 38: Vista trasera del controlador Nanodac de Eurotherm

El Nanodac posee cuatro entradas analógicas, que se pueden ver a la derecha de la Figura 38, en las que es posible configurar para conectar distintos tipos de entradas: voltaje en corriente continua, mili voltaje en corriente continua, miliamperios en corriente continua (requiere derivación externa), termopar, sondas RTD (2 y 3 hilos) y digital (cierre de contacto).

La posición 1 corresponde a la alimentación eléctrica del Nanodac, se puede alimentar a tensión estándar: 100 a 230 V CA \pm 15% ((48 a 62Hz)) o a baja tensión: 24 V CA (+20% - 15%) (48 a 62 Hz), o bien 24 V CC (+10% -20%), en nuestro caso se utilizó la corriente alterna de la red española 230 voltios de corriente alterna a una frecuencia de 50Hz conectado como se muestra en la Figura 38.

En la posición 2 y 4 se conectan 2 termopares tipo K, con atención especial a la polaridad pues el polo positivo de Níquel-Cromo y que generalmente va codificado con un aislante verde se conectó al borne positivo y el polo negativo de Níquel-Aluminio que generalmente va codificado con un aislante blanco se conectó al borne negativo, y se configuran las entradas para lectura de termopar de tipo K, la posición 2, canal 1 se encuentra el termopar que se posiciono en la pieza de macor y que será el regulador de temperatura.

En la posición 3 según la Figura 38 se conecta en paralelo con el DI30 la salida de los transductores de presión que recordamos que tenían una señal de salida de entre 0 y 10V y se configura esta entrada para estar en el rango de voltaje en corriente continua de 10V.

La posición 5 es la salida analógica O/P3, es una salida de corriente que permite unos rangos configurables entre 0 y 20 mA de corriente, o en tensión entre 0 y 10 V, en

nuestro caso se ha utilizado como salida en tensión limitada a 0 a 4 voltios, algo menor por precaución que los 0-5V de señal de entrada que acepta la fuente de potencia SM 70-AR-24

Programación nanodac

A continuación, en la Figura 39 se muestra el diagrama de bloques de la programación del Nanodac mediante el software Itools del dicho fabricante para realizar la regulación de la temperatura de la muestra:

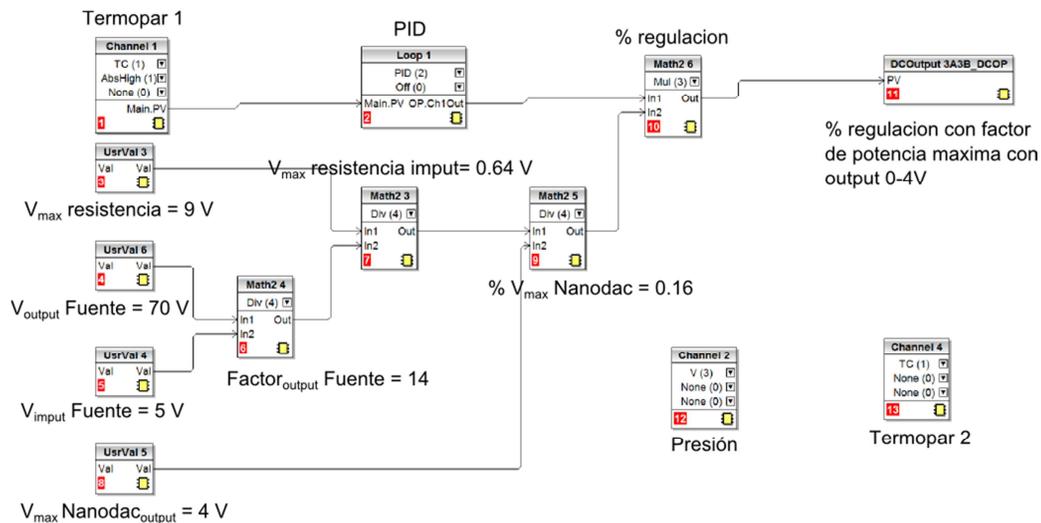


Figura 39: Bloques de la programación del Nanodac con salida a fuente de alimentación con el software Itools

Se aprecian los 3 bloques dedicados a las tres entradas analógicas: Termopar 1 (Channel 1), Presión (Channel 2), Termopar 2 (Channel 4), configurados como termopar el canal 1 y 4 y como entrada de corriente el canal 2 para poder medir la presión, en el software de programación itools existe la posibilidad de añadir distintas configuraciones a cada bloque, como alarmas, tipo de termopar, límites, etc... que no se han utilizado por ahora.

El loop 1 o control de lazo es el que hace el control, se define como un control PID y tiene como entrada la temperatura en el termopar 1, dentro del bloque se define la temperatura de consigna y permite realizar una operación de auto calibración de los parámetros de PID a parte de una serie de diferentes opciones que no se han utilizado en nuestro caso.

A continuación, se definen una serie de variables y operadores matemáticos para aplicar un factor de corrección al valor de salida del lazo que es un escalar en tanto por ciento. El objetivo de esto es tener un voltaje de salida en el bloque DCoutput3A3B que haga la regulación de voltaje en la fuente y que tenga en cuenta la potencia máxima que la resistencia puede soportar.

La fuente a partir de una entrada de voltaje de 0-5V hace una regulación de voltaje de salida de 0-70V, el voltaje de salida es directamente proporcional al de entrada, por tanto, en el bloque math24 se calcula este factor de proporcionalidad entre la

entrada y salida que es 14. El voltaje máximo que acepta nuestra resistencia termocoax, como ya se comentó anteriormente, es de 9 voltios por tanto este es el máximo voltaje que la fuente debería dar, en el bloque math32 se calcula teniendo en cuenta la proporción entre entrada y salida de la fuente cuantos voltios deberían ser la entrada para que la salida sean estos 9 voltios y el resultado es 0.64 voltios.

El bloque math25 se calcula que porcentaje de los 4 voltios de voltaje límite de salida que hay en el bloque DCoutput3A3B del nanodac suponen estos 0.64, este valor de 4 voltios se define tanto en el UsrVal5 como parámetro en el DCoutput3A3B y como se comentó en un apartado anterior es un valor convencional elegido para evitar ir a los 5 voltios que sería el límite de entrada de la fuente, pero tener suficiente potencia para poder hacer una buena regulación.

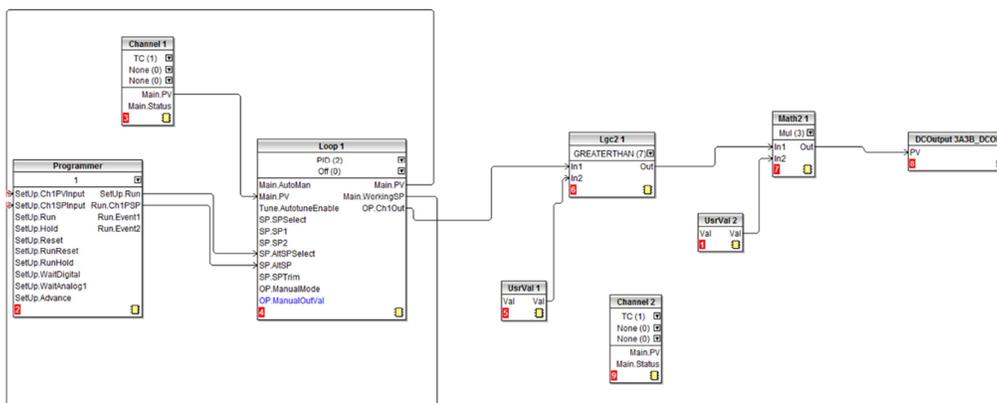


Figura 40: Bloques de la programación del Nanodac con salida a relé con el software Itools

Anteriormente a poner este sistema en funcionamiento se diseñó otro en el que en lugar de utilizar una fuente de alimentación se utilizaba una resistencia de 230V que se alimentaba directamente de la red y se conmutaba con un relé de estado sólido con una entrada TTL (0-5V) que salía igualmente por el DCoutput3A3B, los bloques matemáticos sirven para convertir la salida del loop PID de un porcentaje que se compara con un valor, en este caso 0% dando una salida booleana (0 o 1), y este valor se multiplicaba por 5V para aplica 0 o 5V a la salida, este sistema nunca se llegó a implementar en la celda. Se puede ver la programación del Nanodac en la Figura 40.

Fuente de alimentación

La fuente de alimentación SM 70-AR-24 de Delta Electronika es la encargada de dar potencia a la resistencia con la señal del Nanodac. Antes de comenzar y para poner la fuente en funcionamiento es necesario que haya un puente en CON A, esto es usado como sistema de seguridad general de la unidad, a falta de este puente la fuente no dará potencia. También la parte trasera es necesario hacer puentes entre el + y S+, y entre - y S en el "Sense Block" para que la unidad funcione normalmente, estos bloques permiten otras funcionalidades conectados de distintas formas pero que no son relevantes para nuestro caso.

La fuente de alimentación SM 70-AR-24 de Delta Electronika permite ser controlada remotamente mediante una señal analógica desde el nanodac, esta señal de voltaje ha de ser de 0 a 5V y es posible que controle el voltaje o la intensidad de salida de la fuente, en caso de querer controlar la intensidad de la fuente se conecta esta señal (0-5V) entre el pin 1 (masa) el pin 2 del conector db-15 CON E y en el caso de que se desee que la fuente regule el voltaje se utilizaran los pines 1 (masa) y el 11. En nuestro caso se conectó para hacer un control de voltaje tal cual se muestra la Figura 41 y siguiendo el mismo código de colores para los cables usado en la Figura 38 del nanodac. A partir de aquí la fuente dará un voltaje de salida de entre (0-70V) directamente proporcional al voltaje aplicado entre los pines 1 y 11 (0-5V), es decir $V_{output} = 14 \times V_{input}$.

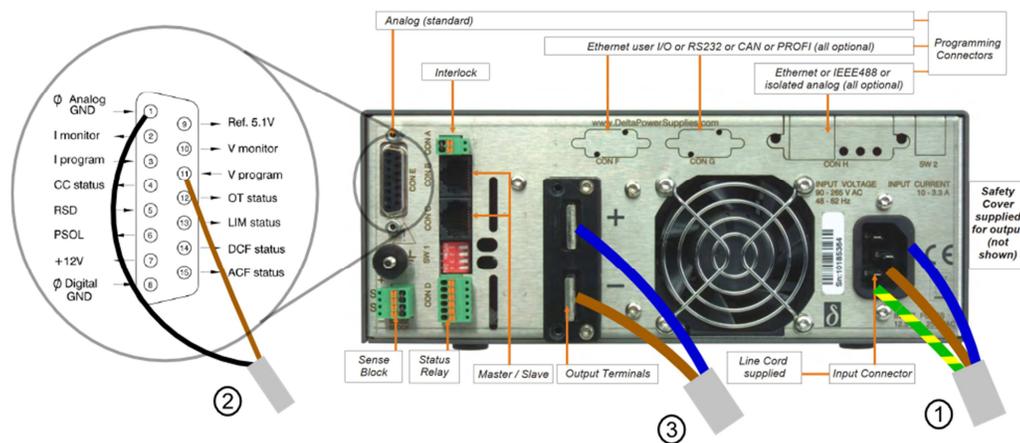


Figura 41: Parte trasera de la fuente de alimentación SM 70-AR-24 de Delta Electronika incluido un diagrama de las conexiones realizadas.

Se hubieron de configurar igualmente los interruptores del bloque SW1 que tiene las funciones que se especifican en la tabla siguiente:

Interruptor	Izquierda	Derecha	Configuración
SW1	Programación opcional	Programación vía CON E	Derecha
SW1	“Output off” al inicio	“Output on” al inicio	Izquierda
SW1	DFC led no activo	DFC led activo	Derecha
SW1	Op. esclavo /Master serie	Op. esclavo /Master paralelo	Derecha

En la parte trasera también y en la posición 3 están los “Outputs Terminals”, que es por donde alimentaremos a nuestra resistencia calefactora, hay que tener en cuenta los diámetros de los cables a utilizar 4 mm^2 según recomienda el fabricante de la fuente.



Figura 42: Vista frontal de la fuente de alimentación funcionando y dando la máxima potencia programada a la resistencia termocoax de $4,3 \Omega$

Una vez configurada la parte trasera con todas las conexiones hechas y los interruptores en su posición se ha de encender la fuente desde el panel frontal que se muestra en la Figura 42 y en el botón "ON/OFF", se selecciona el tipo de funcionamiento de la fuente, esto se hace mediante pulsaciones en el botón Remote/Local, y se puede seleccionar entre que la fuente funcione de manera manual (leds remote CV y remote CC apagados), que se controle remotamente el voltaje (leds remote CV encendido y remote CC apagado), que se controle remotamente la corriente (leds remote CV apagado y remote CC encendido) o que se controle remotamente ambos el voltaje y la corriente (ambos leds encendidos). En nuestro caso como se cableo el pin número 11 que permite que la fuente regule el voltaje se debía seleccionar la opción "Remote CV".

Se utilizó una opción que existe en la fuente para limitar la corriente y voltaje, las limitaciones configuradas en corriente y voltaje se pueden consultar pulsando el botón "DISPLAY LIMITS" y se fijan mediante un potenciómetro que se puede accionar con un pequeño destornillador a insertar en un pequeño agujero junto a los led "VOLTAGE LIMIT" para limitar el voltaje o "CURRENT LIMIT" para limitar la corriente, en nuestro caso y para evitar riesgos de dañar la resistencia por exceso de potencia se limitó el voltaje a 9 voltios y la corriente a 2,5 amperios poniendo así el límite de potencia que se podía entregar a 22,5W. Cuando el sistema de control pedía a la fuente exceder estos límites el correspondiente led "VOLTAGE LIMIT" o "CURRENT LIMIT" se iluminaba en rojo y limitaba la corriente o voltaje a los límites.

A continuación y con todo conectado se pulsa el botón "OUTPUT ON/OFF" entonces el led "OUTPUT ON" se pondrá verde y la fuente comenzara a enviar potencia regulada a la resistencia, se ha de regular la corriente máxima a entregar en el potenciómetro bajo el led "CC", en el caso de que la corriente que necesite la resistencia para el voltaje que se está demandando a través del control remoto sea mayor que la corriente que se configure manualmente en este potenciómetro no habrá una regulación efectiva por voltaje y se iluminara el led CC. Al ya estar limitada la corriente en los límites que se veían en el apartado anterior mediante el destornillador esta se puede subir directamente a valores mayores de 2.5 amperios de modo que no haya ninguna restricción de la corriente y que el regulado se haga remotamente a través del voltaje que envía el nanodac, en el caso de que el nanodac para alcanzar la temperatura solicitase a la fuente

una potencia superior al límite fijado de corriente máxima en este último potenciómetro se iluminara el led "DC FAIL" en rojo, indicando que la fuente no es capaz de suministrar toda la potencia que le pide el nanodac, se puede acceder a saber cuánta es esta potencia (voltaje e intensidad) pulsando el botón "DISPLAY SETTINGS"

Pruebas

A continuación, en la Figura 43, se puede observar la evolución de la temperatura y el comportamiento de la regulación de temperatura con el sistema descrito.

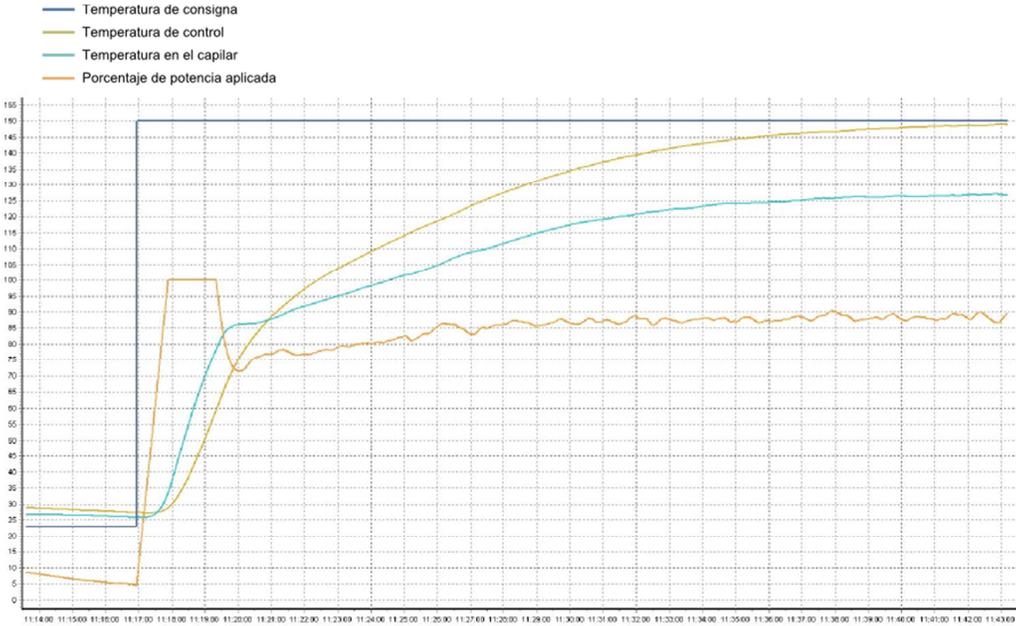


Figura 43: Evolución de la temperatura mediante el sistema de control PID

Versiones de la celda

Desde marzo del 2014, fecha de comienzo de este doctorado se han realizado varias versiones del diseño, perfeccionando algunos componentes en base a cálculos o a la experiencia, algunas de ellas se han llegado a fabricar otras no, a continuación, se muestra una tabla resumen con todas las versiones de la celda:

Versión		Fabricado
0.1	Diseño muy preliminar con el sistema de férulas para unir el capilar y el sistema de empaquetamiento (rodamiento - anillo de apoyo – junta - cuerpo de cuerpo del bloque de inyección). El rodamiento trasero (lado transmisión es el fijo y el frontal (lado muestra) deslizante. Sin sistema de transmisión ni deslizamiento diseñado.	
0.2	Diseño con el rodamiento frontal fijo y el trasero deslizante, sistema de transmisión a través de capilar que soportaría todas las tensiones de torsión. El sistema de traslación son 3 ejes de guiado lineal, que a su vez sirven de soporte al sistema calefactor.	
0.3	Idéntico sistema al anterior, pero con doble motor y sincronización electrónica. Presentado en el congreso MEDSI 2014 en Melbourne.	
1.0	Como novedades respecto al anterior, destaca el rodamiento frontal de contacto angular para soportar las cargas axiales, la unión de férulas con el capilar está fabricada en el mismo eje, y el cuerpo del sistema de inyección tiene 3 agujeros roscados para insertar el sensor de presión y las entradas del medio presurizante. También para el sistema de guiado lineal se escoge la solución comercial drylin® de IGUS	✓
1.1	Primer sistema de cierre automático y fijaciones en el sistema de traslación	
1.2	Cambio importante en el sistema de traslación, se sustituye los ejes de guiado lineal drylin® por una única guía lineal perfilada de bolas monorraíl BM de Schneeberger. Se añade el sistema de cierre de seguridad, sistema de transmisión a través de capilar que soportaría todas las tensiones de torsión.	
1.3	Se añade un sistema de transmisión mecánico entre los dos ejes de los bloques de inyección, los engranajes son del tipo doble engranaje helicoidal “Citroën”	
2.0	Diseño comisionado y utilizado satisfactoriamente en experimentos para la toma de datos de difracción de cementos.	✓
	Se establece la disposición de rodamientos ajustada con fijación cruzada espalda a espalda. También existen mejoras en el eje del sistema de transmisión.	
3.0	Mejoras importantes en el eje que cuenta con un sistema roscado para acoplar el sistema de férulas proporcionado por el fabricante Swagelok, mejoras geométricas para insertar el eje sin dañar las juntas y un sistema de chavetas en la unión con la transmisión. Reducción del tamaño del cuerpo optimizado para el sistema monorraíl de Schneeberger que pasa además a ser el soporte del sistema de transmisión, desaparecen los cerramientos exteriores del bloque de inyección. Y también desaparecen el sistema de polea pues el motor está directamente unido al eje.	¹ ✓

Tabla 9: Tabla resumen con las diferentes versiones del diseño la celda de alta presión y temperatura

¹ Nota aclaratoria: La versión 3.0 se ha diseñado y está actualmente en proceso de fabricación, pendiente de pruebas de comisionado, por lo que no se discute detalladamente en esta memoria.

Versión 0.1

La primera versión de la celda, Figura 44, realizada en los primeros meses ya contenía gran parte de los conceptos que se han mantenido en los últimos diseños, la selección del capilar de zafiro con el sistema de férulas, un eje rotativo con las juntas PTFE de FLEXISEAL de Parker, la configuración de rodamientos era algo distinta, se había optado por una disposición de rodamientos del lado fijo, lado libre, siendo el lado fijo el rodamiento pequeño del lado de la transmisión, en versiones posteriores aún con la misma disposición el rodamiento fijo será el más próximo a la muestra pues existe la restricción de la unión al capilar que impide que los lados del eje próximos al capilar tengan un grado de libertad en la dirección longitudinal.

Se puede observar también en este diseño el concepto “sándwich” donde el cerramiento exterior se une al apoyo de la junta lado muestra quedando el otro apoyo entre dos piezas, esto obligaba a que los dos apoyos fuesen distintos y por tanto encarecía la fabricación. En esta versión aún no existe un sistema de translación ni sistema de transmisión, por lo que no existe ninguna pieza para adaptar estos dos sistemas. Las conexiones para las férulas son del fabricante Swagelok y van soldadas al cuerpo del bloque de inyección y al eje.

Prácticamente todas las piezas son de geometría de revolución lo que abarataría la producción, aunque con la necesidad de implementar el sistema de translación y el sistema de transmisión no permitieron en las versiones posteriores continuar con esta geometría.

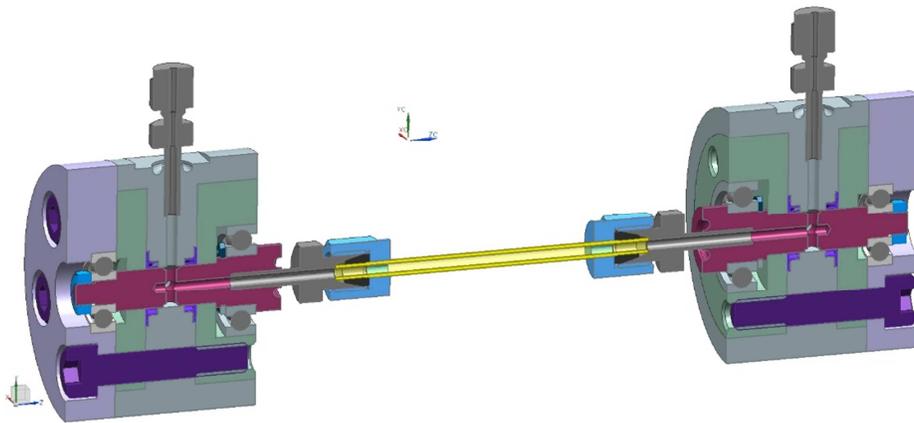


Figura 44: Celda de alta presión y temperatura, versión 0.1

Versión 0.2

Esta segunda versión del diseño de la celda, Figura 45, tiene como novedad más destacada la disposición de rodamientos, se continúa con lado fijo, lado libre pero el rodamiento frontal pasa a ser el fijo. Por todas las razones que se mencionaron en la versión 0.1, se adopta el sistema “sandwith” con los dos cerramientos como piezas exteriores que hacen el apriete sobre los dos anillos de apoyo y el cuerpo del bloque de inyección.

Aparece un primer diseño de sistema de translación, transmisión y calentamiento, que es lo que obliga a crear la pieza que sirve de apoyo del rodamiento y cerramiento del lado muestra y que va a ser la encargada de hacer un centrado del rodamiento donde se apoya el eje en el centro geométrico de los ejes de las tres barras que funcionarían como sistema de translación.

El sistema de translación son unas barras de 8 milímetros de diámetro montadas en unas piezas comerciales clampex® de KTR que permite a parte del deslizamiento longitudinal restringirlo mediante su apriete.

El sistema de transmisión consiste en un único motor acoplado mediante un acoplamiento flexible de fuelle a uno de los dos ejes, a los que se les ha modificado la longitud para permitir este acoplamiento. Todo el par para realizar la rotación se transmite al bloque opuesto a través de capilar que por tanto va a soportar todas las tensiones de torsión. Aun no se habían hecho cálculos de la resistencia del capilar de zafiro ni se ha evaluado la fragilidad de este en ciertos planos cristalográficos y por tanto aún no se considera necesario evitar los momentos de torsión sobre este.

Se propone un sistema de calentamiento muy similar al propuesto en publicaciones (Chupas, Chapman, Kurtz, Hanson, Lee, & Grey, 2008) con la posibilidad de tener 2 o 3 resistencias simultáneas que se deslizan en el mismo sistema de translación.

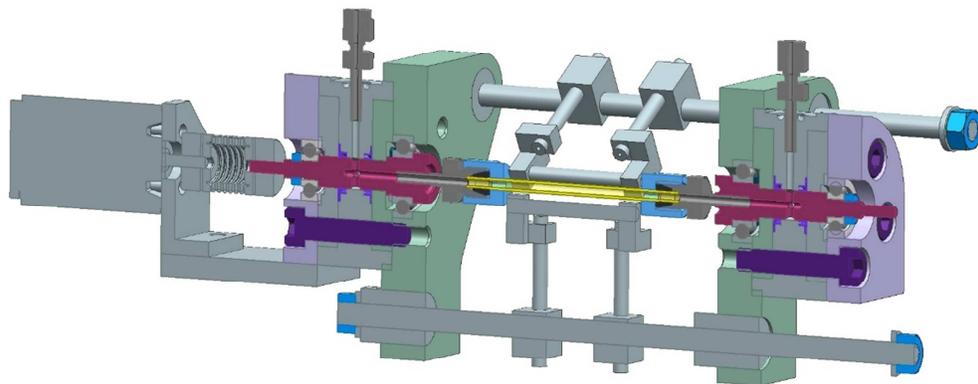


Figura 45: Celda de alta presión y temperatura, versión 0.2

Versión 0.3

De esta versión, Figura 46, se presentó un poster en el congreso internacional de diseño ingeniería mecánica aplicada a equipo de radiación sincrotrón (Mechanical Engineering Design of Synchrotron Radiation Equipment MEDSI 2014) que tuvo lugar en Melbourne, Australia entre el 20 y el 24 de octubre de 2014.

La mayor diferencia respecto a la versión anterior es la aparición por primera vez de dos motores para realizar la tracción de los dos ejes de manera simultánea y evitar así el par de torsión se transmitiera a lo largo del capilar, se estudió la posibilidad de utilizar motores neumáticos, que son los que aparecen en el diseño, por ser atractivos económicamente y por no requerir de alimentación eléctrica ni un sistema de control completo, simplemente aire a presión. En posteriores versiones se va a descartar esta opción ante la imposibilidad de tener un movimiento preciso y controlado y por tanto no conseguir una sincronización entre los dos ejes. Se estudiará la posibilidad de tener dos motores paso a paso dos motores paso a paso sincronizados mediante el sistema de control o mecánicamente.

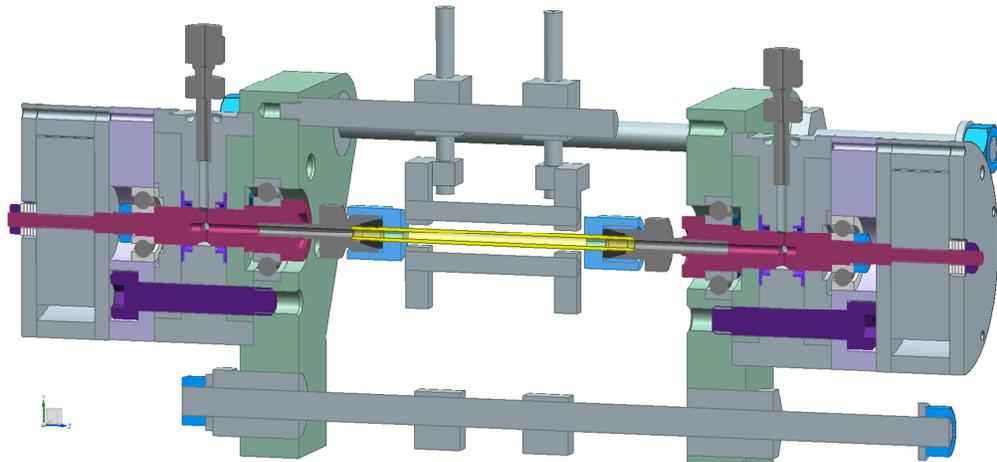


Figura 46: Celda de alta presión y temperatura, versión 0.3

Versión 1.0

Esta es la primera versión fabricada, Figura 47, existen muchas novedades:

Se instala por primera vez un sensor de presión en la celda para tener una medida precisa de la presión cerca de la muestra, tanto esta conexión como las otras conexiones de entrada para el tubo que conduce el medio presurizante se cambian de uniones soldadas a atornilladas, y además se utiliza el mismo tamaño de rosca con el objeto de que se pueda intercambiar la posición de las entradas y el sensor de presión, como se ha comentado al describir el bloque de inyección este roscado es un 1/4 GAS (BSPP British Standard Pipe Parallel thread) siguiendo las recomendaciones de la norma DIN 3852. Esto obligará a que el cuerpo del bloque de inyección aumente su tamaño longitudinalmente y que tanto este como las piezas de cierre no tengan una geometría de revolución sino de poligonal para apoyar las juntas del sistema de roscado. También el mayor tamaño del sistema roscado obliga a que el “sandwich” tenga cuatro tornillos de apriete en lugar de los cinco que se tenía en todas las versiones anteriores.

En el eje se substituye igualmente la unión soldada con el sistema de apriete de las juntas férulas por un mecanizado del sistema directamente en el eje, esto permite disminuir el tamaño de la celda longitudinalmente, aunque como veremos posteriormente y ya se comentó a la hora de describir el eje este sistema no será óptimo por haber unos requerimientos de acabados superficiales que no se conseguían con los mecanizados estándar de los talleres proveedores de piezas y por tanto el riesgo o tasa de fuga aumentaban.

Hay un cambio en el rodamiento frontal, el más próximo a la muestra, este pasa a ser un rodamiento más grande y de contacto angular, el modelo 7200BEP de SKF que tiene un ángulo de contacto de 40° y una gran capacidad de carga estática de 3.35 kilonewtons muy por encima de la carga máxima axial que ya se ha calculado. Este rodamiento es un seguro de problemas ante sobrepresiones pues es el encargado de transmitir toda la fuerza longitudinal que ejerce el eje debido a su presión interna al bloque de inyección mucho más robusto, por tanto, es un elemento clave.

Se substituye además en el sistema de guiado la solución comercial clampex® de KTR por la drylin® de IGUS, por permitir este sistema ejes de mayor diámetro, tener unas mejores prestaciones de deslizamiento y los plásticos de apoyo ser auto lubricantes, como única desventaja es que estos no se pueden bloquear y por tanto el bloqueo del movimiento se ha de realizar con otro sistema, en la fotografía de la Figura 47 no está instalado aun el sistema y en su lugar hay unas varillas roscadas con tuercas.

También se puede ver en la Figura 47 una pieza plástica de resina fotosensible producida mediante fabricación aditiva para acoplar una llave dinamométrica al eje y poder medir los pares estáticos de las juntas. No se presentan estos valores puesto que no eran reales ya que la junta FLEXISEAL estaba dañada y tenía una fricción superior a la normal.

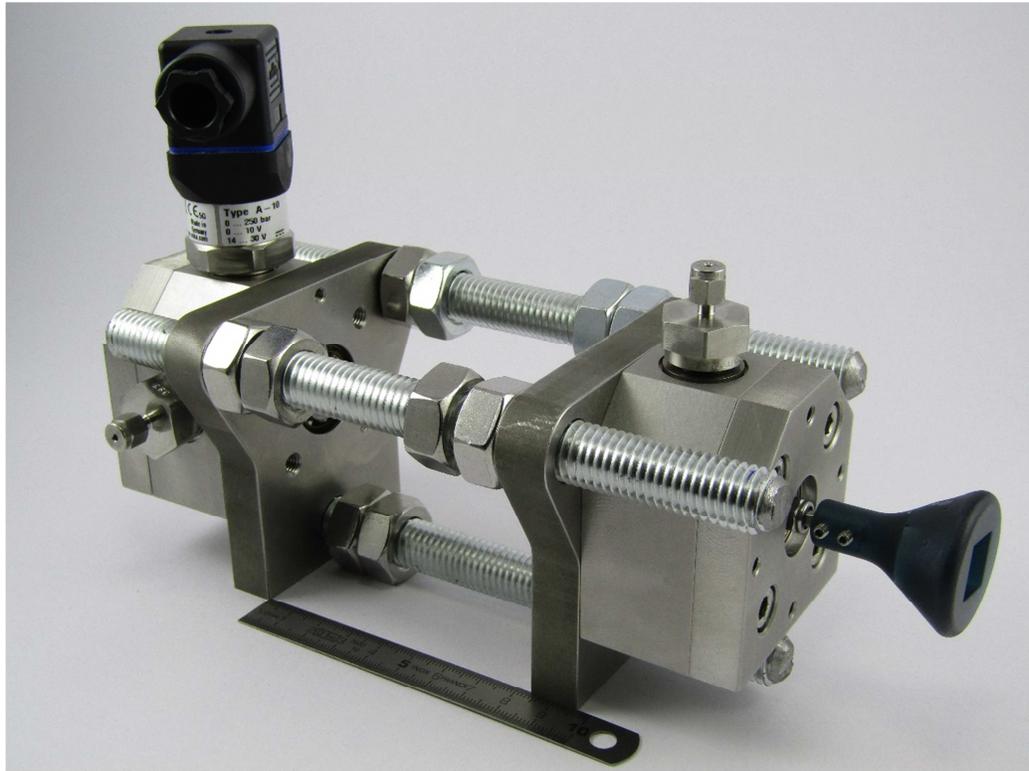


Figura 47: Celda de alta presión y temperatura, versión 1.0

Este primer modelo fabricado no llegó a funcionar debido a varios problemas que retrasaron mucho el proyecto y obligó a muchos cambios profundos en el diseño de la celda. Por tanto, se hicieron pruebas en el laboratorio pero no se comisionó con radiación sincrotrón. Los mayores problemas (y soluciones propuestas) se enumeran a continuación:

1. Las juntas FLEXISEAL demostraron ser extremadamente delicadas, sus paredes de PTFE eran muy finas y por la naturaleza del material muy maleables, ante una mala colocación las posibilidades de rotura eran muy elevadas. Esto se añadía a que por el diseño de la celda su colocación se hacía a ciegas. En el caso de la junta del lado de la muestra, por ejemplo, para insertarlas en su alojamiento de debía: 1) colocar el anillo de apoyo que las soportaba pero sin estar este apretado por el cerramiento exterior. 2) Introducir el eje en este momento sin tener el cerramiento colocado en su posición y por tanto con libertad de movimiento que podía afectar al posicionamiento de la junta, permitiendo que ésta se saliese de su alojamiento. A parte de todo esto, al apretarse no se podía confirmar el correcto posicionamiento de la junta y por tanto existía el riesgo de apretarlas contra un plano y romperlas completamente. Además, como se comprobó más tarde estas juntas no se insertaban fácilmente en sus alojamientos y se diseñó un utillaje para deformarlas ligeramente antes de colocarlas en el alojamiento de forma segura. Si se intentaban introducir normalmente con un pequeño empuje manual casi siempre se rompían las paredes. Como consecuencia de todo esto, una vez montada la muestra y

aplicada presión se descubrió que había grandes fugas y al desmontar los componentes se comprobó las 4 juntas estaban dañadas. Hubo que hacer un nuevo pedido de juntas que tenían un plazo de entrega de 3 meses.



Figura 48: Fotografía de la junta FLEXISEAL dañada tras desensamblar la celda

2. El desensamblado de la celda era complicado, para desmontar el rodamiento del lado transmisión se debía empujar el eje desde el lado transmisión para que el anillo exterior del rodamiento se apoyara en el apoyo de la junta. El diámetro del eje en esta versión era de 4 milímetros y se corría el riesgo de que se pudiese flexar con este empuje longitudinal, además el rodamiento al empujarse por el anillo exterior y deslizar en el eje por el anillo interior casi siempre se desensamblaba y por tanto era no reutilizable. Este punto no tendría relevancia si las juntas no fallasen y no fuese necesario el desensamblado pero añadido al punto anterior era un gran problema.
3. El “encaballamiento” del sistema de translación, ya en el apartado que trata el sistema de translación se explica las causas teóricas de este problema, el caso es que bajo la acción manual de apertura o cierre se provocaba un desalineamiento en el avance de las 3 guías provocando que existiese un ángulo entre los dos bloques de inyección de aproximadamente unos 5 grados. Esto era inaceptable y el riesgo de rotura del capilar en caso de ocurrir estos desalineamientos era muy grande, por lo tanto se optó por un rediseño.

Versión 1.1

En esta versión, Figura 49, se trabaja sobre todo sistemas de fijación para el guiado lineal, aparece un sistema de pestillo con la misma finalidad que el sistema de cierre automático que ya se explicó, pero con otra configuración. Aun no se tratan los 3 graves problemas que se encontraron en la fabricación de la versión 1.0.

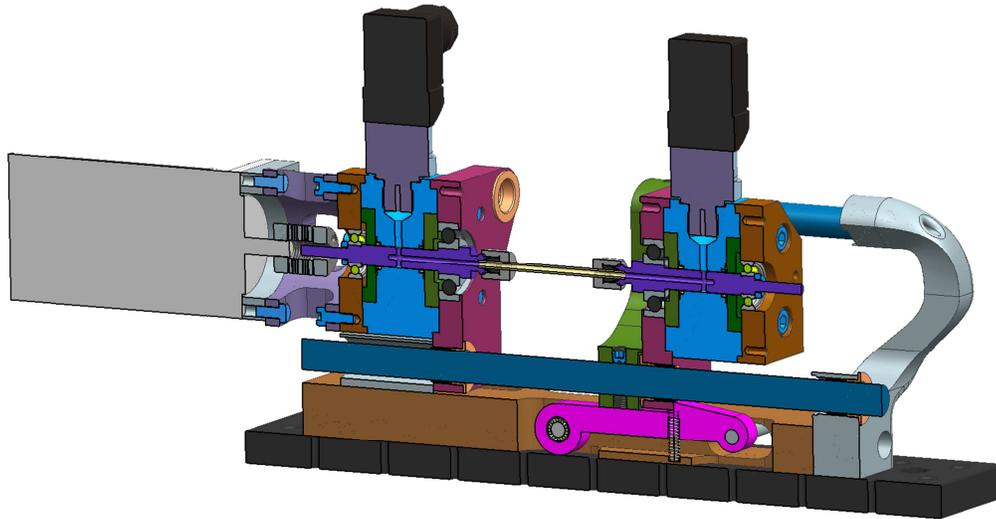


Figura 49: Sección longitudinal de la celda de alta presión y temperatura de la versión 1.1

Finalmente, se desistió de este sistema de cierre automático por su gran tamaño y el consecuente incremento en la altura de la celda. Se fabricó el prototipo en plástico de resina fotosensible producida mediante fabricación aditiva, y se atestiguó de nuevo los problemas de “encaballamiento” y la necesidad de rehacer un diseño para solucionarlo.

Versión 1.2

Se trata de la primera versión donde se trata el problema del “encaballamiento” y sustituye el sistema de traslación de 3 ejes de guiado lineal drylin® por una única guía lineal perfilada de bolas monorraíl BM de Schneeberger. Se hicieron los cálculos que ya han sido presentados con detalle en el apartado donde se trata el sistema de traslación y como se determinó allí, este tipo de guía cumple con todos los requerimientos de precisión y soporta las fuerzas debidas a la presión. Este cambio requirió de nuevas piezas para adaptar las existentes a los carros del sistema monorraíl de Schneeberger, los cerramientos del lado muestra se unieron a unas nuevas piezas que se pueden ver en la Figura 50 de color verde claro. Estas piezas se construyeron con unas tolerancias estrictas para asegurar el paralelismo horizontal de los ejes de ambos bloques y su altura, pero el centrado dentro de los ejes dentro del plano horizontal tuvo que hacerse manualmente. Esta circunstancia junto al incremento de altura del conjunto fueron las dos principales desventajas de haber querido reutilizar todo el sistema ya fabricado y adaptarlo al nuevo sistema de guiado.

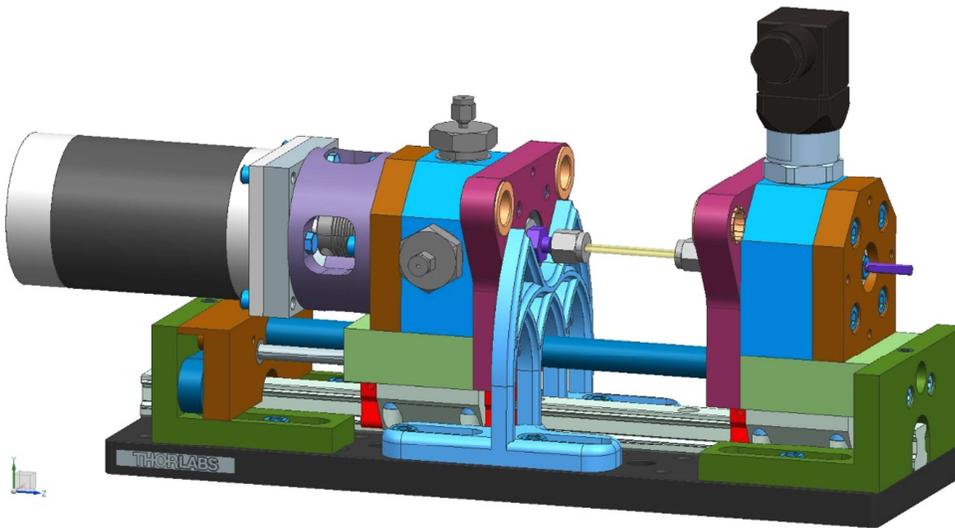


Figura 50: Celda de alta presión y temperatura, versión 1.2

Se construyen además una serie de piezas y sistema para fijar el deslizamiento de los carros. La pieza verde oscura de la derecha permite fijar el bloque estático, que solo se movería en caso de necesitar adaptar el sistema a un tamaño de capilares diferentes, así que normalmente esta fijo. La pieza azul central se usa únicamente como límite de apertura y cierre del bloque derecho para cargar la muestra y cerrar, como esta pieza solo era un límite para el movimiento manual y no soportaba ninguna carga se fabricó en plástico de resina fotosensible producida mediante fabricación aditiva. La fabricación aditiva permite una gran libertad a la hora de crear formas geométricas y esto no incurre en el precio final de fabricación, pues este solo es función de la cantidad de material y no de la geometría, haciendo uso de esta libertad y como nota “divertida” se diseñó una pieza simulando las ventanas triforas de la arquitectura gótica.

Como último sistema para fijar el deslizamiento se diseña el sistema de cierre automático que ya se ha tratado en el apartado correspondiente.

No se trabaja en esta versión en el sistema de transmisión, dejando en el diseño 3D únicamente un motor en un extremo, hasta las siguientes versiones no se tratará este problema.

Versión 1.3

La principal novedad de esta versión, Figura 51, es la inclusión del sistema de transmisión. Se decidió situar el motor en el lado de la celda desde el que incide el haz para no incrementar mucho su altura o longitud y tener un buen ángulo de salida para poder captar difracciones de ángulo alto, el eje de transmisión encargado de mantener la sincronización se decide situar en los alojamientos de las barras de deslizamiento que ya no se utilizan y conseguir así que la celda sea más compacta. Esto marca la dimensión de este eje que será 12 milímetros de igual manera que las barras de IGUS, para la transmisión entre el motor y este eje no es necesaria una sincronización precisa, la precisión solo es necesaria entre el eje de transmisión y los dos ejes de los bloques de inyección, se eligió entonces un sistema de poleas para la transmisión entre el motor y este eje por ser económica, fácil de montar y con un elevado rendimiento (95-98%). El soporte del motor permitía cambiar la distancia entre el eje del motor y el eje de transmisión para conseguir la buena tensión en la correa. El eje de transmisión al aprovechar el sistema de IGUS no tenía ningún sistema de fijación longitudinal.

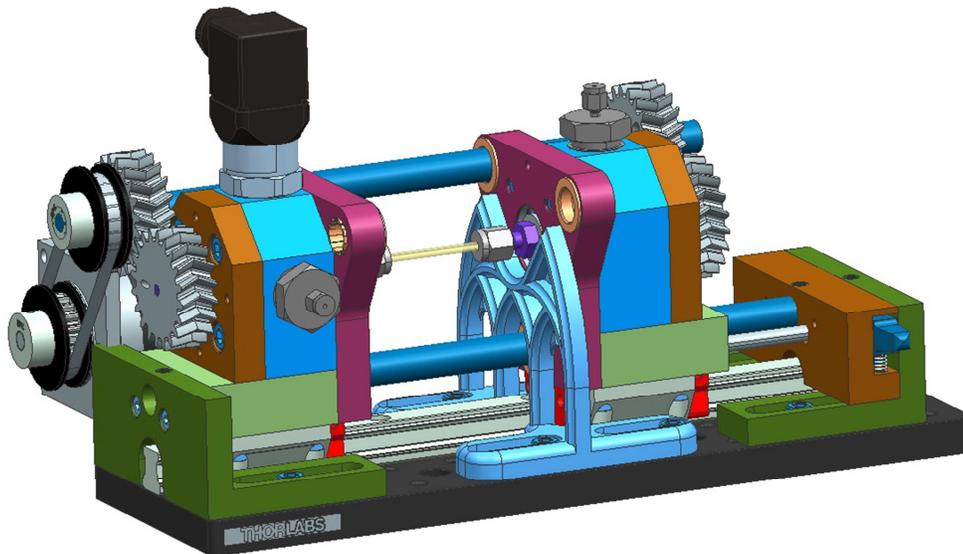


Figura 51: Celda de alta presión y temperatura, versión 1.3

La sincronización entre el eje de transmisión y los ejes de los bloques de inyección se realiza mediante unos engranajes dobles helicoidales, estos, como ya se comentó al describir el sistema de transmisión, tienen la ventaja de transmitir energía suavemente debido a que los dientes del engranaje se acoplan y desacoplan simultáneamente, esto es ideal para nuestra aplicación pues minimizaría al máximo posibles picos en la aplicación del

par sobre el capilar, además el empuje lateral de una mitad está compensado con el de la otra mitad y la falta de fijación longitudinal no era ningún problema.

Versión 2.0

Esta versión, Figura 52, es la utilizada en experimentos, dando buenos resultados que se presentarán en capítulos posteriores. Con respecto a la versión anterior se ha de destacar el cambio de engranajes por unos engranajes cilíndricos paralelos de dientes rectos SS1-40C de KHK fabricados en acero al carbono S45C, con 40 dientes y módulo 1. La razón para el cambio de estos engranajes ha sido exclusivamente económica, ya que sus prestaciones son peores en cuanto a la suavidad a la hora de transmitir el movimiento y no auto centrarse, pero los engranajes dobles helicoidales es necesario hacerlos a medida y su precio es muy elevado, mientras estos son comerciales y suelen estar en stock en diferentes fabricantes. De entre toda la gama se escogieron los más precisos.

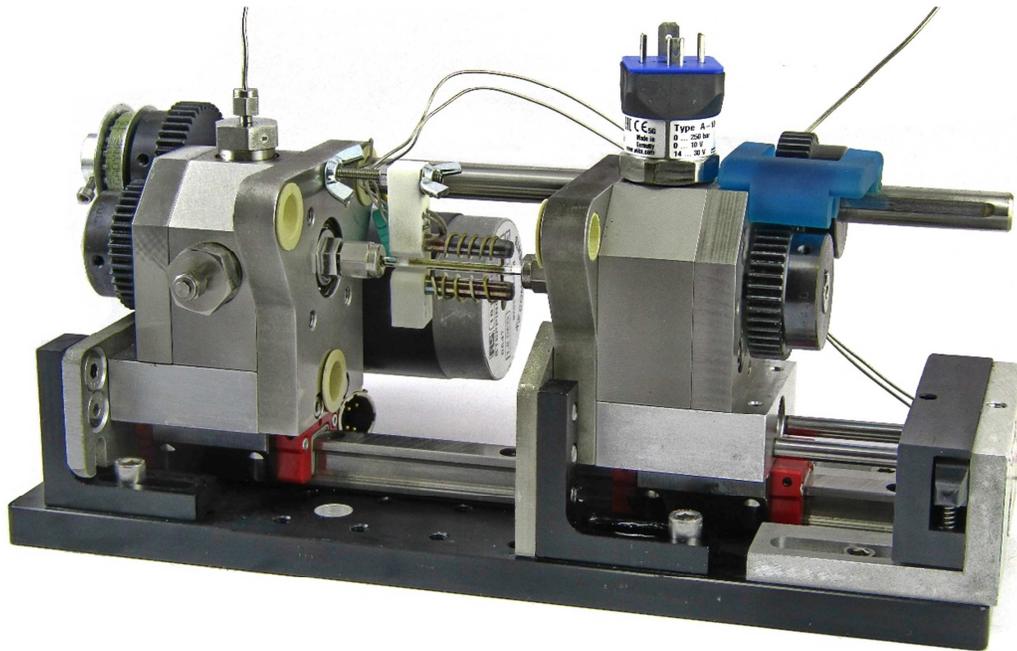


Figura 52: Celda de alta presión y temperatura, versión 2.0

Se realizaron piezas para adaptar los nuevos engranajes al eje, estas piezas tienen un sistema de chavetas para unir la pieza al engranaje, pero la unión al eje se realiza con tornillos prisioneros, a nivel interno se modificó el eje para agrandar la cámara anular de intercambio dinámica.

Se arrastra aun el problema las juntas FLEXISEAL, que se dañaban al montarse. Para solucionar este problema se realizaron dos acciones, por un lado para evitar el daño en el labio interno se rediseño el eje de manera que no tuviese aristas vivas, haciendo chaflanes en todas las aristas con suaves ángulos de ataque de 30° y por otro lado se diseñó y fabricó en plástico de resina fotosensible producida mediante fabricación aditiva un utillaje para deformar el labio exterior de la junta de forma progresiva, mediante la aplicación de una prensa a la que se le aplicaba distintas piezas para ir incrementando paulatinamente la deformación, una sección de este dispositivo en la Figura 53.

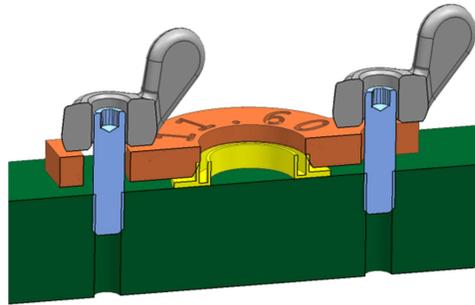


Figura 53: Sección del sistema para deformar las juntas, la pieza amarilla es una junta y aplicando presión entre la pieza naranja y verde se deforma para poder insertarla en su alojamiento

Se establece la disposición de rodamientos ajustada con fijación cruzada espalda a espalda.

Las principales limitaciones de esta versión y que será la base para las modificaciones en la siguiente versión:

1. La altura de la celda es grande debida al intento de reaprovechar las piezas del sistema de transmisión mediante ejes al nuevo sistema mediante una única guía lineal.
2. Falta de referencia de alineamiento del eje en el plano horizontal respecto a los carros del sistema de guía lineal.
3. El sistema de fijación de los engranajes al eje del bloque de inyección mediante tornillos prisioneros no es fiable y el eje de 4 milímetros es demasiado frágil.
4. El sistema del apriete de férulas del eje del bloque de inyección es sospechoso de causar fugas y no aprovechar toda la superficie de contacto de la férula.
5. Existe una serie de piezas que podrían simplificarse, la disposición de rodamientos ya no necesita de dos piezas de cerramiento pues el apriete ocurre en el eje a través de la pista interior de ellos y el sistema de transmisión podría apoyarse en algo más sencillo
6. Existe aún dificultad en insertar las juntas de forma segura.
7. En general la envergadura de la celda es grande.
8. El eje de transmisión tiene un grado de libertad en el movimiento longitudinal

Con todos estos puntos, la experiencia adquirida y el interés mostrado por usuarios en utilizarla se hizo un rediseño profundo que se presentara en esta tesis, pero que actualmente está en proceso de fabricación y por tanto su fabricación y comisionado no serán presentados aquí.

Versión 3.0

Esta es una versión diseñada, pero en proceso de fabricación en el momento de depositar la tesis, Figura 54. La principal novedad de esta versión está en el bloque de inyección, en él se eliminan los dos cerramientos pues con la disposición de los rodamientos ajustada con fijación cruzada espalda a espalda. El apriete de éstos se realiza en la pista interna con el eje, apoyándose en los apoyos de las junta por la parte interna en la pista exterior y no es necesario ningún apriete longitudinal en la pista exterior. Por tanto, y como se ve en el corte de la Figura 55, de los componentes que había en el bloque de inyección quedan solo el cuerpo, los apoyos de las juntas y un anillo para centrar el rodamiento del lado transmisión (limitación número 5 de la versión 2.0). El apriete de los anillos se hace atornillando el uno contra el otro con 4 tornillos que atraviesan el cuerpo del bloque de inyección a través de unos agujeros pasantes, esto permite una mayor facilidad a la hora de insertar las juntas (limitación número 6 de la versión 2.0). El cuerpo del bloque pasa a ser directamente el centrador del rodamiento principal, con lo que se logra mayor precisión y también es el cuerpo el que se une directamente con los carros de la guía lineal consiguiendo mayor precisión en el alineamiento, tanto horizontal como vertical (limitación número 1 y 2 de la versión 2.0).

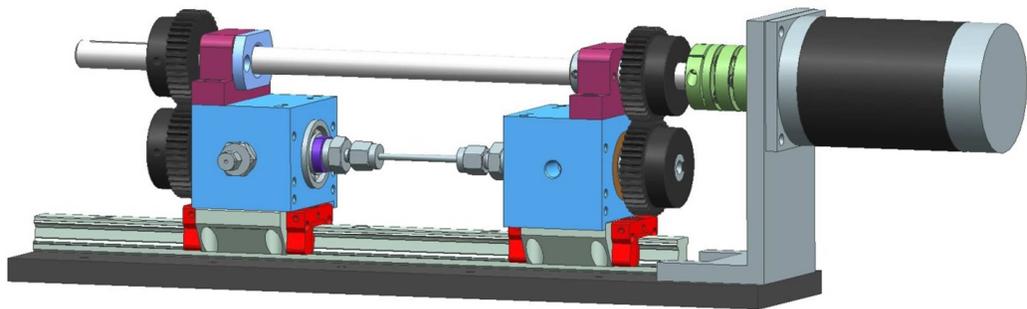


Figura 54: Celda de alta presión y temperatura, versión 3.0

En el eje se agranda el diámetro de la zona donde se monta el engranaje de los 4 milímetros que tenía a 6 milímetros, esto es posible gracias al cambio de la rosca que aprieta el rodamiento del lado transmisión y que nos restringía este tamaño. Esta pasa a ser una rosca de paso fino M8x0.75 con diámetro de rosca interior de 6 milímetros, esto además permite incluir la menor chaveta que especifica la norma DIN 6885/1 para transmitir la rotación, que es de 2x2mm en lugar del sistema de fijación anterior mediante tornillos prisioneros M2,5, los cuales en varias ocasiones se observó pequeños deslizamientos (limitación número 3 de la versión 2.0), el apriete de los tornillos prisioneros debía ser firme pero teniendo en cuenta que se trataba de un métrico M2,5 y con solo un par de filetes de rosca esto era complicado y en alguna ocasión se pasaron de rosca.

También en el eje se añade un agujero roscado, rosca 5/16-24 SAE/MS, que permite acoplar directamente una pieza de Swagelok que tiene el cono y el roscado para

insertar la tuerca de apriete de la férula, evitando que existan fugas en este punto (limitación número 4 de la versión 2.0).

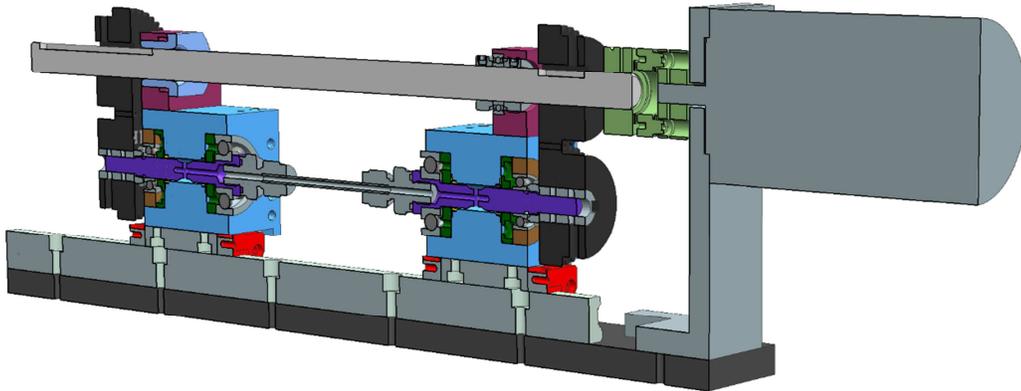


Figura 55: Sección longitudinal de la celda de alta presión y temperatura, versión 3.0

El sistema de transmisión cambia también al simplificarse y conectar el motor directamente al eje de transmisión mediante un acoplamiento de disco de alto par de los 6,35 milímetros del eje del motor a los 12 del eje de transmisión (limitación número 7 de la versión 2.0). Todo el eje de transmisión lleva chavetas para la unión con los engranajes, con un ajuste clavado en el engranaje fijo y uno deslizante en el móvil. Al haber eliminado los cerramientos se debieron diseñar unas piezas para montar el eje, estas pasaron a estar en la parte de arriba del cuerpo del bloque de inyección, trasladando las conexiones roscadas que se encontraban aquí a los laterales del cuerpo. Estas dos piezas que soportan el eje tienen montados respectivamente: la que se encuentra en el extremo más próximo al motor un rodamiento completamente fijado y que limita el desplazamiento longitudinal del eje (Limitación número 8 de la versión 2.0) y la que se encuentra en el extremo más alejado del motor un buje auto lubricante de bronce que permite tanto la rotación como el deslizamiento ya que esta junto al bloque móvil.

En esta versión, como se ha visto, se ha hecho un rediseño intentando solucionar todos los puntos del diseño que hasta esta versión habían dado problemas o eran sospechosos de poder darlos, se ha de destacar sobre todo la disminución en envergadura que puede hacer de la celda mucho más versátil. Como ejemplo de este último punto podemos ver la posibilidad de instalarla en entornos muy pequeños de muestra como es el caso de la estación de difracción de polvo de la línea de radiación sincrotrón BL04-MSPD en el sincrotrón ALBA, como se puede ver en la Figura 56, la versión 2.0 tenía problemas de interferencias si se colocaba la celda de forma que el capilar estuviese a la altura estándar del haz de rayos-X y en el centro de rotación de los dos detectores que tienen para captar las difracciones de rayos-X, un Mythen detector y un MAD26 de alta resolución. Instalar la celda en este entorno de muestra requeriría una configuración especial de la línea, desmontando algunas mesas de posicionamiento, mientras con la versión 3.0 no existe ninguna interferencia y cabe holgada en la posición correcta.

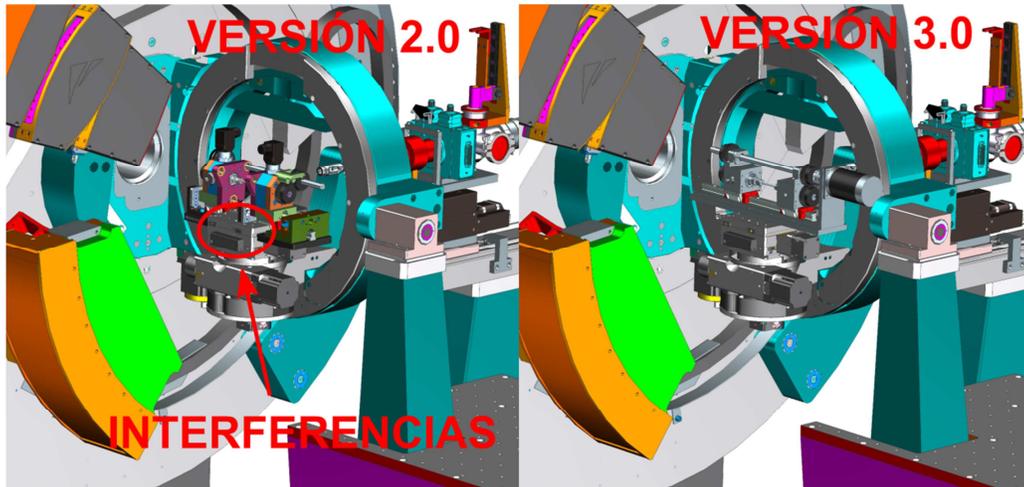


Figura 56: Celda versión 2.0 y versión 3.0 instalada virtualmente en el entorno de muestras de la línea BL04-MSPD en el sincrotrón ALBA.

Diseño del generador de presión

Como ya se ha comentado la celda podría funcionar autónomamente con diferentes configuraciones y para distintos experimentos, con gases a presión en el caso de, por ejemplo, experimento de adsorción/absorción de gas, o con fluidos a presión como va a ser el sistema que se presenta en este capítulo. En concreto el generador de presión que ahora se presenta se diseñó y fabricó únicamente para tener un medio de presión estática para aplicar a la celda en los experimentos con cementos, la Figura 57 muestra el diseño final que se ha producido.

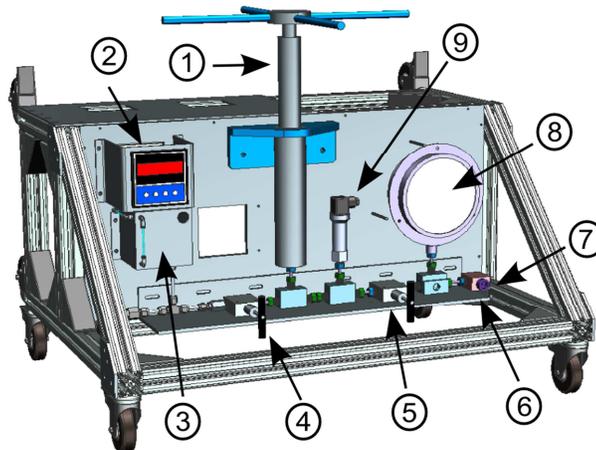


Figura 57: Generador de presión. 1. Bomba manual. 2. Visualizador digital de presión DI30. 3. Tanque de aceite a presión atmosférica. 4. Válvula de alimentación. 5. Válvula de salida. 6. Disco de ruptura de sobrepresión (elemento de seguridad). 7. Salida hacia la celda. 8. Visualizador analógico de presión. 9. Sensor de presión HP-2

Este conjunto está basado en el equipo muy similar propuesto por Jupe & Wilkinson (2006). Se utilizó un aceite mineral blanco ligero de tipo Kaydol de Sigma-Aldrich que se almacena en un tanque de 750 cm³ de placa de acero inoxidable de 4 mm soldada a

presión atmosférica con un sistema de rellenado y un tubo de transparente de polietileno que permite inspeccionar el nivel tanque, este está conectado mediante una conexión en “t” a un grifo de purga por un lado y a la válvula de alimentación del sistema, toda la tubería de esta parte es de poliuretano por estar a presión atmosférica.

A partir de esta válvula comienza la parte de alta presión, tanto la válvula de alimentación como la de salida son válvulas de unión recta de dos vías 30-11HF4 de HiP para tubo de ¼ de pulgada con una presión máxima de trabajo de 2.000 bares. Entre estas dos válvulas existen dos bloques “t” 60-23HF4 de HiP para tubo de ¼ de pulgada y con una presión máxima de trabajo de 4.000 bares y conectados entre ellos con tubo de ¼ de pulgada de diámetro exterior y 2 mm de diámetro interior de acero inoxidable AISI 316 y acabado con un cono y rosca de conexión tarado para soportar presiones máximas de 4.000 bares. En uno de estos dos bloques “t” se conecta una bomba generadora de presión estática manual modelo 37-6-30 de HiP con una capacidad de generar presiones hasta los 2.000 bares y una capacidad de 11 mililitros, ver Figura 58. El otro bloque “t” está ocupado por un transductor de presión HP-2 de WIKA, con un rango de presión de 0 a 2500 bares y la lectura se realiza mediante un conector DIN EN 175301 de 3 hilos que tiene una señal de salida de entre 0 y 10V, y alimentación entre 14 y 30VDC, la configuración para conectarse con el DI30 que también se encuentra en el conjunto del generador de presión es exactamente la misma que ya se explicó en la sección dedicada a la explicación del bloque de inyección de la celda.

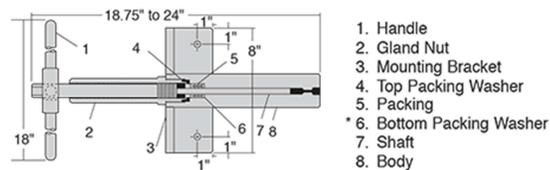


Figura 58: Generador de presión HiP 37-6-30

Posteriormente a la válvula de salida se encuentra de nuevo un bloque “t” 60-23HF4 de HiP donde se instala un manómetro analógico 6pg20 de HiP con un rango de medida desde los 0 bar hasta los 1380 bares, aguas abajo de este componente se encuentra un cabezal de seguridad en la que se pueden insertar discos de rotura que actúan en caso de sobrepresión, en concreto se ha montado una cabeza en “t” 60-63HF4 que soporta una presión de 4.000 bares y a la que se le ha instalado un disco de rotura RD-3000 de ¼ de pulgada de HiP en acero inoxidable AISI 316 tarado a 200 bares, presión máxima de trabajo para la que la celda ha sido diseñada, finalmente se encuentra un adaptador (15-21AF1HM4) del sistema de HiP de ¼ a tubo de 1/16 de pulgada de diámetro exterior que es el utilizado para comunicarse con la celda. El tubo de 1/16 de pulgada de diámetro exterior usado para comunicar con la celda se ha utilizado indistintamente el modelo SS-T1-S-014-6ME de Swagelok que tiene una presión máxima de trabajo de 550 bares y el SS-T1-S-020-6ME también de Swagelok que puede trabajar a 830 bares, ambos son tubos de acero inoxidable AISI 316 con diámetros ancho de pared 0.014 pulgadas y 0.020 pulgadas respectivamente.

Todo este conjunto está montado en un panel de plancha de aluminio de 10 milímetros junto a un soporte para un visualizador DI30 de WIKA, este panel está cubierto con una plancha de aluminio de 3mm para proteger el exterior en caso de malfuncionamiento. Se diseñó un carro fabricado con perfiles de aluminio de la marca ITEM y ruedas para el transporte de este panel junto con otro donde se puede instalar otra unidad DI30 y un nanodac de Eurotherm, este carro es reversible y es posible tenerlo tanto en posición vertical como horizontal. También la celda se puede transportar en un pequeño soporte que existe en su parte superior, de forma que es cómoda transportar todo el entorno en este único carro.

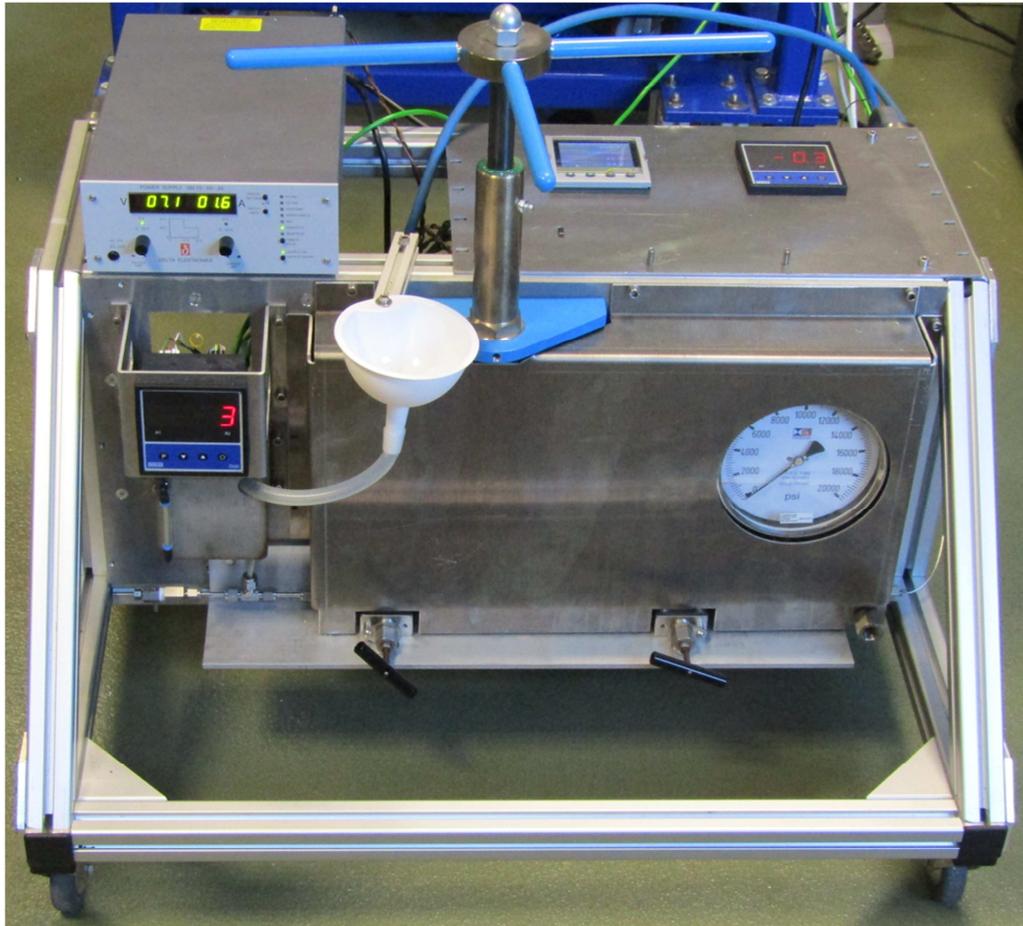


Figura 59: Generador de presión fabricado, en el momento de la fotografía se están haciendo pruebas de temperatura, se puede ver la fuente dando potencia y el nanodac encendido pero sin presión como se puede observar en los visualizadores de presión digital y el analógico.

Después del montaje y el ajuste mecánico de todos los componentes con los pares de apriete recomendados por el fabricante se llevaron a cabo pruebas de fuga con helio gas, en las que se encontraron fugas en el disco de rotura que hubo de ser reemplazado, a continuación se procedió al rellenado con el aceite mineral y se hicieron varias purgas para desalojar aire que pudiese quedar atrapado, después de varias purgas se hicieron pruebas de presión a presiones inferiores a 200 bares mediante la bomba de generadora de presión estática, siendo satisfactorias. En la Figura 59 se observa una fotografía del sistema fabricado y funcionando.

Costes de los componentes

A continuación se presentan una serie de tablas con los costes de los componentes de la celda en la versión 3.0, Figura 62, el sistema de calentamiento, Figura 60, y del generador de presión, Figura 61, se estima oportuno separar los costes de estos tres sistemas pues pueden funcionar autónomamente, es decir, la celda podría utilizarse autónomamente utilizando como medio de presión una botella de gas a presión y no utilizar el generador de presión hidráulica y con una pistola sopladora de aire o nitrógeno caliente, disponible en muchas estaciones experimentales de difracción de polvo y no el sistema que se presenta de resistencias.

Hay que destacar que estos precios no incluyen el coste del personal asociado al diseño, ni el coste de ensamblaje, ni ensayos. Tan solo se detallan los costes de los componentes. No se dan costes de mantenimiento ni de consumibles como podría ser el capilar de zafiro pues estos son muy dependientes del número de experimentos y la frecuencia de estos.

Concepto	Unidades	Precio unitario	Precio total	Referencia / Plano	Distribuidor	Material
Fuente de alimentación	1	1,173.00 €	1,173.00 €	SM70-AR-24	DELTA ELEKTRONIKA	
Regulador PID	1	1,646.54 €	1,646.54 €	NANODAC	FLUX INGENIEROS	
Termopar	1	34.00 €	34.00 €	KMQSS-IM100U-300	OMEGA	
Resistencia calefactora	1	373.70 €	373.70 €	SEI 10/25	THERMOCOAX	
Soporte MACOR	1	103.68 €	103.68 €	BL04-P-ME-HPCL-45	FABRICACION INTERNA	MACOR

TOTAL 3,330.92 €

Figura 60: Coste de los componentes del sistema de calentamiento mediante resistencias.

Concepto	Unidades	Precio unitario	Precio total	Referencia / Plano	Distribuidor	Material
Visualizador de presión	1	548.47 €	548.47 €	DI30	WIKA	
Valvula de aguja 30.000PSI	2	208.00 €	416.00 €	HIP 30-11HF4	HIP	316SS
Generador de presión 30.000PSI	1	1,992.00 €	1,992.00 €	HIP 37-6-30	HIP	
Sensor transductor de presión	1	1,831.25 €	1,831.25 €	HP-2-S-G-BG625-VZ-F-A4Z-ZZ	WIKA	
Manometro 20.000PSI	1	1,004.00 €	1,004.00 €	HIP 6PG20	HIP	
Valvula de seguridad 60.000PSI	1	274.00 €	274.00 €	HIP 60-63HF4	HIP	
Te 60.000PSI	3	122.60 €	367.80 €	HIP 60-23HF4	HIP	316SS
Adaptador a tubo 1/16	1	98.80 €	98.80 €	HIP 15-21AF1HM4	HIP	316SS
Tubos de conexión	8	32.40 €	259.20 €	HIP 60-HM4-8-316	HIP	316SS
Adaptador HIP a rosca 1/4 hembra	1	53.80 €	53.80 €	HIP 30-21NFBHM4	HIP	316SS
Adaptador tubo Swagelok 1/4 a rosca 1/4 macho	1	7.60 €	7.60 €	SS-400-1-4	SWAGELOK	
Adaptador tubo Swagelok 1/4 a rosca 1/4 hembra	1	12.32 €	12.32 €	SS-400-7-4	SWAGELOK	
Te swagelok 1/4	1	23.78 €	23.78 €	SS-400-3	SWAGELOK	
Valvula manual de purga	1	54.51 €	54.51 €	SS-BVM4	SWAGELOK	
Proteccion frontal	1	136.00 €	136.00 €	BL04-ME-HPCL-C038	RECAM LASER	Aluminio
Soporte visualizador presión DI30	1	74.00 €	74.00 €	BL04-ME-HPCL-C030	RECAM LASER	Aluminio
Deposito de aceite	1	176.00 €	176.00 €	BL04-ME-HPCL-C032	RECAM LASER	AlSi304
Panel trasero 10mm	1	78.36 €	78.36 €	BL04-P-ME-HPCL-21	AQUATALL	AL7075
Perfil Aluminio 8 80x40 (metro)	1.5	19.70 €	29.55 €	0.0.452.39	ITEM	
Perfil Aluminio 8 40x40 (metro)	7	10.56 €	73.92 €	0.0.452.79	ITEM	
Kit Escudra 80x80	19	5.97 €	113.43 €	0.0.411.32	ITEM	
Kit Escudra 40x40	1	5.50 €	5.50 €	0.0.411.15	ITEM	
Rueda giratoria D80 con freno, inoxidable	8	27.51 €	220.08 €	1.0.001.09	ITEM	
Aceite tipo Kaydol	1	159.50 €	159.50 €	M3516-4L	SIGMA ALDRICH	

TOTAL 8,009.87 €

Figura 61: Coste de los componentes del generador de presión hidráulico.

Concepto	Unidades	Precio unitario	Precio total	Referencia / Plano	Distribuidor	Material
Capilar de zafiro 3,18mm OD x 1,75mm ID x 2,5" largo	1	81.30 €	81.30 €		SAINT-GOBAIN	ZAFIRO
Tapon PTFE	2	14.20 €	28.40 €	BL04-P-ME-HPCL-43	RECAMLASER	PTFE
Ferrulas vespel grafito (paquete de 10)	1	71.86 €	71.86 €	RS-20219	TEKNOKROMA	
Eje del bloque de inyeccion	2	155.00 €	310.00 €	BL04-P-ME-HPCL-51	BLUMEPROT	AIS1310
Adaptador eje sistema de ferrulas	2	14.36 €	28.72 €	SS-200-1-OR	SWAGELOK	INOX
Adaptador eje sistema de transmission	2	44.85 €	89.70 €	BL04-P-ME-HPCL-52	RECAMLASER	INOX316
Chaveta 2 x 10	2	2.10 €	4.20 €	KESS2-10	MISUMI	
Chaveta 4 x 20	2	2.30 €	4.60 €	KESS4-20	MISUMI	
Primer rodamiento	2	9.59 €	19.18 €	7200-BEP	SKF	
Segundo rodamiento	2	12.30 €	24.60 €	MTA08-19-H-ZZ DBS	MISUMI	
Centraje del segundo rodamiento	2	70.00 €	140.00 €	BL04-P-ME-HPCL-57	FABRICACION INTERNA	AL7075
Cierre del centraje	2	5.00 €	10.00 €	BL04-ME-HPCL-GA12	IMPRESA 3D	POLIMERO
Tuerca rodamiento	2	7.03 €	14.06 €	FUNT8	MISUMI	
Anillo soporte junta	2	95.00 €	190.00 €	BL04-P-ME-HPCL-54	BLUMEPROT	AIS1310
Juntas flexiseal	4	50.25 €	201.00 €	FLOM00080010012	ARGOM SEALS	PTFE
Cuerpo bloque de inyeccion	2	175.00 €	350.00 €	BL04-P-ME-HPCL-53	BLUMEPROT	AIS1310
Soporte eje transmission	2	145.00 €	290.00 €	BL04-P-ME-HPCL-55	BLUMEPROT	AL7075
Engranages	4	35.60 €	142.40 €	KHK SS1-40C	LINDIS	
Guia Linea	1	30.55 €	30.55 €	BM S 15-ND-G0-KC-R1-300-30-30-CN	SCHNEEBERGER	
Carro sobre guia lineal	2	35.40 €	70.80 €	BM W 15-A -G0 -V0-R1-CN-S99-LN	SCHNEEBERGER	
Sensor de presion	1	118.74 €	118.74 €	A-10-6-BG525 HD1Z FC AGZ ZS	WIKA	
Visualizador de presion	1	548.47 €	548.47 €	DI30	WIKA	
Motor paso a paso	1	80.91 €	80.91 €	191-8384	RS	
Eje de transmission	1	145.00 €	145.00 €	BL04-P-ME-HPCL-46	CRIDI	
Chaveta 4 x 50	1	2.30 €	2.30 €	KESS4-50	MISUMI	
Chaveta 4 x 20	1	2.30 €	2.30 €	KESS4-20	MISUMI	
Acoplamiento motor eje transmission	1	24.30 €	24.30 €	GCPW29-6-35-12	MISUMI	
Soporte eje transmission deslizante	1	17.90 €	17.90 €	MPTNZ12-20	MISUMI	
Conexiones entrada sistema de ferrulas	4	20.37 €	81.48 €	SS-100-1-OR	SWAGELOK	POLIMERO
Collares fija rodamiento	2	5.25 €	10.50 €	SSCBRJ12-16	MISUMI	
Tapa rodamientos	1	5.00 €	5.00 €	BL04-ME-HPCL-GC02	IMPRESA 3D	POLIMERO
Rodamiento eje de transmission	1	10.22 €	10.22 €	SKF61801-2Z	RS	
TOTAL			3,148.49 €			

Figura 62: Coste de los componentes de la celda de alta presión rotativa.

Capítulo 5. Resultados experimentales

Pruebas de rotación a presión

Con la versión 2.0 de la celda se realizaron varias pruebas de presión para comprobar la existencia de fugas y su correcta rotación.

En las pruebas de rotación la celda giraba sin problema hasta a 2000 pasos por segundo, que teniendo en cuenta que el motor elegido tiene 1.8 grados por paso y por tanto cada vuelta supone 200 pasos, entonces estos 2000 pasos por segundo equivalen a 10 revoluciones por segundo o 600 revoluciones por minuto, con la presión en la celda se decidió ser más conservador y no se sobrepasaron nunca los 800 pasos por segundo equivalente a 4 RPS o 240 RPM, en el caso de la celda sin presión el límite de los 2000 pasos lo marcaba el par del motor, que al superar estas velocidades en ocasiones empezaba a perder pasos.

Con respecto a las pruebas de presión en la Figura 63 se puede ver un informe de verificación de estanqueidad de la celda, se realizó pruebas del bloque de inyección con todos los componentes instalados incluidas la juntas con un detector Pfeiffer que consiste en un espectrómetro de masas para detectar helio y dentro de los distintos métodos de detección se utilizó el método de *sniffer* (olfateo) por ser el más adecuado para cuerpos que van a estar sometidos a presión y se realiza rellenando la cavidad a inspeccionar, en nuestro caso la celda, con helio a presiones superiores a la atmosférica, en nuestro caso 2 bares, y mediante un pequeño “aspirador” con una micro fuga para evitar perder el vacío en el que se encuentra el detector se detectan pequeños flujos de helio que salen de la celda e internamente se estima una tasa de fuga que consiste en el decremento de presión que se produce en un determinado volumen fijo por unidad de tiempo, en el caso concreto del informe que se adjunta se encontró inicialmente una fuga en la junta usada para unir la celda al sensor de presión, y tras su reemplazo la fuga descendió a una tasa de 1E-4 mbar*/l/s.

	Volumen
Generador de alta presión 37-6-30	1E-02 l
Tubería generador alta presión	6E-03 l
4 metros de tubo SS-T1-S-014-6ME	3E-03 l
Celda de alta presión	6E-03 l
TOTAL	2,5E-02 l

Tabla 10: Estimación teórica del volumen del sistema celda generador de alta presión en litros

Esta tasa de fuga teniendo en cuenta el volumen que se estima de todo el sistema celda generador presentado en la Tabla 10: Estimación teórica del volumen del sistema

celda generador de alta presión en litros de 0.025 litros supondría una pérdida de presión estimada de:

$$\Delta P = \frac{1E - 04 \frac{mbar \cdot l}{s}}{2,5E - 02 l} = 4E - 03 \frac{mbar}{s}$$

Esto implica que tendríamos una perdida aproximada de presión de 14 mbar por hora y aproximadamente 1 bar cada 70 horas que es más que aceptable para nuestro sistema. Se ha de remarcar que estas pruebas se hicieron sin el capilar en su posición, y por tanto sin tener en cuenta las fugas en las férulas que como se verá en apartados posteriores es uno de los puntos más débiles del sistema.



Verification Report
Doc. Number: 2018304

<i>Destination</i>	Beam Lines			
<i>Component</i>	High Pressure Cell			
<i>Manufacturer</i>	Custom			

<i>Instruments Used</i>	<i>Type</i>	<i>Brand</i>	<i>Id</i>	<i>s/n</i>
	Roughing Pump	-----		
	Leak detector	Pfeiffer	3	

Date 25-05-2018

Initial background: 1.0 E-4 mbar*/l/s
 Leak test performed with sniffer. Pressure inside of cell 1 Bar, filled with helium
 The leak was found on the gasket of pressure sensor , with a big leak value around 8,5 mbar*/l/s
 I replaced the flat gasket and mount a new O-ring 11x2,5 NBR
 Now the leak was solved. Test pressure increased to 2 Bar. Leak rate 1.0E-4 mbar*/l/s
 Leak rate in spindle:
 Front ball bearing: 1.6E-4mbar*/l/s. Back ball bearing: 1.5E-3mbar*/l/s




F. Farré
Beamline Technician

Figura 63: Informe de verificación de estanqueidad de la celda de alta presión y temperatura

Hidratación *Ex Situ* de C3S a alta presión, temperatura y rotando

Una vez testeada la celda y antes de realizar el comisionado utilizado radiación sincrotrón, que es muy escasa y valiosa, se procedió a hidratar cementos en el laboratorio con la celda para asegurarnos de la presión/temperatura/estanqueidad del sistema en ensayos de más de 12 horas funcionando de forma continua. Así, el 4 de octubre de 2018 se realizó la primera prueba de la celda de forma funcional *Ex Situ*, es decir, con alta temperatura, alta presión y con una muestra que se hidrataba en el interior del capilar de zafiro mientras este rotaba. Esta prueba se hizo fuera de una línea de luz y por tanto no se realizó difracción de rayos X mientras tenía lugar el proceso de hidratación, pero esta prueba sirvió a efectos de comprobación que todos los sistemas funcionaban de forma sincronizada y que además la celda podría utilizarse como un **sistema de fraguado *Ex Situ* de cementos a alta presión y temperatura.**

Se realizó una mezcla de silicato tricálcico (C3S) con agua con una relación másica de agua sólido de 0.5. Para realizar esta mezcla se utilizaron 2 gramos de C3S pesados sobre un pesasustancias de plástico en una balanza de precisión Denver Instruments S-64 que tiene una precisión de 0.1 miligramos y 1 mililitros de agua destilada medidos con una micropipeta. Durante 2 minutos y con la ayuda de una espátula se removió hasta tener una pasta homogénea.

En el capilar se introdujo una junta de PTFE, ya descrita en el capítulo de diseño de la celda cuando se trató el soporte de la muestra, a continuación, la mezcla y otra junta de PTFE de manera que la muestra ocupaba aproximadamente un 80% del volumen interior total del capilar de forma similar a la que se puede ver en la Figura 64.

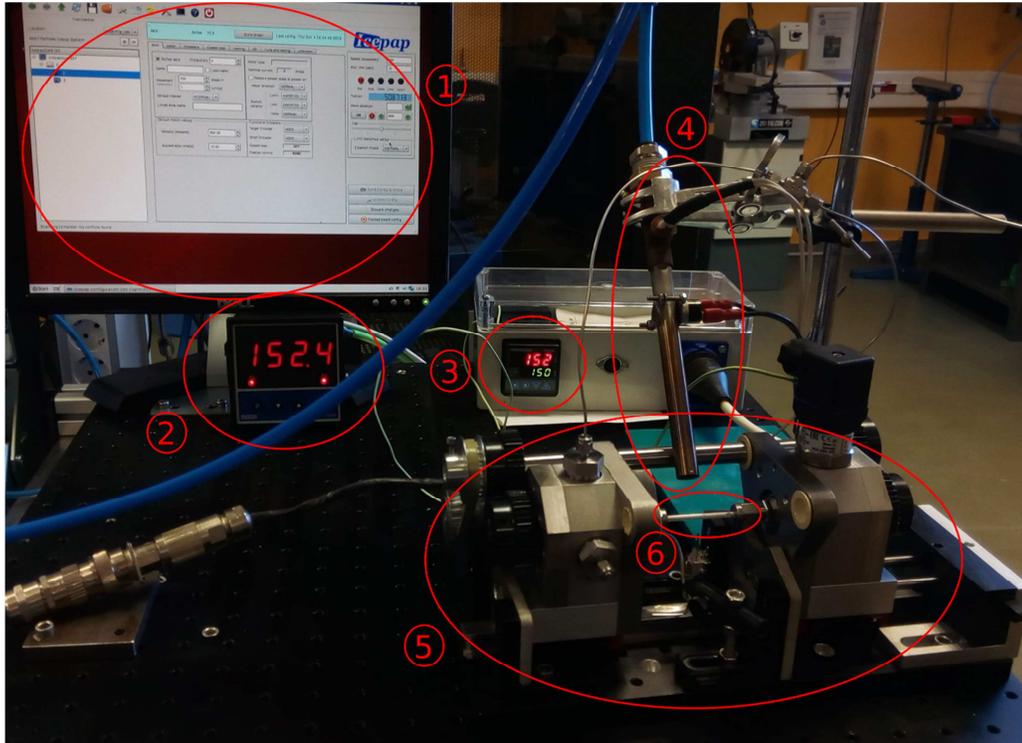


Figura 64: Experimento de hidratación de cemento bajo presión y temperatura sin rayos X, 1 - Control del motor para realizar la rotación, 2 - Indicador de Presión DI30, 3 - Indicador de temperatura y control de la pistola de aire caliente, 4 - Pistola de aire caliente, 5 - Celda de alta presión y temperatura, 6 - Capilar relleno de silicato tricálcico (solido blanco)

El capilar se montó en la celda como se puede ver en la figura, para este experimento el sistema de calentamiento no se realizó mediante la resistencia que se describieron en el diseño de la celda sino con un sistema de pistola de aire caliente que también se puede ver en la figura, también se ve en la figura el indicador de presión DI30 y una terminal desde donde se accede al sistema de control del motor paso a paso.

Aproximadamente 18 minutos después de comenzar la mezcla del silicato tricálcico la celda ya estaba cerrada y preparada para comenzar a funcionar, hay que destacar que la mayor parte de este tiempo se dedicó a rellenar y sellar el capilar con las juntas de PTFE, técnica en la que se está trabajando para disminuir su duración, ya que el cerrado de la celda suele realizarse en tiempos menores a 1 minuto.

A continuación, se comenzó a subir la presión y la temperatura de forma simultánea como se muestra en la Figura 65, en posteriores experimentos se comprendió que era necesario incrementar antes la presión que la temperatura para no entrar en la zona de evaporación del agua, como también se puede ver en la misma figura.

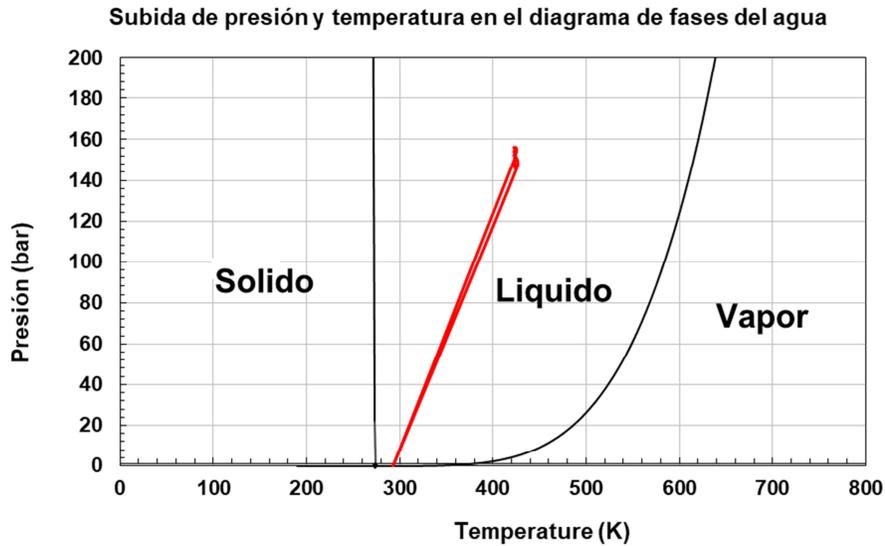


Figura 65: Subida de presión y temperatura durante las pruebas del 4 de octubre con C3S

La mezcla estuvo 11 horas y 46 minutos a presión de 150 bares y temperatura de 150 grados Celsius.

Una vez acabadas las pruebas se envió el capilar a la universidad de Málaga donde se realizó difracción de polvo en los servicios centrales de investigación con un difractómetro de polvo D8 Advance de Bruker que provee un haz de radiación a la energía del Molibdeno (17.4 keV) y se obtuvieron los siguientes resultados respectivamente de la muestra atravesando el capilar, Figura 67, y de la muestra en un portamuestras estándar una vez extraída del capilar de zafiro mediante ruptura, Figura 66.

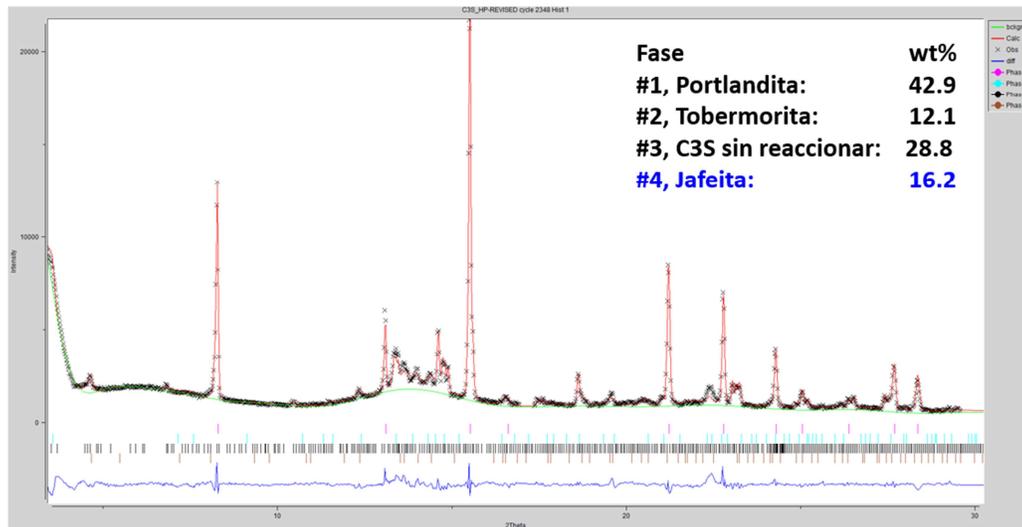


Figura 66: Resultados de difracción de polvo del C3S preparado el 4 de octubre fuera del capilar.

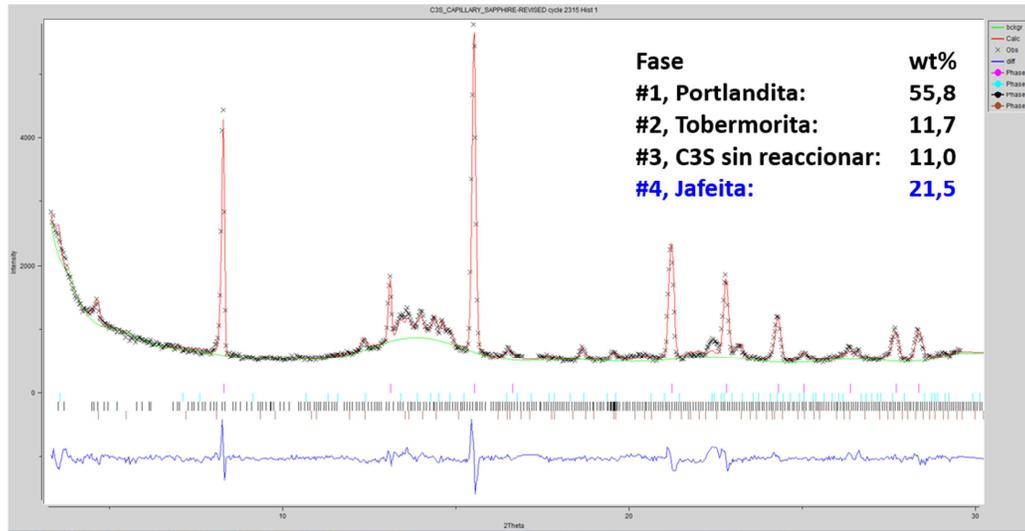


Figura 67: Resultados de difracción de polvo del C3S preparado el 4 de octubre en el interior del capilar.

Hay que destacar de los resultados mostrado en ambas figuras con la aparición de la fase Jafeita, un silicato de calcio hidratado de formula química $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$ y que solo se obtiene en hidrataciones de cemento a altas presiones y temperatura (Meller, y otros, 2007; Palou, y otros, 2014; Kuzielová, y otros, 2017), y que por tanto confirma que la muestra ha estado sometida a presión.

Hidratación *Ex Situ* de cemento de pozo clase G a alta presión, temperatura y rotando

El 24 de octubre de 2018 se realizó un segundo experimento *ex situ* de la celda a alta temperatura, alta presión y rotando, pero esta vez con un cemento de pozo clase G que amablemente suministro Dyckerhoff.

Se realizó una mezcla del cemento clase G con agua con una relación másica de agua sólido de 0.5. Para realizar esta mezcla se utilizaron 2 gramos de cemento y 1 mililitro de agua destilada. Durante 2 minutos y con la ayuda de una espátula se removió hasta tener una pasta homogénea. Todas las condiciones del entorno de muestra fueron similares a las del 4 de octubre de 2018, con la única diferencia que por primera vez se utilizó el sistema de calentamiento con resistencias y se descartó la pistola de aire caliente por motivos de seguridad pues la zona caliente era de unos pocos milímetros en torno al capilar y por tanto presentaba menores riesgos tanto para las personas que trabajaban allí como para el equipamiento.

En la Figura 68 se puede ver la evolución de la presión y la temperatura con el tiempo en este experimento.

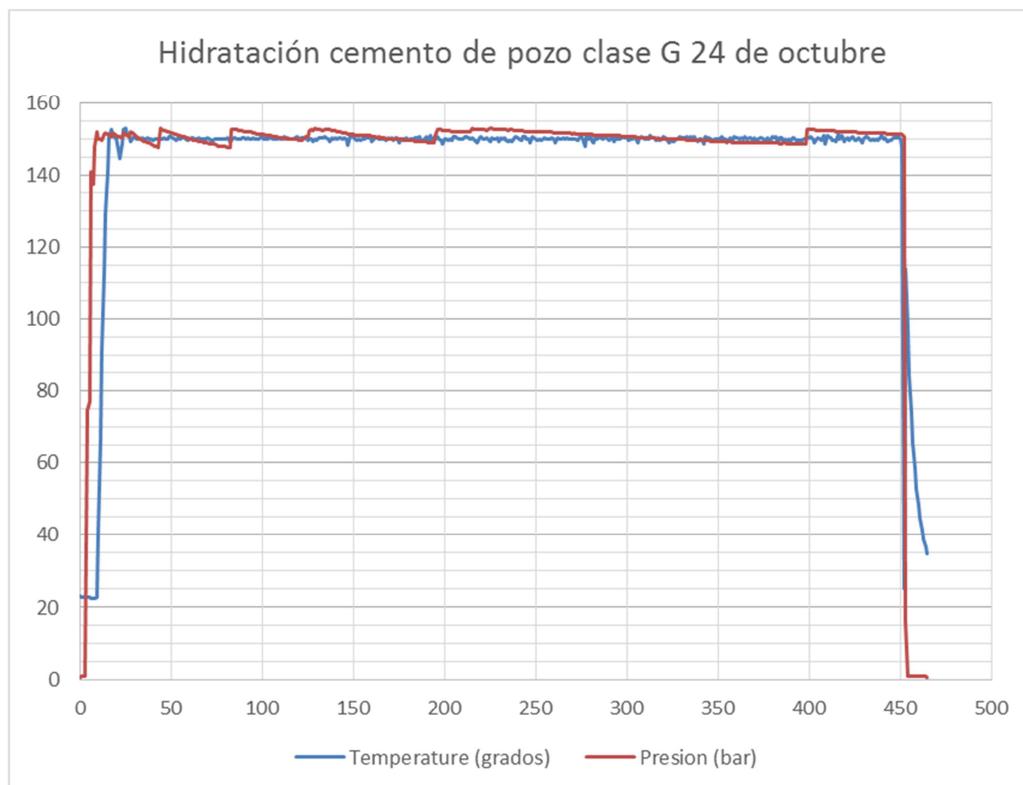


Figura 68: Evolución de presión y temperatura de la hidratación cemento de pozo clase G el 24 de octubre de 2018

Una vez acabadas las pruebas se envió de nuevo el capilar a la universidad de Málaga donde se realizó difracción de polvo a la energía del Molibdeno (17.4 keV), en la Figura 69 se puede los resultados de la difracción.

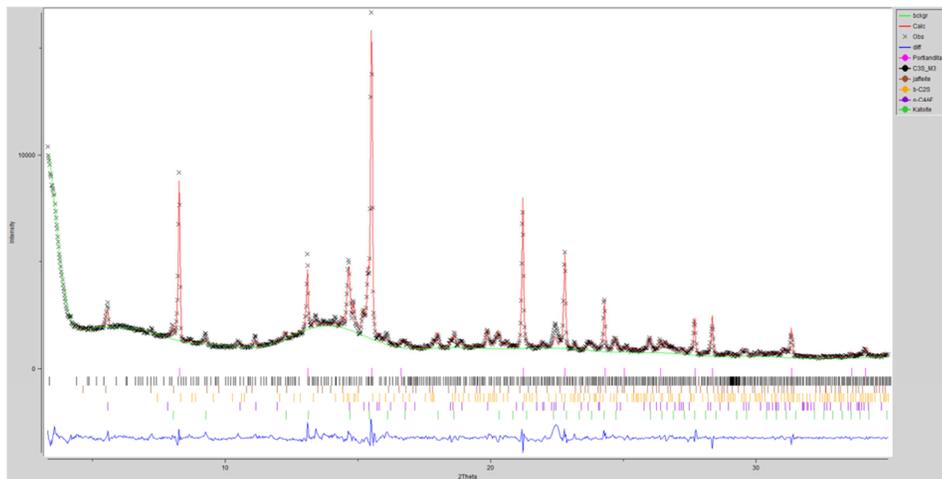


Figura 69: Resultados de difracción de polvo del OWC preparado el 24 de octubre.

De la muestra resultante de este experimento también se realizó en la universidad de Málaga un análisis termogravimétrico que se puede ver en la Figura 70. En la gráfica se puede distinguir claramente la deshidratación de la portlandita en torno a 450 °C. Los picos por debajo de 100 grados sea probablemente agua libre o en el C-S-H y otras fases.

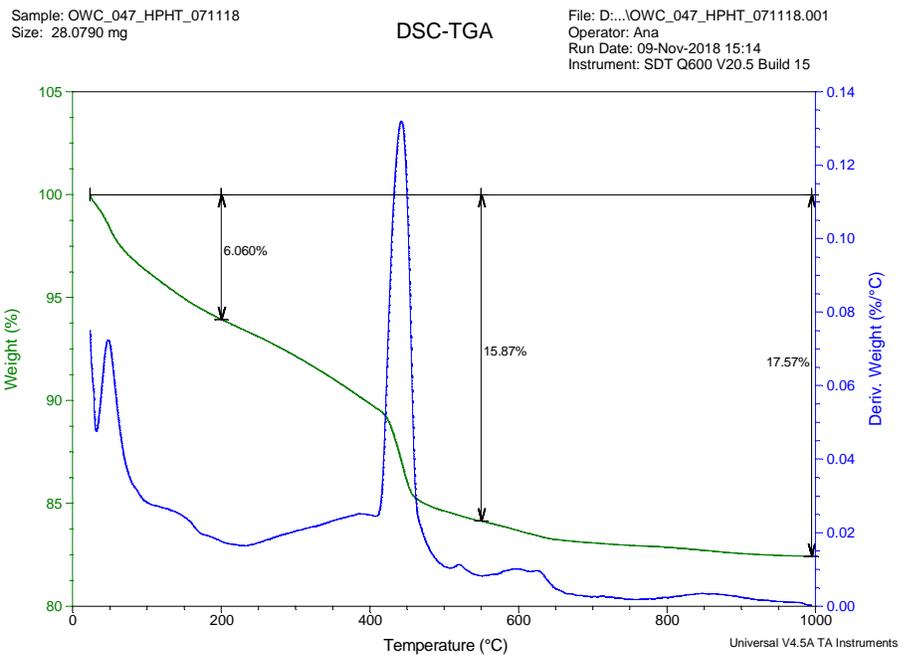


Figura 70: Análisis termogravimétrico del cemento de pozo hidratado con la celda de alta presión, realizado en la universidad de Málaga con un SDT-Q600 de TA Instruments, Inc.

Medición de cementos de pozo con radiación sincrotrón

El comisionado de la celda se realizó en el Sincrotrón ALBA, se trata de un complejo de aceleradores de electrones para producir luz de sincrotrón situados en la provincia de Barcelona.

El sincrotrón ALBA genera un haz de electrones con una energía de 3 GeV y se consigue mediante la combinación de un acelerador lineal (LINAC) y un propulsor de baja emitancia y máxima potencia colocado en el mismo túnel que el anillo de almacenamiento. El Sincrotrón ALBA tiene un perímetro de 270 metros y 17 tramos rectos disponibles para la instalación de dispositivos de inserción.

Actualmente, de las ocho líneas de luz operativas que dispone ALBA, hay tres de rayos X duros (energías en torno a 10KeV o mayores) que utilizan la técnica de difracción (Fauth, y otros, 2015). BL13 XALOC es utilizada por grupos de biología estructural para la resolución de estructuras de macromoléculas. BL04 MSPD tiene dos estaciones, una de difracción de polvo de alta resolución y otra de difracción de polvo de alta presión utilizando celdas de yunque de diamante. Y finalmente la utilizada para nuestro experimento BL11 NCD en la que se pueden utilizar dos técnicas simultáneamente, la difracción de ángulos alto, y la dispersión “*scatering*” de ángulos bajo.

La estación de BL04 (Fauth, Peral, Popescu, & Knapp, 2013), que se puede ver en la Figura 71, dedicada a la difracción de polvo a alta presión tiene un entorno de muestra amplio con un detector bidimensional Rayonix SX165 con 2048 × 2048 pixeles de 80 × 80 micras de tamaño, esta estación era una opción para realizar la pruebas de la celda, porque el hecho de tener un detector bidimensional nos permitiría hacer comparativas entre los anillos de difracción rotando y sin rotar y habría sitio para instalar la celda.

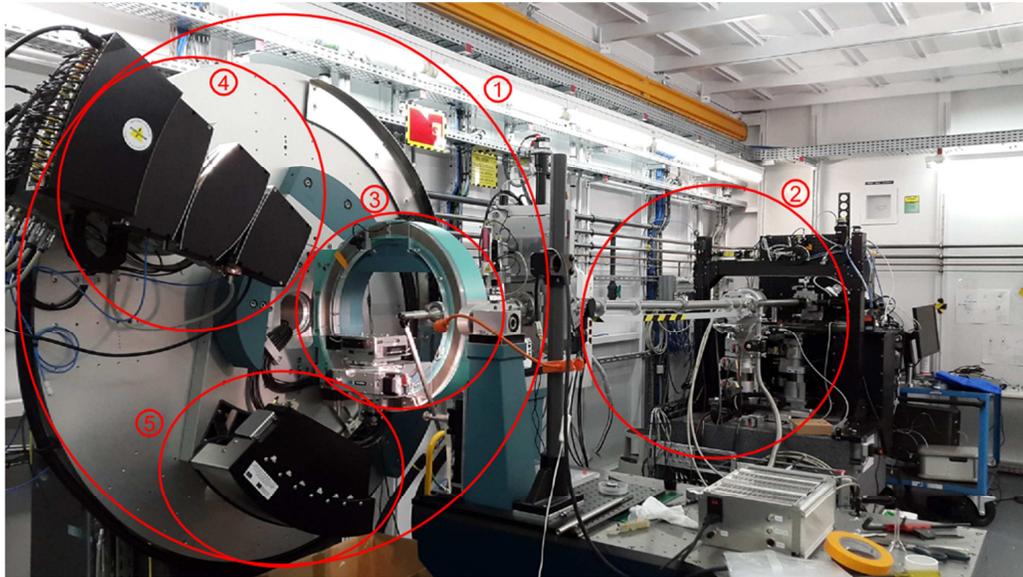


Figura 71: Línea de luz BL04 MSPD en el sincrotrón ALBA. 1) Estación de difracción de polvo, 2) Estación de alta presión, 3) Plataforma Euleriana, 4) Detector multianalizador (MAD), 5) Detector Mythen II

La estación de BL04 dedicada a la difracción de polvo, también mostrada en la Figura 71, tiene un difractómetro Huber con 3 círculos concéntricos, en los dos exteriores se instalan dos detectores y en el interior una plataforma euleriana, esta plataforma hace que el entorno de muestra sea muy compacto y difícil de integrar nuevo equipo como nuestra celda, en la Figura 56 se podía ver las versiones de la celda 2.0 y 3.0 instaladas virtualmente en este entorno, como se ve en la dicha figura la celda 2.0 se integraba difícilmente y requería del desmontaje de gran parte de la plataforma Euleriana, esto sumado a que no existía la posibilidad de utilizar un detector bidimensional que nos permitiese comparar los anillos de difracción rotando y sin rotar provocó que se descartara este instrumento para realizar las pruebas de esta versión, aunque el trabajo de rediseño continuo y en gran parte para conseguir que la celda pudiese ser fácilmente integrada en el entorno, como si ocurre con la versión 3.0.

El motivo de la insistencia en reducir el tamaño de la celda para además de poder utilizarlo en otros difractómetros de polvo, poder utilizarlo la estación mencionada de BL04 es que esta línea en particular es donde se podría conseguir una mejora más sustancial en los datos gracias a la rotación en la celda. Para explicar esto en detalle vamos a describir a continuación los dos detectores con los que cuenta esta estación de difracción de polvo:

- Detector multianalizador (MAD), es un detector con 13 canales que discrimina el ángulo de medida no mediante un detector situado en una posición espacial sino que a través de una reflexión de Bragg sobre un cristal de silicio tras el cual se encuentra un centelleador YAP y un tubo fotomultiplicador, se llama comúnmente un detector OD, esto permite la máxima resolución angular de todos los detectores que se han presentado o presentaran en esta tesis, pero solo para este ángulo bien determinado y no mide un rango de ángulos. Este detector permitiría conseguir más resolución a pesar del tamaño relativamente grande del capilar pero no es

adecuado para reacciones químicas pues solo se puede observar 13 ángulos precisos de difracción y no un rango de ángulos que es lo interesante para poder observar una reacción química donde distintas fases pueden aparecer a distintos ángulos. Se podría escanear angularmente el detector en busca de las difracciones, pero esto haría que las medidas fueran lentas.

- Detector Mythen II, este es un detector con una matriz de 1280 canales con una separación de 50 micras, comúnmente detector 1D, permite determinar simultáneamente un rango de ángulos de difracción grande (40 grados estando la distancia muestra detector en 550 milímetros) y con muchísima resolución, además es muy rápido, es ideal para reacciones químicas pero precisamente por ser un detector 1D requiere una orientación equitativa de los micro cristales en todas las direcciones del espacio, cosa que a priori y sin rotación no se obtiene en un capilar de cemento y por lo tanto la celda sería el único medio para poder conseguir medir cementos, tanto para hacer análisis cualitativo como cuantitativo a alta presión de manera efectiva en esta línea de luz y con este tipo de detectores. Y esta es la razón de la insistencia en tener una celda que se adapte bien a este tipo de entornos.

Finalmente, el comisionado de la celda tuvo lugar en la línea BL11-NCD-SWEET (González et al., 2018) el 7 de noviembre de 2018. La línea de luz BL11-NCD está dedicada a la difracción y dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS), y usa como fuente de rayos X un ondulator en vacío (IVU21) situado en una sección recta de 4 metros del anillo de almacenamiento de electrones del sincrotrón ALBA. Cuenta con un monocromador monobloque “channel-cut” de Si (111) que permite modular la longitud de onda de la radiación electromagnética en un rango de 0.62Å a 1.90Å y suministra un flujo de alta densidad de fotones en la muestra con un haz que puede llegar a tamaños de 349 μm x 379 μm (h x v).

La adquisición y reducción de datos en NCD-SWEET es automática y dispone de una interfaz de usuario amigable e intuitivo. La plataforma Sardana, desarrollada en Python, permite a los usuarios un manejo completo y automático de la línea en remoto, así como una fácil instalación de entornos experimentales externos durante los experimentos. Para la reducción de datos en línea durante la adquisición, se utiliza una interfaz de usuario desarrollada en ALBA que utiliza PyFAI (ESRF, Grenoble).

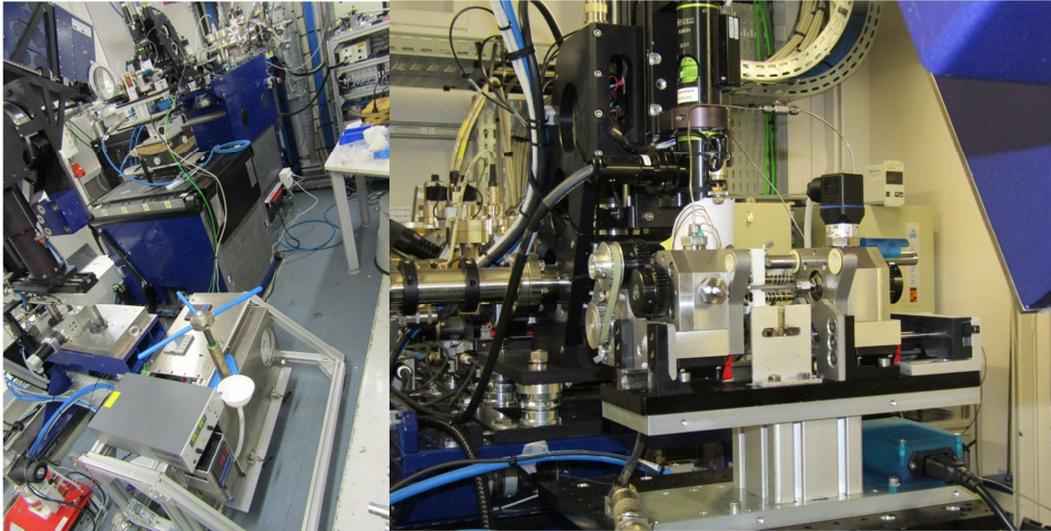


Figura 72: Fotografía que muestra la celda montada en la línea de luz BL11-NCD en el sincrotrón ALBA.

En la Figura 72 se puede ver un par de fotografías de la línea de luz NCD. En la primera se puede observar el generador de presión en el suelo, el detector a la izquierda y apenas se distingue la celda montada en las plataformas de posicionamiento de la muestra. En la imagen de la derecha se ve un detalle de la celda justo delante de los últimos elementos acondicionadores del haz de radiación.

En la Figura 73 se puede ver también la configuración del experimento, de forma ahora más nítida a través de un esquema tridimensional.

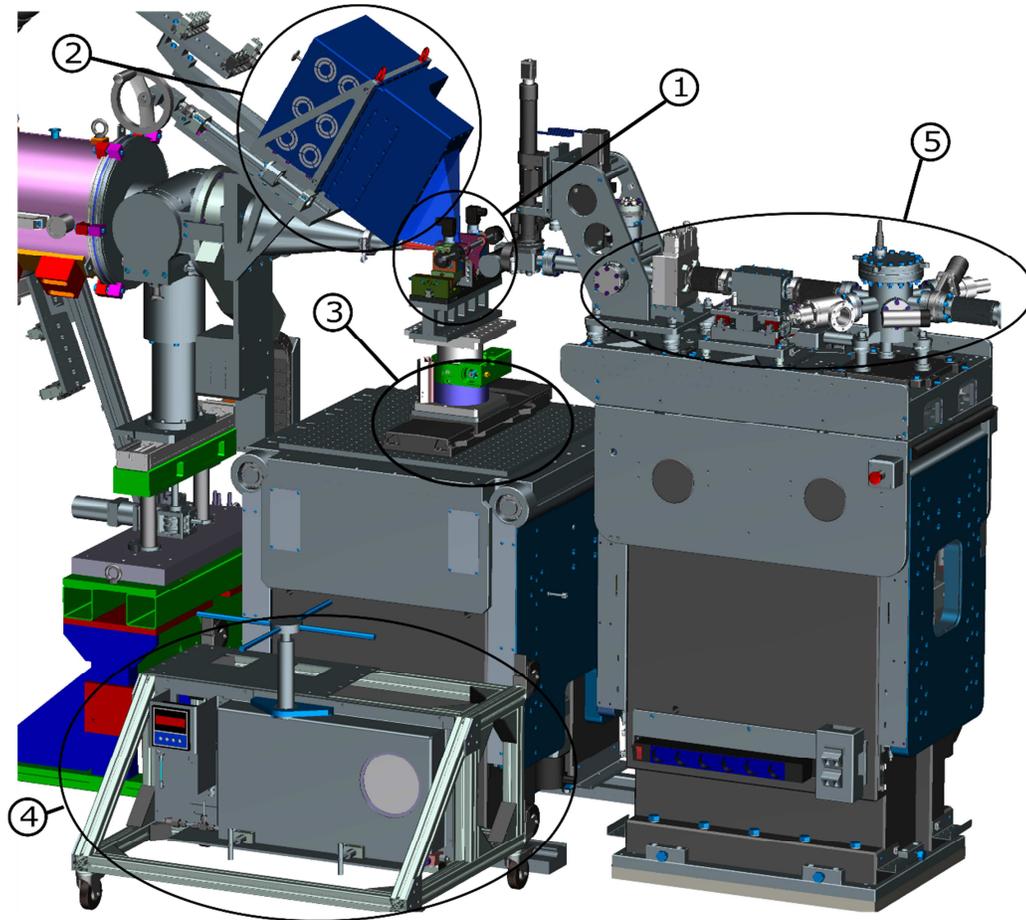


Figura 73: Vista 3D de la línea de luz BL11-NCD. 1 Celda de alta presión y temperatura, 2 Detector Rayonix LX255-HS, 3 Mesa de translación Micos LS-180, 4 Generador de alta presión, 5 Elementos acondicionadores de haz de luz sincrotrón

Los datos de difracción de polvo fueron tomados en la configuración Debye-Scherrer (transmisión) empleando un haz con un tamaño vertical de 0.8 mm y horizontal de 1.2 mm, se seleccionó una energía de fotones de 20 keV ($\lambda = 0.62278 \text{ \AA}$) seleccionada con el monocromador tipo “channel-cut” de silicio (111). Se usó el detector ya comentado Rayonix LX255-HS y se situó a 313 mm de la muestra y un ángulo vertical de 28.92 grados, como se puede ver en la Figura 73. El área activa del detector es 85 milímetros en horizontal y 255 mm en vertical. Se tomaron datos en 5 posiciones diferentes en el capilar con una distancia entre ellos de 0,5mm, ver Figura 75, y un tiempo de exposición de 2 segundos.

La celda rotaba a 240 rpm, así que la muestra daba ocho vueltas completas por tiempo de exposición. El movimiento horizontal para tomar las imágenes en distintas posiciones se realizó con una mesa de translación Micos LS-180, parte del equipo de la línea e instalada justo bajo la celda.

Macro	Parameters	Progress	Pause
repeat	[10]	10%	
shopen		0%	
jog	[hpc1_mot, 4.0]	100%	
dwell	[12.0]	100%	
ascan	[sx, -35.0, -25.0, 4, 2.0]	100%	
tfg_shutter_open		100%	
tfg_shutter_close		100%	
jog	[hpc1_mot, 0.0]	100%	
dwell	[12.0]	100%	
shclose		100%	
dwell	[820.0]	100%	

Figura 74: Macro realizada para el experimento con la celda de alta presión

En la Figura 74 se puede observar la macro con la estrategia de toma de datos, consiste en un bucle que se repite 10 veces, primero mediante la orden “shopen” se abre el shutter que permite la entrada de haz de luz sincrotrón a la estación experimental, a continuación se lanza el giro de la celda con el motor hpc1_mot a 4 revoluciones por segundo, se espera 12 segundos a que se alcance una velocidad constante con la orden “dwell” y ya con la celda girando se realiza un escaneado de 5 posiciones en el capilar que se mueve con la mesa de translación Micos LS-180 cuyo motor es sx y con coordenadas (-35,-32.5,-30,27.5,-25), se puede ver en la fotografía de la Figura 75 un capilar relleno de cemento, con las dos juntas PTFE en blanco las posiciones exactas donde impacta el haz de rayos X en el momento de capturar imágenes con el detector. A continuación, se para el motor de la celda, se espera 12 segundos, se cierra el shutter y se esperan 820 segundos (~13 minutos) para volver al inicio del bucle.



Figura 75: Fotografía del capilar de zafiro relleno de muestra, con las juntas de PTFE (piezas cilíndricas blancas) y una indicación de las posiciones de toma de datos.

Se tomaron inicialmente imágenes del capilar vario para determinar la señal del zafiro y que se puede ver superpuesta con los valores teóricos de su difracción en la Figura 17. A continuación, se tomaron imágenes con y sin una pantalla de kapton que recubría la celda para proteger al detector de una posible rotura/explosión del capilar.

Se tomaron datos con la celda cargada con polvo sin hidratar de yeso, de silicato tricálcico y de cuarzo, el cuarzo se utilizó además para calibrar la longitud de onda de los rayos X y el sistema detector, a continuación se cargó la celda con un cemento comercial de pozo de la clase G HSR hidratado (Dyckerhoff-Lengerich, Germany), con un parámetro Blaine de 340 m²/kg, que ya se describió en la introducción a los cementos que sirve para especificar el tamaño de grano. La composición mineralógica de este fue determinada por RQPA analizando los patrones de difracción de rayos X de laboratorio recogidos con Mo-K α 1 en un D8 Advance (Bruker) situado en los Servicios Centrales de Apoyo a la investigación (SCAI) de la universidad de Málaga (León-Reina, y otros, 2016).

El cemento se preparó de igual manera que en los experimentos del 4 y 24 de octubre mezclando la muestra con la correspondiente cantidad de agua y con una relación de agua/cemento en masa en este caso del 0.47, se mezcló con la ayuda de una espátula durante 2 minutos en un pesasustancias plástico. A continuación, la pasta se cargó con la ayuda de una jeringa plástica unida al capilar mediante un tubo de silicona dejando dos juntas de PTFE sellando la muestra y de la misma forma ya descrita hasta que la muestra ocupaba aproximadamente un 80% del volumen interior total del capilar. Ver Figura 75.

En la Figura 76 se puede observar la evolución de la presión y la temperatura durante el experimento.

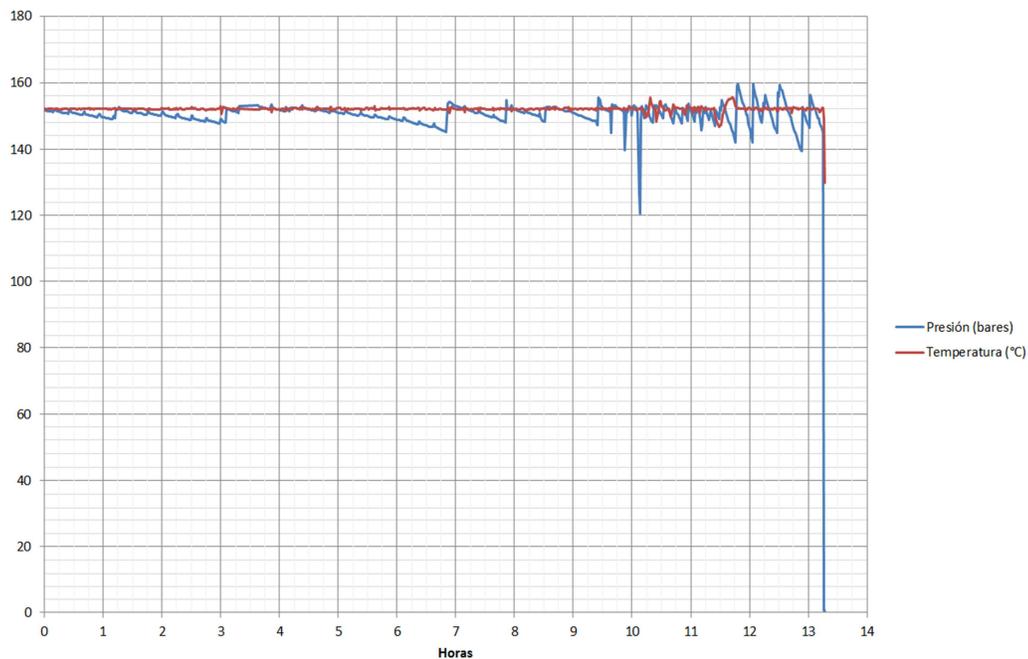


Figura 76: Evolución de la presión y temperatura el 7 de noviembre de 2017

Todas las imágenes de difracción y su tratamiento se trataran en el apartado siguiente.

Cabe destacar que cuando ya había transcurrido unos 10 horas del experimento se apreció un incremento en la velocidad de descenso de la presión, se identificó que este estaba relacionado con la férula de uno de los extremos del capilar pues un apriete de esta cambiaba ligeramente la tendencia, esto obligo a que se hubiera de represurizar más a menudo el sistema mediante el generador de presión manual para mantener la presión en torno a un intervalo de ± 4 bares. Al terminar el experimento y desmontar las férulas se identificó claramente la fuente del problema. Como se puede ver en la Figura 76 el extremo que nombramos 1 y que era el mismo que se identificó como defectuoso durante el experimento tenía la férula rota, se puede ver como a la altura del marcado de la férula por la parte metálica esta partió, sin duda bajo la acción de las aceleraciones y deceleraciones de la celda, y esto es consistente pues el par de aceleramiento pasa íntegramente por las férulas que las transmiten desde el eje hasta el capilar.

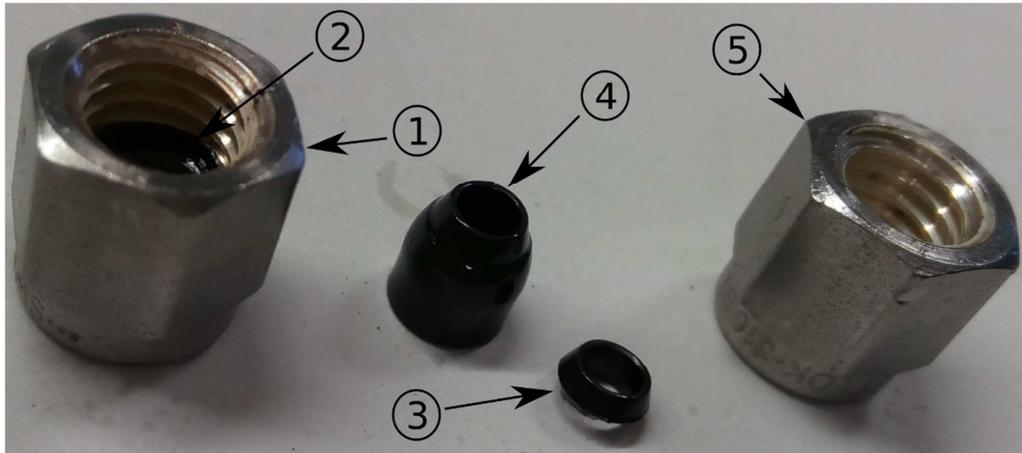


Figura 77: Férulas desmontadas al acabar el experimento: 1) Tuerca extremo 1, 2) Primer trozo de la férula rota en el extremo 1, 3) Segundo trozo de la férula rota en el extremo 1, 4) Férula del extremo 2 en buenas condiciones, 5) Tuerca extremo 2

Dos importantes conclusiones se sacaron de esta rotura:

1. Las excesivas aceleraciones y deceleraciones, en un principio y hasta que esto ocurrió el capilar se aceleraba antes de cada toma de datos en cada uno de los cinco puntos en que se tomaban datos sobre el capilar, con un tiempo de aceleración de 10 segundos, esto significaba que cada cinco minutos daba 5 aceleraciones y deceleraciones de 10 segundos para llegar a la velocidad de 4 vueltas por segundo, esto se podía haber hecho realizando una única aceleración y deceleración y tomar los 5 puntos con la celda acelerada, además se dispondría de 5 minutos para realizar la aceleración y no tendría que ser de solo 10 segundos. También la velocidad de rotación de 4 rps es demasiado alta, pues como se ha visto con que de una rotación por cada toma de datos es suficiente. Todo esto indica que se han realizado demasiadas aceleraciones y deceleraciones a velocidades de rotación totalmente innecesarias.
2. Lo más importante, es que, si se fija uno con detalle en la figura y la férula del extremo 2 se ve claramente a que altura está marcada por la parte metálica. La marca debiera de haber sido mucho más cerca de la parte cilíndrica o incluso no existir por estar toda la parte cónica bajo la presión de la parte cónica metálica, el corte transversal de la férula en la posición de la marca nos da la superficie de la férula que transmite el par de rotación así que el hecho de que este tan alejado de la parte más ancha nos deja con mucha menos superficie y por tanto con tensiones en el material de la férula mucho más altas, se comprobó con piezas de la marca Swagelok que la marca era mucho más profunda así que el problema es del eje fabricado para el bloque de inyección, la precisión de fabricación no ha permitido que el ajuste sea todo lo bueno era requerido. De este análisis se deduce otra de las mejoras que se han propuesto para la versión 3.0 de la

celda, que es el añadir un agujero roscado que permita acoplar directamente una pieza de Swagelok que tiene el cono y el roscado para insertar la tuerca de apriete de la férula.

Datos del experimento, tratamiento y análisis

Destacamos que la parte fundamental de esta sección ha sido enviada para su posible publicación con la siguiente referencia y que se reproduce en el anexo III.

Fraga-Lopez, E.; Cuesta, A.; Zea-Garcia, J.; De la Torre, A.G.; Yáñez-Casal, A.; Aranda, M.A.G. **“Rietveld quantitative phase analysis of Oil Well Cement: in situ hydration study at 150 bars and 150 °C” materials**, (enviado)

Una vez presurizado el capilar a 150 bares y subir temperatura a 150 °C se comenzó a tomar imágenes de difracción tal como se indicó en el apartado anterior con el detector. Hay que tener en cuenta que la aplicación de la presión sucedió 46 minutos después de mezclar el cemento con el agua, y se tardaron 20 minutos más en llegar a la temperatura consigna. Se consideró el tiempo inicial t_0 el momento en el que se alcanzó la presión, esto es 46 minutos después del comienzo de la hidratación, este t_0 será el criterio seguido para presentar todos los datos, tanto en tablas como en gráficos.

La primera imagen se tomaría en concreto 9 minutos después del tiempo inicial t_0 . A partir de ahí se grabaron imágenes en intervalos de aproximadamente 15 minutos durante 14 horas que duró el experimento *in situ*. Las imágenes en dos dimensiones se redujeron a 1 dimensión utilizando el software pyFAI (Ashiotis, y otros, 2015) y los 5 patrones 1D, colectados en diferentes posiciones en el capilar se sumaron con un software local dando el patrón final que fue analizado mediante el método Rietveld.

Se excluyó para hacer el análisis las regiones donde se encontraban los picos de difracción del zafiro. El conjunto de programas GSAS (Larson & Von Dreele, 1986) se utilizó para el análisis de todos los patrones de difracción de polvo para obtener un análisis de fases cuantitativas mediante el método Rietveld (RQPA por sus siglas en ingles). Las referencias para la estructura de los cristales usadas para calcular los patrones de difracción se muestran en la Tabla 12. Los parámetros globales que fueron refinados fueron los coeficientes de fondo, el error de desplazamiento del cero, parámetros de celda, y la forma de los picos usando una función pseudo-Voigt (Thompson, Cox, & Hastings, 1987).

XRF	
Oxide, wt%	OWC
CaO	64.4
SiO ₂	21.2
Al ₂ O ₃	4.3
Fe ₂ O ₃	5.5
SO ₃	2.7
K ₂ O	0.7
Na ₂ O	0.1
MgO	0.9
P ₂ O ₅	0.1

Tabla 11: Composición elemental de un cemento portland de pozo clase G HSR usado en este estudio.

Como se esperaba para un cemento de pozo del tipo G, el contenido alcalino (K₂O y Na₂O) es inferior a 0.8wt%, ver la Tabla 11. También como se esperaba el contenido en C₃A medido con el método de Rietveld de las medidas con el equipo de difracción de polvo de laboratorio de la universidad de Málaga fue inferior a 3.1wt%. Por otro lado el tamaño de grano, que como se vio en la introducción sobre cementos juega un papel clave en la reactividad de cemento, también se midió, y se pueden ver los resultados en la Figura 78. El tamaño medio de partícula, $d_v, 50$, fue 13 micras y el $d_v, 90$ fue 38 micras.

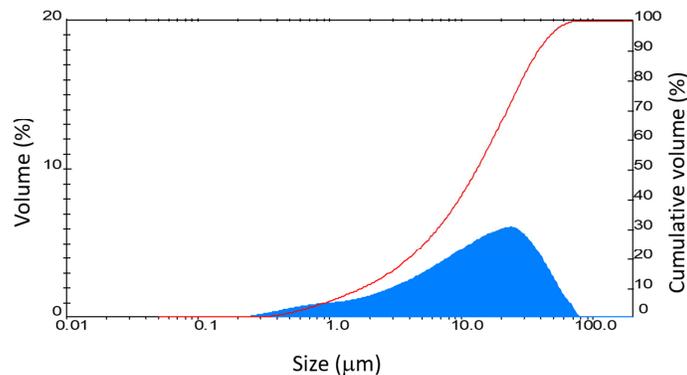


Figura 78: Distribución de tamaño de partícula y distribución acumulada de tamaño pasante de partícula.

Para tener caracterizado adecuadamente este cemento, se llevaron a cabo varias pruebas a presión atmosférica previos al experimento. Se realizó una prueba de fraguado con una pasta de ratio en masa agua cemento de 0.35, y los resultados fueron que el tiempo inicial de fraguado era 388 minutos y el final, algo más de 550 minutos. También se realizó un estudio calorimétrico, en la Figura 79 se muestra los datos de este estudio donde se puede observar que el máximo de flujo de calor a 18 horas y 12 horas respectivamente para las pastas con ratios agua cemento de 0.47 y 0.35. Estos datos se obtuvieron a 20 °C y

presión atmosférica y en nuestro experimento a alta presión y temperatura se espera que las reacciones ocurran de manera mucho más rápida.

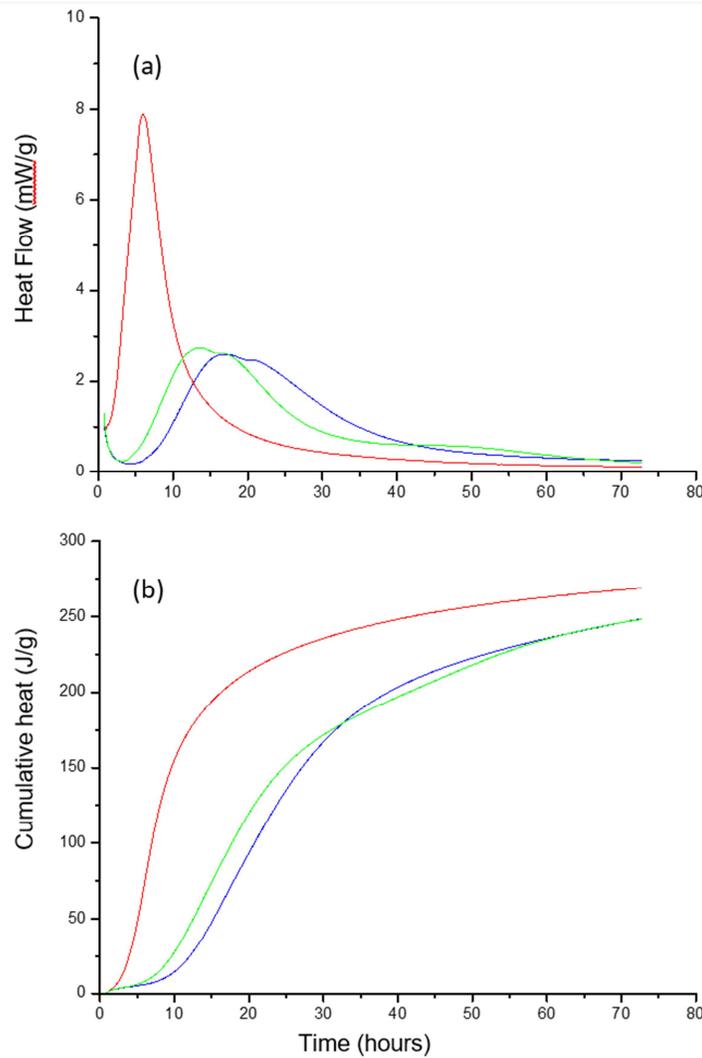


Figura 79: Estudio calorimétrico. (a) Curvas de flujo de calor y (b) Acumulación de calor emitido para la pasta de cemento de pozo (ratio agua cemento 0.47) –azul–, (ratio agua cemento 0.35) –verde– y un cemento portland normal (ratio agua cemento 0.35) usado como referencia –rojo–.

En la Figura 80 se pueden observar las imágenes captadas por el detector del cemento anhidro inicial y dos imágenes de la pasta hidratada durante 1 hora y 38 minutos y 11 horas y 22 minutos como ejemplos representativos. 5 de estas imágenes se sumaron para dar un patrón de difracción en 1 dimensión (para un tiempo de hidratación dado).

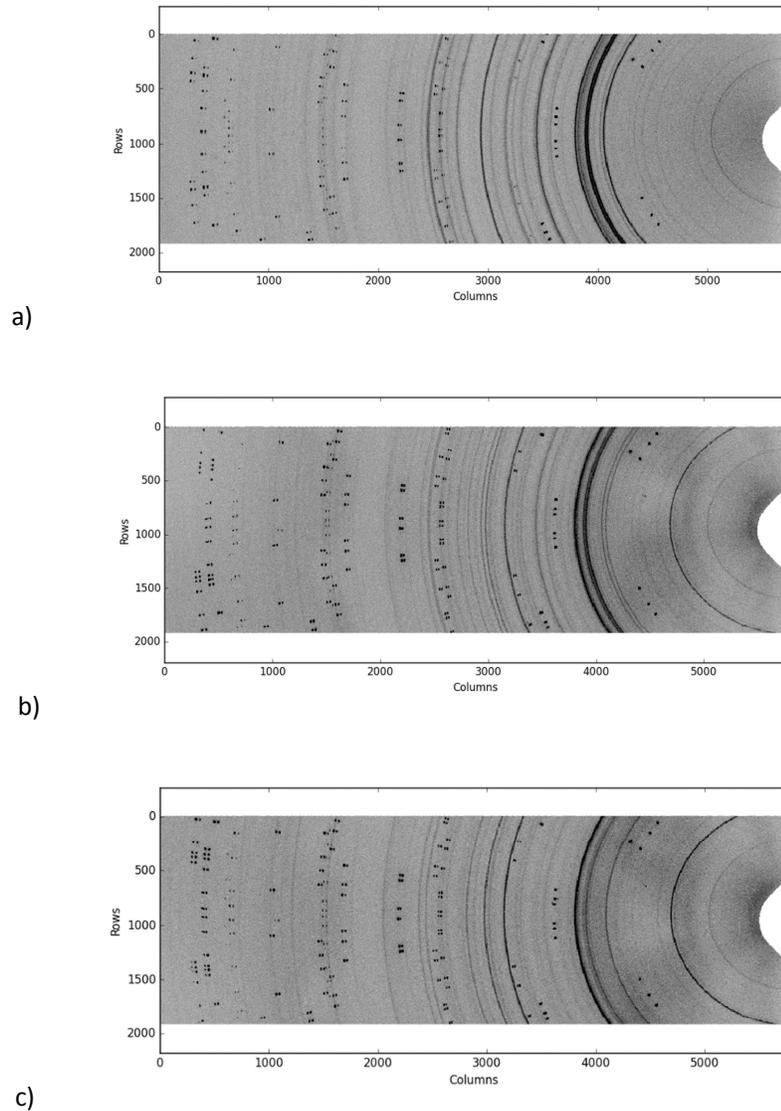


Figura 80: Patrones 2D de la difracción de polvo con radiación sincrotrón del cemento de pozo (a) anhidro, and la pasta hidratada a 150 bares y a 150 °C durante (b) 1 hora y 38 minutos y (c) 11 horas y 22 minutos

En la Figura 81 se puede observar a vista tridimensional de los patrones de difracción de polvo 1D recogidos cada 15 minutos a 150 bares y 150 °C. La evolución cualitativa de las fases se puede derivar de la evolución de los picos de difracción. Es útil para la estimación de la aparición de nuevas fases para que sean determinadas con el análisis cuantitativo que se verá a continuación. Viendo esta grafica se puede afirmar que la alita ha reaccionado completamente durante las 7 primeras horas de hidratación, contenido menor al 4 % en peso como se verá posteriormente.

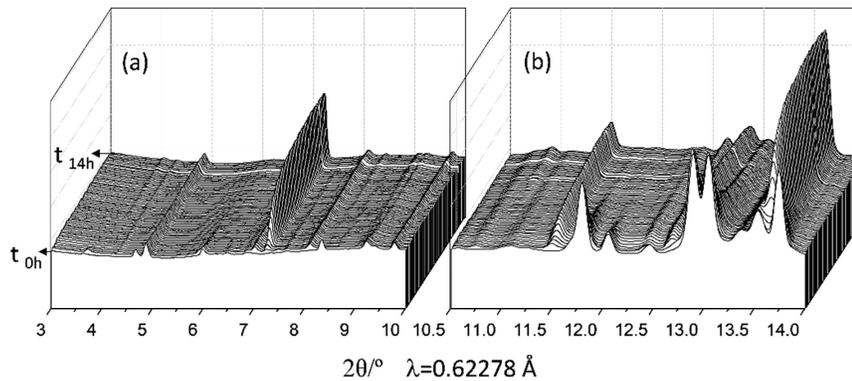


Figura 81: Vista tridimensional de los patrones de difracción 1D de la pasta de cemento colectados a 150 bares y 150°C cada 15 minutos, hasta 14 horas. (a) Región de 3.0 a 10.0 ° (2 θ) y (b) región de 10.5 a 14.0 ° (2θ).

Se puede tener una mejor visión de la evolución de las fases seleccionando las ventanas de tiempo apropiadas, así en la Figura 82 se puede ver los patrones de difracción durante las dos primeras horas a 150 bares y 150 °C. En el patrón tomado a los 26 minutos, el pico de difracción del yeso desaparece y aparece el principal pico de la basanita ($5.9^\circ [2\theta / \lambda = 0.62278 \text{ \AA}]$), indicando la deshidratación parcial del yeso en estas condiciones. En esta fase temprana también se puede observar igualmente que la difracción del AFt, localizada a 3.7° , empieza a decrecer hasta desaparecer a los 38 minutos. Esto es debido principalmente a la temperatura, ya que la etringita se descompone a temperaturas superiores a 80°C . Además, la katoita empieza a precipitar, después de 26 minutos en estas condiciones. La Figura 82 también muestra como la alita se empieza a disolver cerca de los 26 minutos, pero el pico de difracción de la portlandita cristalina apenas es visible en esta etapa de la hidratación. La aparición de la portlandita se puede inferir de su pico de difracción localizado a 7.2° , el cual es claramente visible en el minuto 32 de la hidratación y su formación de acelera durante la hora siguiente.

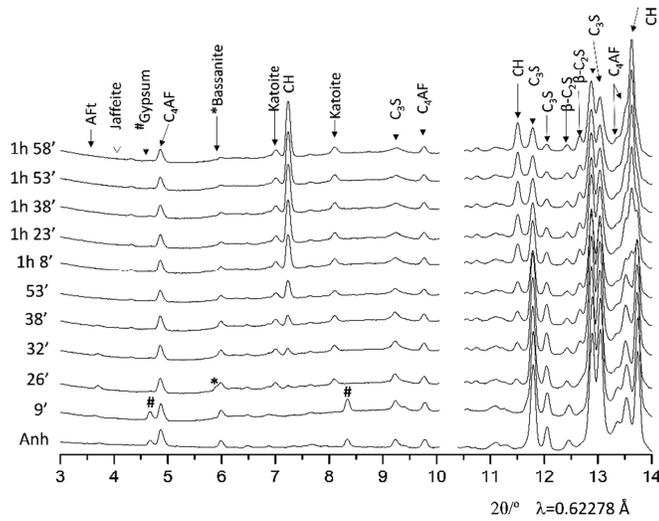


Figura 82: Rango seleccionada de patrones de difracción del cemento de pozo colectados a 150 bares y 150°C en las fases tempranas de hidratación (hasta 2 horas), con los principales picos de difracción debidos a cada fase etiquetados.

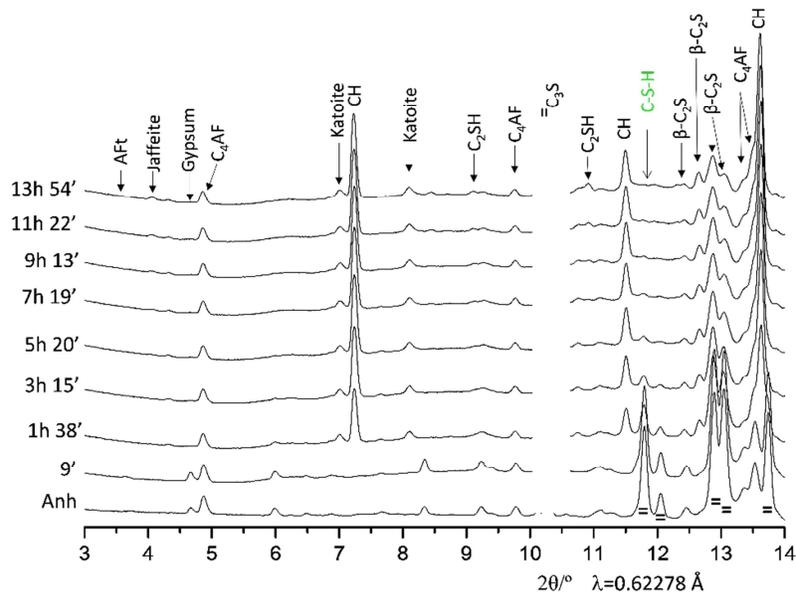


Figura 83: Rango seleccionada de patrones de difracción del cemento de pozo colectados a 150 bares y 150°C en las fases tardías de hidratación (de 2 a 14 horas), con los principales picos de difracción debidos a cada fase etiquetados.

La Figura 83 muestra los patrones de difracción en las horas siguientes, de 3 a 14 a la misma presión de 150 bares y 150 °C de temperatura. En esta figura se puede destacar la formación de las fases hidratadas cristalinas que no son comunes a temperatura y presión atmosférica, como el α -C₂SH y la Jafeita. Parece que la formación del C₂SH empieza a las 7 horas de hidratación y la formación de una pequeña cantidad de Jafeita aparece a las 11 horas de hidratación. También cabe mencionar que la fase C₂S empieza a reaccionar en el intervalo de tiempo estudiado. Esto se puede observar siguiendo el pico principal del C₂S situado a 12.4°. Finalmente, también es destacable que la cristalinidad del gel C-S-H (en estas condiciones) es muy baja. El pico se superpone con el de la calcita lo que permite a uno estimar la no carbonatación de la pasta lo que es una evidencia indirecta de lo compacto del sistema.

El hecho de rotar el capilar mientras se tomaban imágenes de la hidratación *in situ* del cemento de pozo ha proporcionado unos difractogramas con intensidades precisas. Esta afirmación está respaldada por la calidad de los ajustes de Rietveld que permite hacer un análisis cuantitativo de los contenidos de cada una de las fases en diferentes tiempos de hidratación, ver más abajo. La metodología Rietveld, sin tener un standard interno (Aranda, la Torre, & León-Reina, 2012) no permite determinar la cantidad de amorfo y cristalino no cuantificado (ACn) sin asunciones. En este trabajo se ha decidido no añadir un standard interno para:

1. Evitar la (posible) reactividad a priori desconocida con las fases resultantes de la hidratación del cemento a alta presión y temperatura
2. Podría modificar la cinética de las reacciones, aumentando la superficie de cristalización y precipitación (efecto '*filler*')

Para poder introducir un estándar interno se necesitaría previamente estudiar sus efectos en las condiciones de este tipo de experimentos. Se trataría de un estudio *ex situ* para determinar las posibles modificaciones en las reacciones de hidratación de los cementos a alta presión y temperatura debido a la presencia del estándar interno.

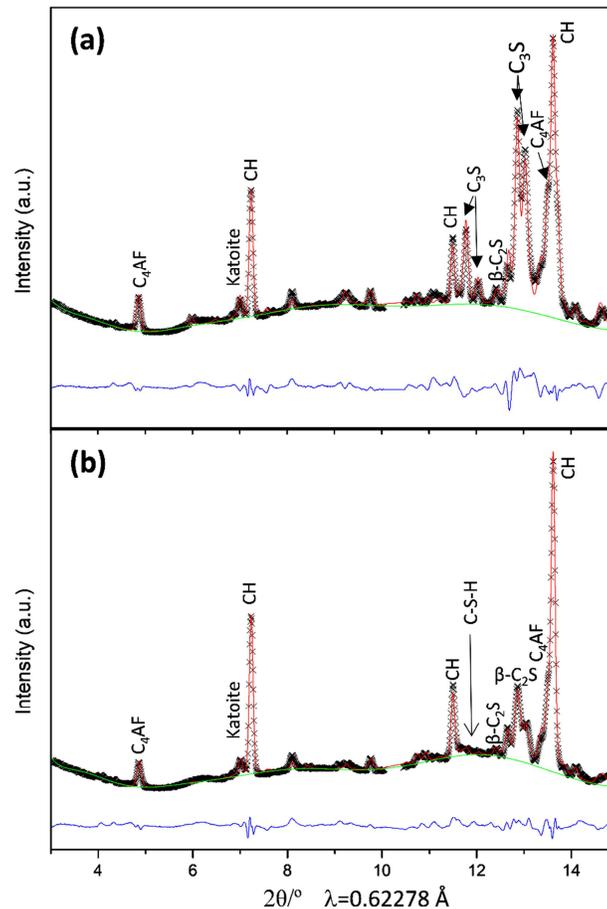


Figura 84: Difractogramas de radiación sincrotrón de polvo de cemento de pozo hidratado *In situ* a 150 bares y 150 °C durante (a) 1 hora y 38 minutos, y (b) 11 horas y 22 minutos. Y ajustados por el método de Rietveld.

El análisis cuantitativo por el método de Rietveld se llevó a cabo con el mismo procedimiento que los aplicado a datos de difracción *ex situ* (Aranda, la Torre, & León-Reina, 2012) (McCusker, Von Dreele, Cox, Louër, & Scardi, 1999) (De la Torre, Santacruz, León-Reina, Cuesta, & Aranda, 2017). La Figura 84 muestra dos ajustes de Rietveld para dos momentos de la hidratación, aproximadamente a las 2 y 11 horas. Los ajustes son realmente buenos como demuestra la planitud de la curva diferencia (línea azul en la parte baja de la gráfica). Los resultados directos de los análisis se muestran en la Tabla 12. Adicionalmente a los contenidos de cada fase, en esta tabla también se ha incluido los factores de desacuerdo Rietveld (R_{wp}) (McCusker, Von Dreele, Cox, Louër, & Scardi, 1999), estos valores son bajos lo que indica que el modelo y los datos cuadran bien, aunque también podrían tener valores bajos en caso de tener unos valores de fondo muy altos (que es el caso por la contribución al fondo del difractograma del entorno de la muestra). Por tanto, Tabla 12 también muestra los valores de R_f (McCusker, Von Dreele, Cox, Louër, & Scardi, 1999) para el C_3S que solo depende de la calidad de los datos y de una descripción

de su estructura apropiada. Lo bajos valores de R_F también indican que la calidad de los datos de difracción *in situ* es muy buena.

Fases /wt%	t_0	9'	26'	53'	1h38'	3h15'	5h20'	7h19'	9h13'	11h22'	13h54'
C ₃ S	61.2	59.8	57.5	51.8	33.3	19.1	12.2	8.4	6.5	5.5	4.1
β-C ₂ S	14.6	14.8	16.5	17.2	21.2	23.2	22.7	21.9	20.4	18.4	15.7
C ₄ AF	16.6	16.6	15.0	15.8	17.2	19.0	20.2	20.8	21.2	21.8	22.0
o-C ₃ A	3.4	3.3	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-
C \bar{S} H ₂	4.2	4.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C \bar{S} H _{0.5}	-	-	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-
CH	-	-	0.5	5.2	15.4	28.8	28.8	31.6	33.4	34.4	35
Aft	-	0.9	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
Jafeita	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8
Katoita	-	-	5.8	10.0	12.9	16.1	16.1	16.8	17.0	17.0	16.8
α-C ₂ SH	-	-	-	-	-	-	-	0.5	1.5	2.9	5.6
R _{WP} /%	2.0	1.3	1.4	2.1	2.1	2.1	2.0	1.9	1.8	1.8	1.8
R _F (C ₃ S) /%	5.5	3.7	3.6	5.5	7.2	9.4	11.3	12.7	13.7	14.6	14.8

Tabla 12: Resultados del análisis cuantitativo de fases mediante el método de Rietveld para el cemento de pozo a diferentes estadios de la hidratación a 150 bares y 150 °C. C₃S (De la Torre, Bruque, Campo, & Aranda, 2002) β-C₂S (Mumme, Cranswick, & Chakoumakos, 1996) C₄AF (Colville & Geller, 1971) o-C₃A (Nishi & Maki, 1980) C \bar{S} H₂ (De la Torre, Lopez-Olmo, Álvarez-Rua, García-Granda, & Aranda, 2004) C \bar{S} H_{0.5} (Bezou, Nonat, Mutin, Christensen, & S. Lehmann, 1995) CH (Petch, 1961) Aft (Goetz-Neunhoeffer & Neubauer, 2006) Jafeita (Yu. Pushcharovsk, Yamnova, & K. Egorov-Tismenko, 1993) Katoita (Passaglia & Sacerdoti, 1985) α-C₂SH (Yano, y otros, 1993)

Como se comentó anteriormente, el contenido de AC_n (amorfo y cristalino no cuantificado) no se puede determinar de los datos (sin añadir estándar interno) sin hacer suposiciones (De la Torre & Aranda, 2003). Si uno o más componentes no reaccionan, estos pueden ser usados como estándar para determinar la cantidad de AC_n. La belita (fase C₂S), que según la Figura 81 y la Figura 82 parece no reaccionar hasta las 3 horas y 15 minutos, se usara como estándar hasta ese momento. Así, se supone que la cantidad de belita no reacciona desde t_0 hasta $t=3h15m$. Además, la fase C₄AF parece no reaccionar desde las 5 horas y 20 minutos hasta las 14 horas ya que sus picos de difracción no bajan de intensidad, ver de nuevo la Figura 83. Así, también se asume que el contenido de C₄AF no varía desde las 5 horas y 20 minutos hasta el final del experimento. Con estas restricciones, el contenido de AC_n se puede calcular y el análisis cuantitativo de todas las fases se muestra en la Tabla 13 y la Figura 85. También se debe notar se asume que el cemento de pozo no contiene ninguna fracción amorfa y por tanto la relación másica agua cemento de 0.47 se transforma directamente en 32% en peso de agua (47 gramos de agua en 147 gramos de pasta) que es 32% en peso de fase amorfa.

Phase / wt%	t0	9'	26'	53'	1h38'	3h15'	5h20'	7h19'	9h13'	11h22'	13h54'
C ₃ S	41.6	40.1	34.6	29.9	15.6	8.2	4.9	3.3	2.5	2.1	1.5
β-C ₂ S	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.1	8.6	7.8	6.9	5.8
C ₄ AF	11.3	11.1	9.0	9.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
o-C ₃ A	2.3	2.2	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C \bar{S} H ₂	2.9	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C \bar{S} H _{0.5}	0.0	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH	0.0	0.0	0.3	3.0	7.2	10.1	11.6	12.4	12.8	12.8	12.9
Aft	0.0	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Jafeita	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Katoita	0.0	0.0	3.5	5.8	6.0	6.4	6.5	6.6	6.5	6.3	6.2
α-C ₂ SH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.6	1.1	2.1
ACn	32.0*	32.9	39.8	42.3	53.1	57.2	59.7	60.9	61.6	62.7	63.0

Tabla 13: Análisis cuantitativo de Rietveld re-normalizados para la pasta de cemento de pozo hidratada a 150 bares y 150 °C. Incluye la determinación del contenido total de amorfo, obtenida con la metodología de estándar interno, considerando β-C₂S como estándar hasta las 3 horas y 15 minutos y el C₄AF después de este instante. Los números en negrita subrayan la no reacción de estas fases en los susodichos intervalos.

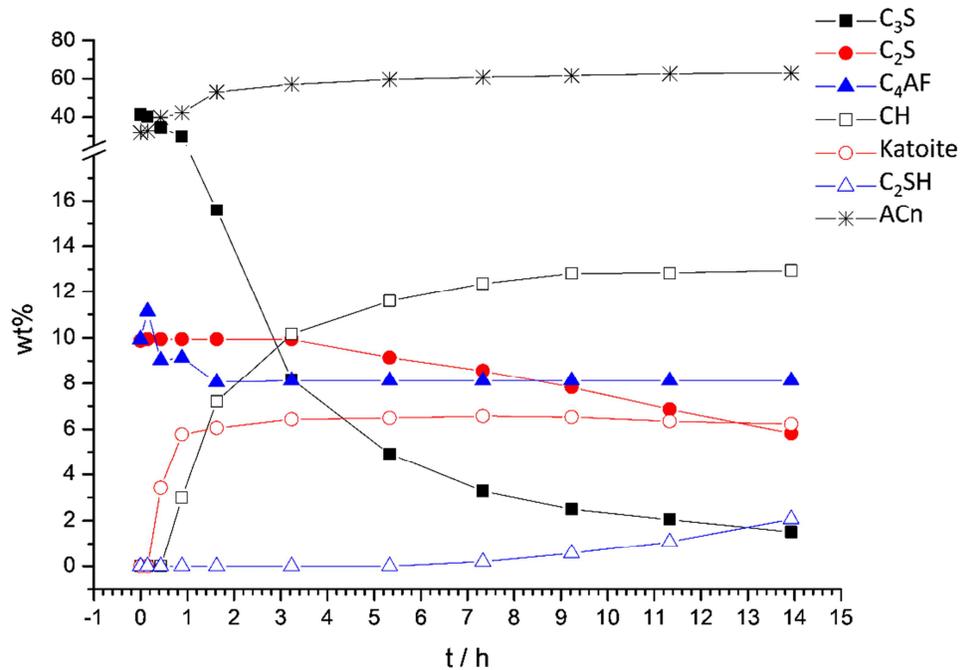


Figura 85: Análisis cuantitativo de Rietveld re-normalizado para la pasta de cemento de pozo hidratada a 150 bares y 150 °C. Incluye la determinación del contenido total de amorfo.

Tanto la Tabla 13 como la Figura 85 muestran la evolución cuantitativa de las distintas fases que componen el cemento hidratado con el tiempo. Primeramente, se discutirá la evolución de las fases anhidras. Por ejemplo, la alita comienza a reaccionar muy pronto, así a los 9 minutos después de alcanzar la presión su disminución en porcentaje es notable. Después de 7 horas, su contenido ha disminuido en un 90%, estando por debajo de 4% en peso. Es también remarcable, que la belita comienza a reaccionar después de 5 horas y el grado de reacción de la fase es de 42% después de ~14 horas de hidratación. Que nosotros sepamos, hasta el momento no había sido reportada la reactividad in situ de la belita en un experimento de difracción de polvo para un cemento de pozo, ya que sus picos de difracción se suelen superponer a los de la alita. Como se esperaba, la disolución/reacción del C3A es muy rápida y la fase se consume totalmente en menos de 1 hora de hidratación. Finalmente, la reactividad de la fase C4AF es muy peculiar, reacciona a los primeros instantes, ver Tabla 13 y Figura 85, en torno a 28% hasta las 3 horas y luego la reactividad se inhibe. La hidratación de esta fase bajo alta temperatura y presión merece ser investigada en más detalle.

La cristalización de la Portlandita empieza aproximadamente a los 30 minutos y su aceleración ocurre entre la primera y cuarta hora de hidratación. A las 14 horas, el contenido de Portlandita es de 12.9 % en peso, ver Tabla 13. La exactitud de este análisis se puede verificar con a través de las reacciones teóricas de los componentes que se discutieron en la introducción. Como la reactividad de la alita y la belita se han medido, se puede determinar la cantidad de portlandita que se espera obtener, y el resultado es de un 16% en peso (15.6% debido al C3S y un 0.4% debido al C2S). Este contenido teórico esperado de Portlandita, del 16w %, es mayor que el medido, del 12.9%, porque la Portlandita se consume para formar alguno de los productos cristalinos que se forman a alta presión y temperatura y que se discutirán a continuación. Además, la pasta después del estudio in situ se extrajo del capilar y se le efectuó un análisis térmico (justo después del experimento para evitar/minimizar la carbonatación). Este análisis se da en la Figura 86.

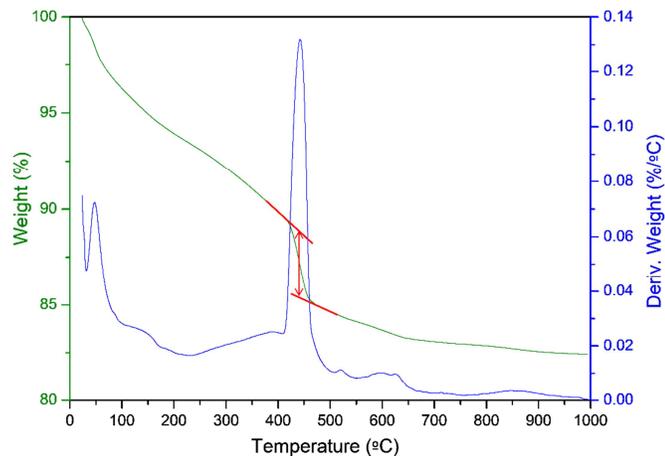


Figura 86: Datos del análisis térmico ex situ (pérdida de peso – curva verde, derivada de la pérdida de peso – curva azul) de la pasta tras el experimento en el sincrotrón para cuantificar la cantidad total de portlandita cristalina mediante el método tangencial (se muestra en rojo, 3.4% en peso).

El resultado del análisis térmico de la pasta resultante, Figura 86, muestra el contenido de Portlandita determinado mediante el método tangencial, tal como se recomienda en el libro “A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials” (Lothenbach, Durdzinski, & De Weerd, 2016). La pérdida de peso debida a la liberación de agua de la Portlandita fue del 3.4% lo que se convierte en un contenido en Portlandita del 14% en peso. Este valor es muy cercano al determinado en el experimento in situ, 12.9 t%. Este acuerdo demuestra la precisión y exactitud de este análisis in situ y por tanto de las intensidades de difracción grabadas durante el experimento

Una pequeña cantidad de etringita cristaliza en un estadio muy temprano y se descompone después de 26 minutos de hidratación a la presión y temperatura indicadas. Además, la katoita empieza a precipitar antes de 26 minutos después y su contenido llega a su máximo ~6.5wt%, a las 3 horas aproximadamente del comienzo de la hidratación. Finalmente, la formación de las fases hidratadas que no ocurren a presión y temperaturas atmosféricas como la Jafeita y el α -C2SH también se ha cuantificado, ver Tabla 13. El porcentaje de Jafeita es muy bajo, por debajo del 0.5wt% después de 14 horas de hidratación. En cambio, la cantidad de α -C2SH es significativo, cerca del 2 % en peso. De acuerdo con la literatura (Meducin, Zanni, Noik, Hamel, & Bresson, 2008), la formación de α -C2SH ocurre principalmente en el comienzo de la hidratación del cemento en condiciones de alta presión y temperatura y luego, esta fase tiende a convertirse en Jafeita. Estas fases pueden formarse a partir de la reacción del gel C-S-H y la Portlandita. No obstante, estas reacciones requieren de una investigación más profunda con experimentos ex situ ya que los experimentos en sincrotrones no permiten hacer seguimiento de reacciones tan lentas, pues requerirían de más tiempo de lo que estos suelen ofrecer (que además se emplearía de forma óptima).

La Tabla 13 y la Figura 85 también contienen los valores de AC_n . Es importante mencionar que estos valores obtenidos mediante esta metodología pueden contener no

solo materiales solidos amorfos, pero también agua libre dentro del capilar. La Figura 85 muestra que el contenido en AC_n se incrementa con el tiempo debido a la precipitación de grandes cantidades de fases amorfas/nanocrystalinas, principalmente gel C-S-H.

Capítulo 6. Conclusiones y futuras líneas de trabajo

El presente trabajo ha confirmado que es posible girar un capilar de zafiro a presión de 200 bares y temperatura de hasta 200 grados. Que las fuerzas necesarias para realizar la rotación estando sincronizadas y alineadas tienen poco efecto en las tensiones extras que el capilar ha de soportar a parte de las debidas a la presión, se ha confirmado también que se puede mantener el sistema estanco durante experimentos largos de al menos 14 horas, alternando rotación con posiciones estáticas.

Se ha disertado sobre como aumenta la calidad de los datos para utilizar la técnica de difracción de polvo especialmente en casos donde existen granos grandes, varias fases, detectores 1D y reacciones rápidas. Aunque también mejora la calidad de los datos en experimentos no tan exigentes como el aquí mostrado con un detector 2D y reacciones relativamente lentas como la hidratación de pasta de cementos. Destacar que esta celda puede tener un papel muy importante en el estudio de almacenamiento de gases tipo CO₂ o CH₄ por materiales flexibles (como los materiales híbridos órgano inorgánicos, MOFs). En estos casos la presión se aportaría directamente por la botella de gas y las reacciones suelen ser mucho más rápidas. Además, hay cambios estructurales muy sutiles por lo que el giro de la muestra, para obtener las intensidades más reproducibles, es todavía más importante.

La implementación de esta celda, diseñada especialmente para rotar a presiones de 200 bares y 200 grados Celsius, ha permitido llevar a cabo una difracción de rayos X con radiación sincrotrón in situ de la hidratación de una pasta de cemento de pozo. La calidad de los datos ha sido suficientemente buena para poder llevar a cabo un análisis cuantitativo de las fases mediante el método Rietveld para seguir la reacción de cada componente a 150 bares y 150 grados. Se han podido determinar las reacciones de la alita y belita. La reacción de la alita llega al 90% después de 7 horas y la belita fue de 42% después de 14 horas. Además, el contenido cristalino en portlandita después de 14 hora, 12.9wt%, se comprueba que es preciso y concuerda bien con lo esperado de la alita y belita reaccionado y con el estudio ex situ mediante análisis termo-gravimétrico del producto final.

Las futuras líneas de investigación/desarrollo en cuanto a la instrumentación deberían ir encaminadas a aumentar la presión, disminuir el tamaño de capilar y disminuir igualmente la envergadura del sistema, intentar exportar el equipo a otros campos de investigación como la catálisis, utilizar la celda con gas y en flujos continuos.

En cuanto a futuras líneas de investigación en el campo de los cementos, el hecho de poder realizar estudios in situ cuantitativos de las fases del cemento abre una serie de líneas de investigación aun inexploradas para comprender bien alguna de las reacciones como la ya presentada de la belita así como de la reactividad de la fase C4AF bajo presión y temperatura. Finalmente hacer hincapié en el posible uso de cementos belíticos para OWC

ya que se demuestra su alta reactividad a alta presión y temperatura. En cualquier caso, se necesitan muchos más estudios para avanzar en este campo.

Bibliografía

- Aranda, M. (2 de 7 de 2016). Recent studies of cements and concretes by synchrotron radiation crystallographic and cognate methods. *Crystallography Reviews*, 22(3), 150-196.
- Aranda, M., De la Torre, A., & León-Reina, L. (2012). Rietveld quantitative phase analysis of OPC clinkers, cements and hydration products. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 74(1), 169-209.
- Ashiotis, G., Deschildre, A., Nawaz, Z., Wright, J., Karkoulis, D., Picca, F., & Kieffer, J. (4 de 2015). The fast azimuthal integration Python library: pyFAI. *Journal of Applied Crystallography*, 48(2), 510-519.
- Ätçin, P.-C. (2000). Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow. *Cement and Concrete research*, 30(9), 1349-1359.
- Ätçin, P.-C., & Flatt, R. (2015). *Science and technology of concrete admixtures*. Woodhead publishing.
- Azhdari, A., Nemat-Nasser, S., & Rome, J. (1998). Experimental Observations and Computational Modeling of Fracturing in an Anisotropic Brittle Crystal (Sapphire). *International Journal of Fracture*, 94(3), 251-266.
- Bezou, C., Nonat, A., Mutin, J.-C., Christensen, A., & S. Lehmann, M. (4 de 1995). Investigation of the Crystal Structure of γ -CaSO₄, CaSO₄ · 0.5 H₂O, and CaSO₄ · 0.6 H₂O by Powder Diffraction Methods. *Journal of Solid State Chemistry - J SOLID STATE CHEM*, 117, 165-176.
- Brand, H., Scarlett, N., Grey, I., Knott, R., & Kirby, N. (2013). In situ SAXS studies of the formation of sodium jarosite. *Journal of synchrotron radiation*, 20(4), 626-634.
- Bresson, B., Meducin, F., Zanni, H., & Noik, C. (2002). Hydration of tricalcium silicate (C₃S) at high temperature and high pressure. *Journal of materials science*, 37(24), 5355-5365.
- Broni-Bediako, E., Joel, O., & Ofori-Sarpong, G. (1 de 2016). Oil Well Cement Additives: A Review of the Common Types. 2.
- Brown, P. (1990). Early-age cement hydration reactions. *Transportation Research Record*(1284).
- Capobianco, R., Gruszkiewicz, M., Bodnar, R., & Rimstidt, J. (2015). Conductivity measurements on H₂O-bearing CO₂-rich fluids. *Journal of Solution Chemistry*, 44(5), 934-962.

- Choudhary, H., Anupama, A., Kumar, R., Panzi, M., Matteppanavar, S., Sherikar, B., & Sahoo, B. (2015). Observation of phase transformations in cement during hydration. *Construction and Building Materials*, *101*, 122-129.
- Chupas, P., Chapman, K., Kurtz, C., Hanson, J., Lee, P., & Grey, C. (8 de 2008). A versatile sample-environment cell for non-ambient X-ray scattering experiments. *Journal of Applied Crystallography*, *41*(4), 822-824.
- Chupas, P., Ciraolo, M., Hanson, J., & Grey, C. (2001). In situ X-ray diffraction and solid-state NMR study of the fluorination of γ -Al₂O₃ with HCF₂Cl. *Journal of the American Chemical Society*, *123*(8), 1694-1702.
- Clausen, B., Steffensen, G., Fabius, B., Villadsen, J., Feidenhans, R., & Topsøe, H. (1991). In situ cell for combined XRD and on-line catalysis tests: Studies of Cu-based water gas shift and methanol catalysts. *Journal of Catalysis*, *132*(2), 524-535.
- Colville, A., & Geller, S. (12 de 1971). The crystal structure of brownmillerite, Ca₂FeAlO₅. *Acta Crystallographica Section B*, *27*(12), 2311-2315.
- Cuesta, A., Santacruz, I., Sanfélix, S., Fauth, F., Aranda, M., & la Torre, A. (2015). Hydration of C4AF in the presence of other phases: a synchrotron X-ray powder diffraction study. *Construction and Building Materials*, *101*, 818-827.
- Cuesta, A., Zea-García, J., Londono-Zuluaga, D., Angeles, G., Santacruz, I., Vallcorba, O., . . . Aranda, M. (2018). Multiscale understanding of tricalcium silicate hydration reactions. *Scientific reports*, *8*(1), 8544.
- Cuesta-García, A. (2015). *Preparation and hydration of model ecocement phases. Characterization by diffraction and cognate methods [PhD Thesis]*. Universidad de Málaga.
- Cullity, B., & Stock, S. (2014). *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson Education.
- De la Torre, A., & Aranda, M. (10 de 2003). Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements. *Journal of Applied Crystallography*, *36*(5), 1169-1176.
- De la Torre, Á., Bruque, S., Campo, J., & Aranda, M. (2002). The superstructure of C3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses. *Cement and Concrete Research*, *32*(9), 1347 - 1356.
- De la Torre, Á., Cabeza, A., Calvente, A., Bruque, S., & Aranda, M. (2001). Full phase analysis of Portland clinker by penetrating synchrotron powder diffraction. *Analytical Chemistry*, *73*(2), 151-156.
- De la Torre, A., Lopez-Olmo, M., Álvarez-Rúa, C., García-Granda, S., & Aranda, M. (4 de 2004). Structure and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses. *Powder Diffraction*, *19*, 240-246.
- De la Torre, Á., Santacruz, I., León-Reina, L., Cuesta, A., & Aranda, M. (2017). Diffraction and crystallography applied to anhydrous cements. En Á. De la Torre, I. Santacruz, L.

- León-Reina, A. Cuesta, & M. Aranda, *Cementitious Materials. Composition, Properties, Application* (págs. 3-29). De Gruyter Publishing.
- Dinnebier, R., & Billinge, S. (2008). Principles of powder diffraction. *Powder Diffraction Theory and Practice*, 19.
- Downs, R., & Hall-Wallace, M. (2003). The American Mineralogist crystal structure database. *American Mineralogist*, 88(1), 247-250.
- Fauth, F., Boer, R., Gil-Ortiz, F., Popescu, C., Vallcorba, O., Peral, I., . . . Juanhuix, J. (2015). The crystallography stations at the Alba synchrotron. *The European Physical Journal Plus*, 130(8), 160.
- Fauth, F., Peral, I., Popescu, C., & Knapp, M. (2013). The new material science powder diffraction beamline at ALBA synchrotron. *Powder Diffraction*, 28(S2), S360–S370.
- Goetz-Neunhoeffler, F., & Neubauer, J. (4 de 2006). Refined ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O) structure for quantitative X-ray diffraction analysis. *Powder Diffraction*, 21.
- Gómez de la Torre, M. (2003). *Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld [PhD Thesis]*. Universidad de Málaga.
- González Fernández, J., Colldelram, C., Ferrer, S., Fontserè Recueno, A., Gevorgyan, A., Gonzalez, N., . . . others. (2018). NCD-SWEET Beamline Upgrade. *Mechanical Eng.~ Design of Synchrotron Radiation Equipment and Instrumentation (MEDSI'18), Paris, France, 25-29 June 2018*, (págs. 374-376).
- Håkansson, K., Fall, A., Lundell, F., Yu, S., Krywka, C., Roth, S., . . . others. (2014). Hydrodynamic alignment and assembly of nanofibrils resulting in strong cellulose filaments. *Nature communications*, 5, 4018.
- Hansen, B., Møller, K., Paskevicius, M., Dippel, A.-C., Walter, P., Webb, C., . . . Jensen, T. (8 de 2015). In situ X-ray diffraction environments for high-pressure reactions. *Journal of Applied Crystallography*, 48(4), 1234-1241.
- Hansen, T., & Kohlmann, H. (2014). Chemical reactions followed by in situ neutron powder diffraction. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(15), 3044-3063.
- Hewlett, P., & Liska, M. (2019). *Lea's chemistry of cement and concrete*. Butterworth-Heinemann.
- Holzapfel, W., & Isaacs, N. (1997). High Pressure Techniques in Chemistry and Physics-A Practical Approach. *High Pressure Techniques in Chemistry and Physics-A Practical Approach*, by Edited by Wilfried B Holzapfel and Neil S Isaacs, pp. 398. Oxford University Press, Jul 1997. ISBN-10: 0198558112. ISBN-13: 9780198558118, 398.

- Ida, T., Goto, T., & Hibino, H. (2009). Evaluation of particle statistics in powder diffractometry by a spinner-scan method. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4), 597-606.
- ISO, B., & others. (2009). Petroleum and natural gas industries, cements and materials for well cementing, specification. *BS EN ISO 10426, 1*.
- Jensen, K., Tyrsted, C., Bremholm, M., & Iversen, B. (2014). In situ studies of solvothermal synthesis of energy materials. *ChemSusChem*, 7(6), 1594-1611.
- Jensen, T., Nielsen, T., Filinchuk, Y., Jørgensen, J.-E., Cerenius, Y., Gray, E., & Webb, C. (2010). Versatile in situ powder X-ray diffraction cells for solid-gas investigations. *Journal of applied crystallography*, 43(6), 1456-1463.
- Jupe, A., & Wilkinson, A. (2006). Sample cell for powder x-ray diffraction at up to 500 bars and 200° C. *Review of scientific instruments*, 77(11), 113901.
- Jupe, A., Wilkinson, A., & Funkhouser, G. (2011). Oil-Well Cement and C3S Hydration Under High Pressure as Seen by In Situ X-Ray Diffraction, Temperatures ≤ 80° C with No Additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(5), 1591-1597.
- Jupe, A., Wilkinson, A., & Funkhouser, G. (2012). The effect of pressure on tricalcium silicate hydration at different temperatures and in the presence of retarding additives. *Cement and Concrete Research*, 42(8), 1083-1087.
- Jupe, A., Wilkinson, A., Luke, K., & Funkhouser, G. (2008). Class H cement hydration at 180 C and high pressure in the presence of added silica. *Cement and Concrete Research*, 38(5), 660-666.
- Kuzielová, E., Žemlička, M., Másilko, J., & Palou, M. (2017). Pore structure development of blended G-oil well cement submitted to hydrothermal curing conditions. *Geothermics*, 68, 86-93.
- Larson, A., & Von Dreele, R. (1986). Gsas: General structure analysis system report LAUR 86-748. *Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM*.
- León-Reina, L., García-Maté, M., Álvarez-Pinazo, G., Santacruz, I., Vallcorba, O., la Torre, A., & Aranda, M. (2016). Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis: a comparative study of strictly monochromatic Mo and Cu radiations. *Journal of applied crystallography*, 49(3), 722-735.
- Lothenbach, B., Durdzinski, P., & De Weerd, K. (2016). Thermogravimetric analysis. En B. Lothenbach, P. Durdzinski, & K. De Weerd, *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials* (págs. 177-212). CRC press Boca Raton, FL.
- Ludwig, H.-M., & Zhang, W. (2015). Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*, 78, 24-37.

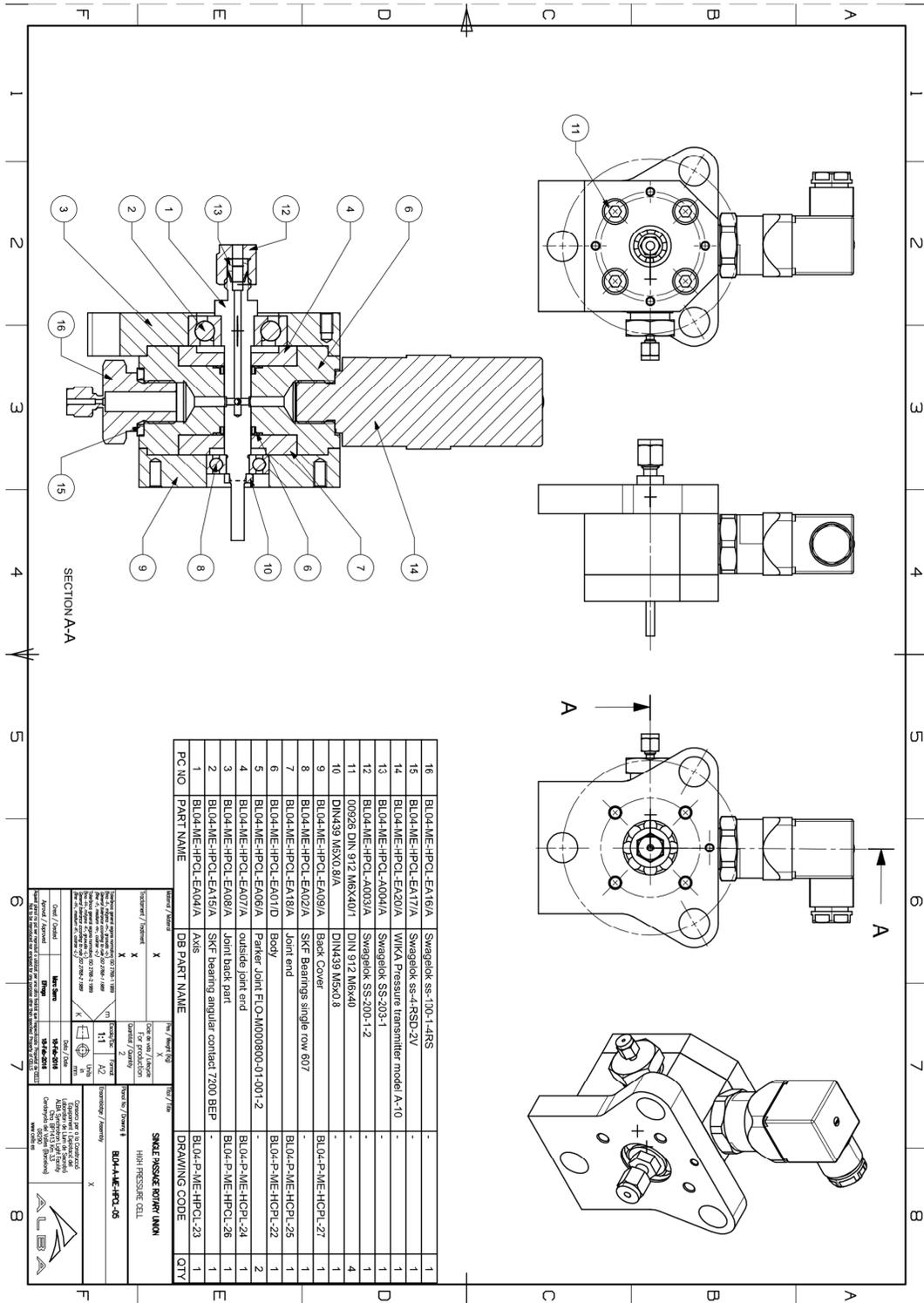
- Madsen, I., Scarlett, N., & Whittington, B. (2005). Pressure acid leaching of nickel laterite ores: an in situ diffraction study of the mechanism and rate of reaction. *Journal of Applied Crystallography*, 38(6), 927-933.
- McCusker, L., Von Dreele, R., Cox, D., Louër, D., & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1), 36-50.
- Meducin, F., Zanni, H., Noik, C., Hamel, G., & Bresson, B. (2008). Tricalcium silicate (C3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200 C). *Cement and Concrete Research*, 38(3), 320-324.
- Meller, N., Hall, C., Kyritsis, K., & Girit, G. (2007). Synthesis of cement based CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (CASH) hydroceramics at 200 and 250 C: Ex-situ and in-situ diffraction. *Cement and concrete research*, 37(6), 823-833.
- Møller, K., Hansen, B., Dippel, A.-C., Jørgensen, J.-E., & Jensen, T. (2014). Characterization of Gas-Solid Reactions using In Situ Powder X-ray Diffraction. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(15), 3029-3043.
- Moury, R., Hauschild, K., Kersten, W., Ternieden, J., Felderhoff, M., & Weidenthaler, C. (2015). An in situ powder diffraction cell for high-pressure hydrogenation experiments using laboratory X-ray diffractometers. *Journal of Applied Crystallography*, 48(1), 79-84.
- Mumme, W., Cranswick, L., & Chakoumakos, B. (4 de 1996). Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 170, 171-188.
- Nelson, E. (1990). *Well cementing* (Vol. 28). Newnes.
- Nishi, F., & Maki, I. (4 de 1980). Crystal-Chemical Characterization of the 3CaO·Al₂O₃·Na₂O Solid-Solution Series. *Zeitschrift Für Kristallographie - Z KRISTALLOGR*, 152, 259-307.
- Palou, M., Šoukal, F., Boháč, M., Šiler, P., Ifka, T., & Živica, V. (2014). Performance of G-Oil Well cement exposed to elevated hydrothermal curing conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(2), 865-874.
- Palou, M., Živica, V., Ifka, T., Boháč, M., & Zmrzlý, M. (2014). Effect of hydrothermal curing on early hydration of G-Oil well cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116(2), 597-603.
- Parker Hannifin Corporation. (2018). PTFE Seals Design Guide, PTD 3354 EN.
- Passaglia, E., & Sacerdoti, M. (1985). The crystal structure of katoite and implications within the hydrogrossular group of minerals. *Bulletin de Minéralogie*, 108(1), 1-8.
- Petch, H. (9 de 1961). The hydrogen positions in portlandite, Ca(OH)₂, as indicated by the electron distribution. *Acta Crystallographica*, 14(9), 950-957.

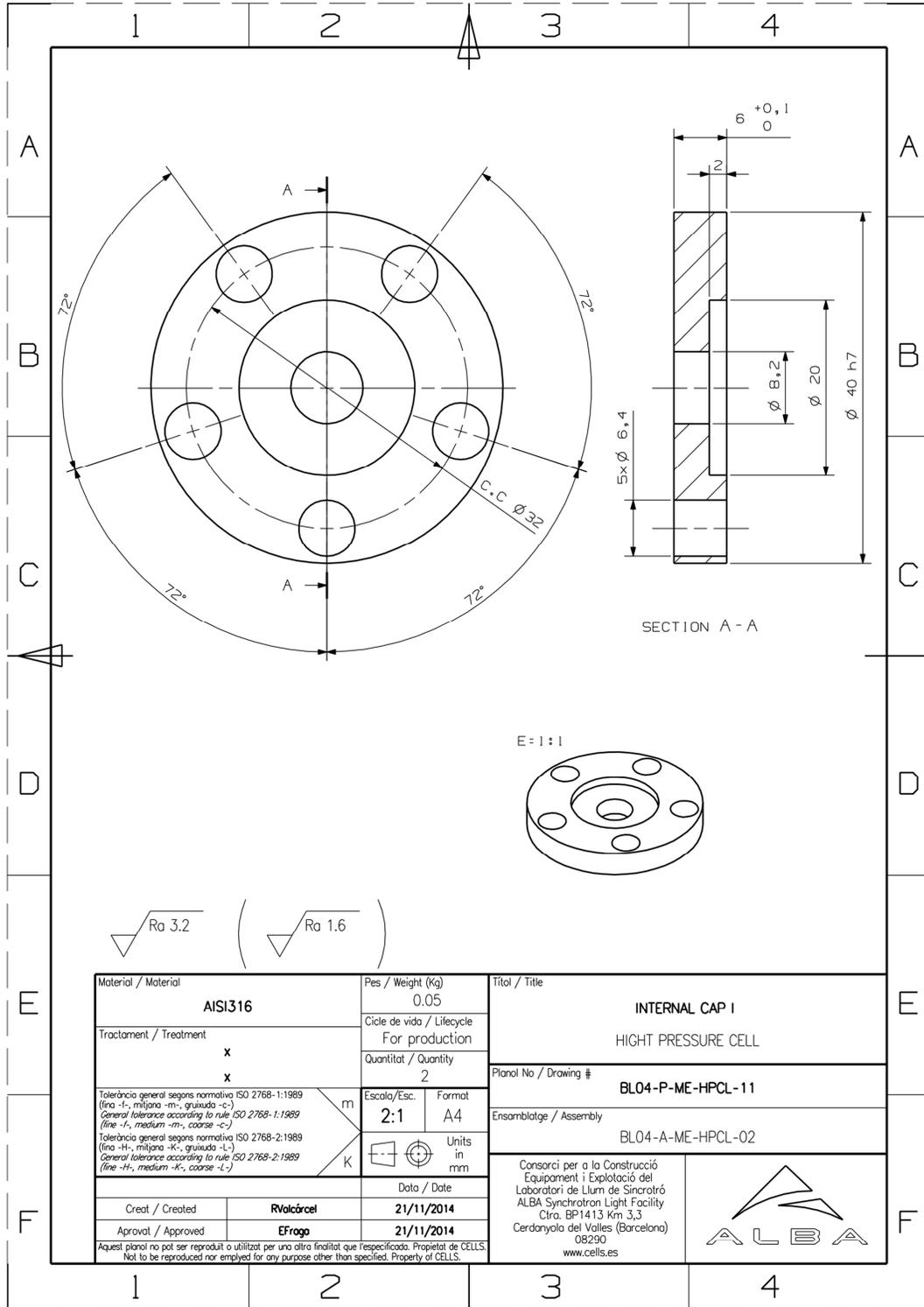
- Pitt, M., Webb, C., Paskevicius, M., Sheptyakov, D., Buckley, C., & Gray, E. (2011). In situ neutron diffraction study of the deuteration of isotopic Mg11B2. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(45), 22669-22679.
- Remhof, A., Yan, Y., Rentsch, D., Borgschulte, A., Jensen, C., & Züttel, A. (2014). Solvent-free synthesis and stability of MgB 12 H 12. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(20), 7244-7249.
- Sakaki, K., Kim, H., Machida, A., Watanuki, T., Katayama, Y., & Nakamura, Y. (2018). Development of an in situ synchrotron X-ray total scattering setup under pressurized hydrogen gas. *Journal of Applied Crystallography*, 51(3).
- Scrivener, K., Juilland, P., & Monteiro, P. (2015). Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 78, 38-56.
- Sedlmaier, S., Cassidy, S., Morris, R., Drakopoulos, M., Reinhard, C., Moorhouse, S., . . . Clarke, S. (2014). Ammonia-rich high-temperature superconducting intercalates of iron selenide revealed through time-resolved in situ X-ray and neutron diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 136(2), 630-633.
- Taylor, H. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford.
- Thompson, P., Cox, D., & Hastings, J. (1987). Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography*, 20(2), 79-83.
- Toby, B. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder diffraction*, 21(1), 67-70.
- Todd Schaefer, H., McGrail, B., Loring, J., Bowden, M., Arey, B., & Rosso, K. (2012). Forsterite [Mg₂SiO₄] carbonation in wet supercritical CO₂: An in situ high-pressure X-ray diffraction study. *Environmental science & technology*, 47(1), 174-181.
- Tonus, F., Bahout, M., Henry, P., Dutton, S., Roisnel, T., & Battle, P. (2009). Use of in situ neutron diffraction to monitor high-temperature, solid/H₂-gas reactions. *Chemical Communications*(18), 2556-2558.
- Tsakoumis, N., Voronov, A., Rønning, M., van Beek, W., Borg, Ø., Rytter, E., & Holmen, A. (2012). Fischer–Tropsch synthesis: An XAS/XRPD combined in situ study from catalyst activation to deactivation. *Journal of catalysis*, 291, 138-148.
- van Beek, W., & Pattison, P. (2018). Cells for in situ powder-diffraction investigation of chemical reactions. *International Tables for Crystallography*, 189-199.
- Van Vliet, K., Pellenq, R., Buehler, M., Grossman, J., Jennings, H., Ulm, F.-J., & Yip, S. (2012). Set in stone? A perspective on the concrete sustainability challenge. *MRS bulletin*, 37(4), 395-402.

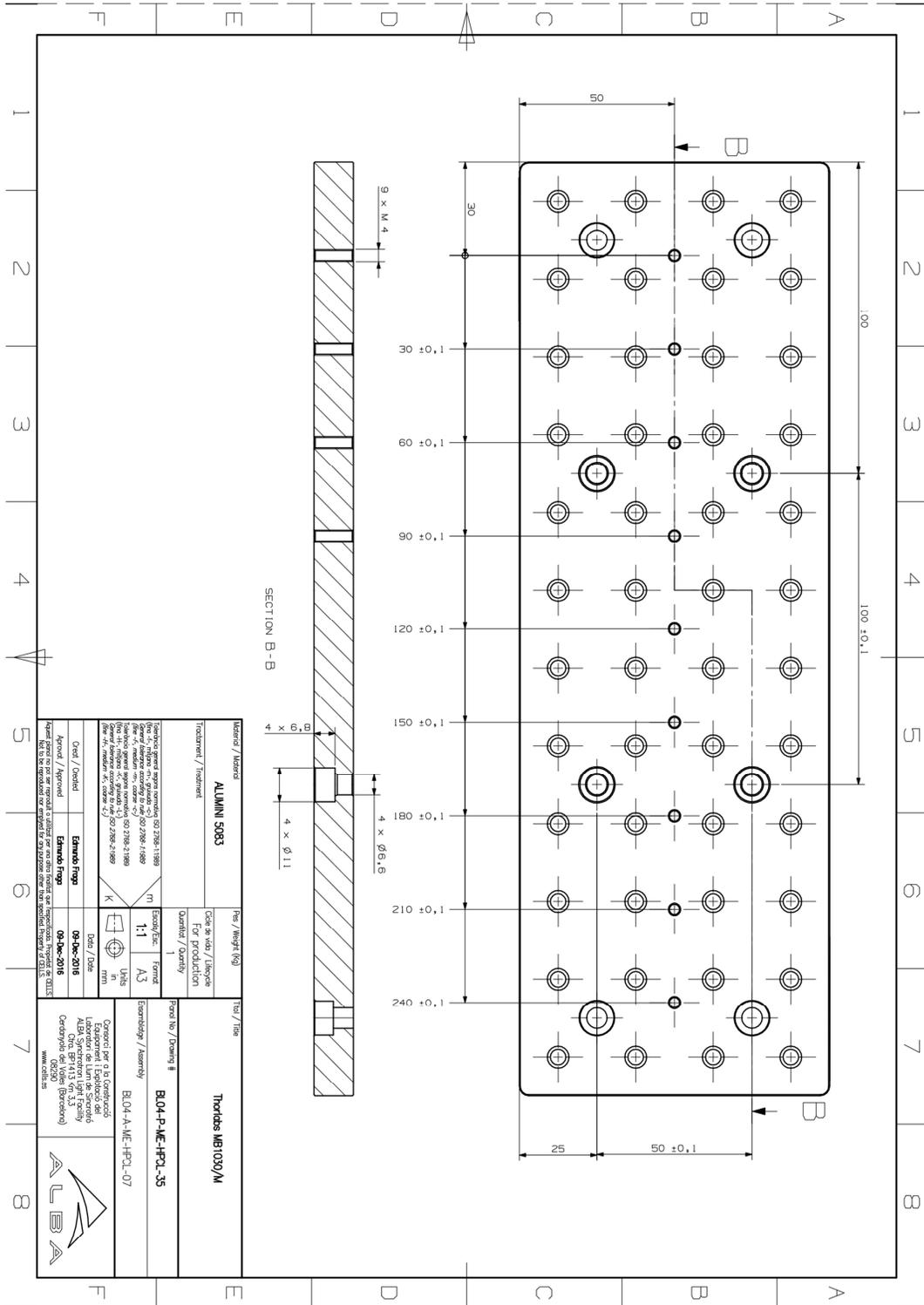
-
- Yano, T., Urabe, K., Ikawa, H., Teraushi, T., Ishizawa, N., & Udagawa, S. (9 de 1993). Structure of α -dicalcium silicate hydrate. *Acta Crystallographica Section C*, 49(9), 1555-1559.
- Yu. Pushcharovsk, D., Yamnova, N., & K. Egorov-Tismenko, Y. (4 de 1993). The crystal structure of jaffeite and related compounds. *Acta Crystallographica Section A - ACTA CRYSTALLOGR A*, 49.

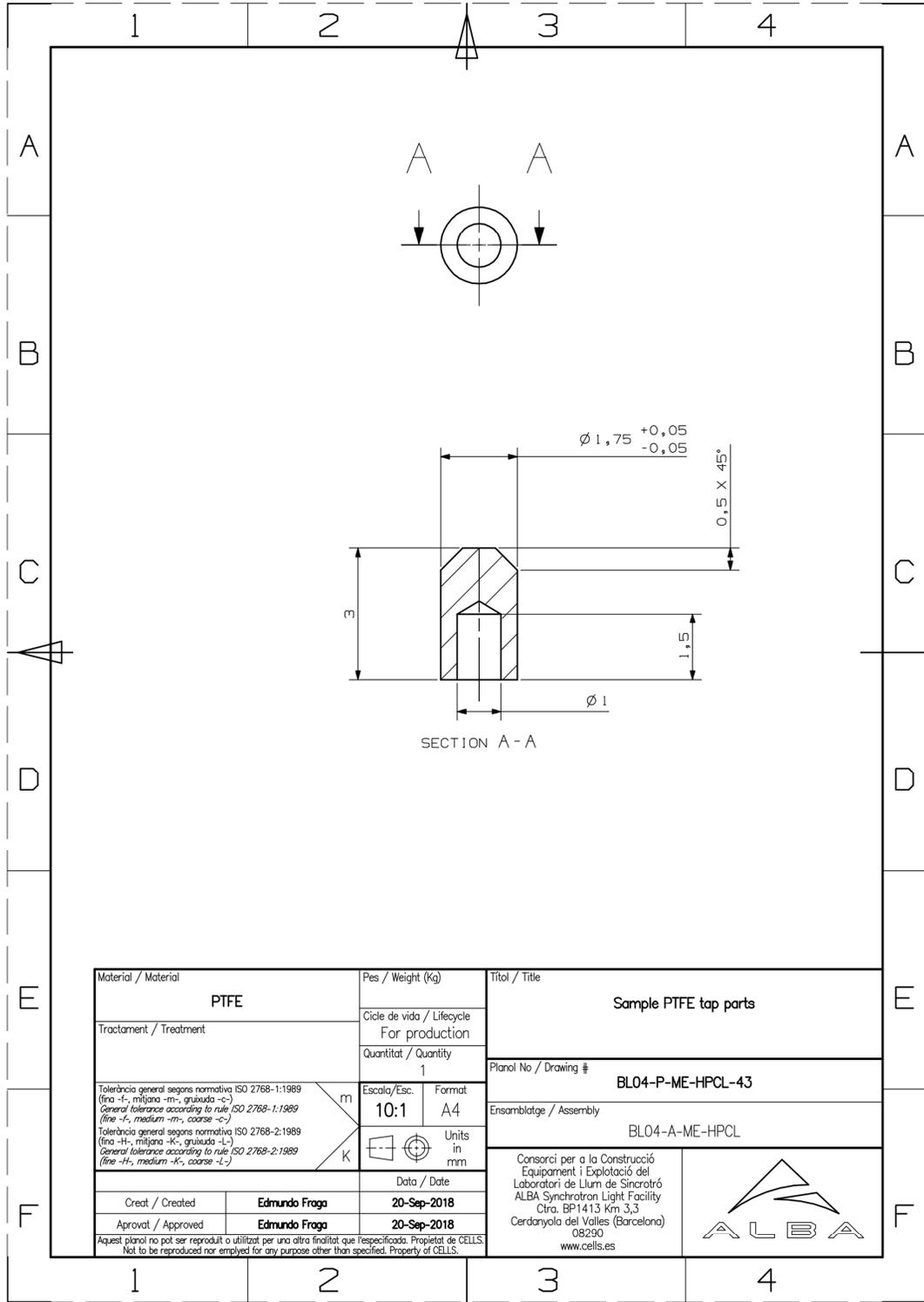
ANEXO 1: Planos de fabricación

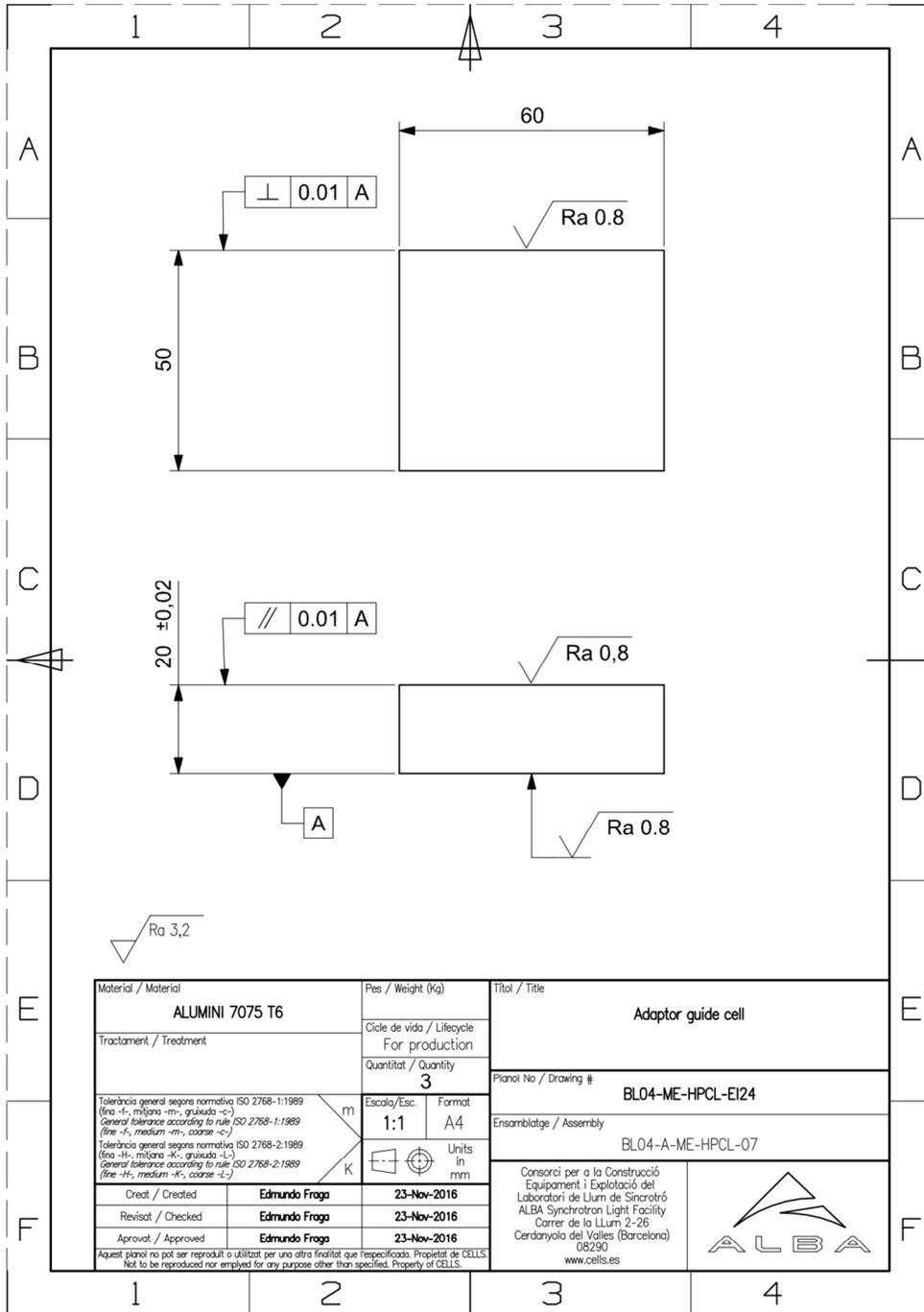
Celda de alta presión, versión 2.0.







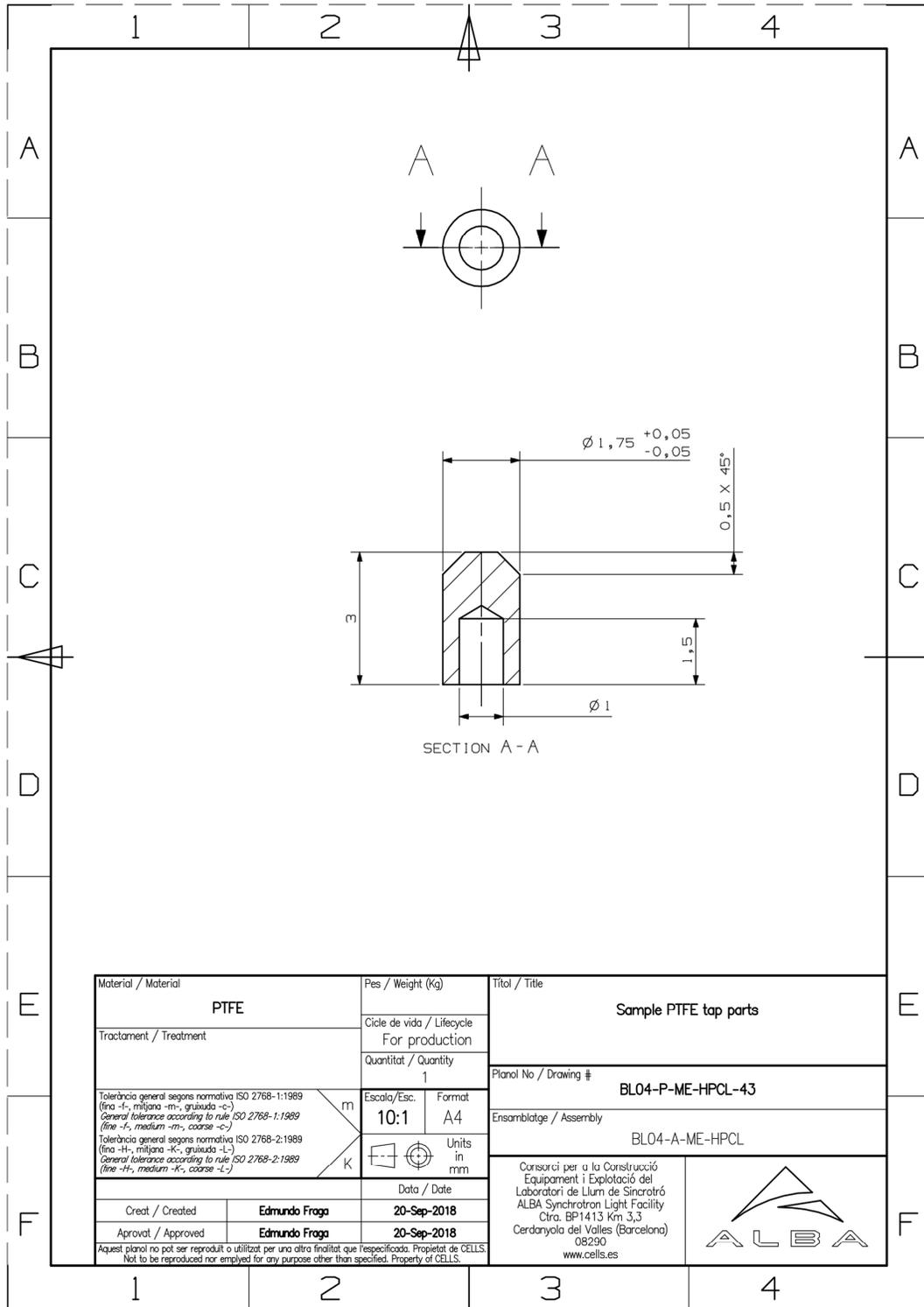


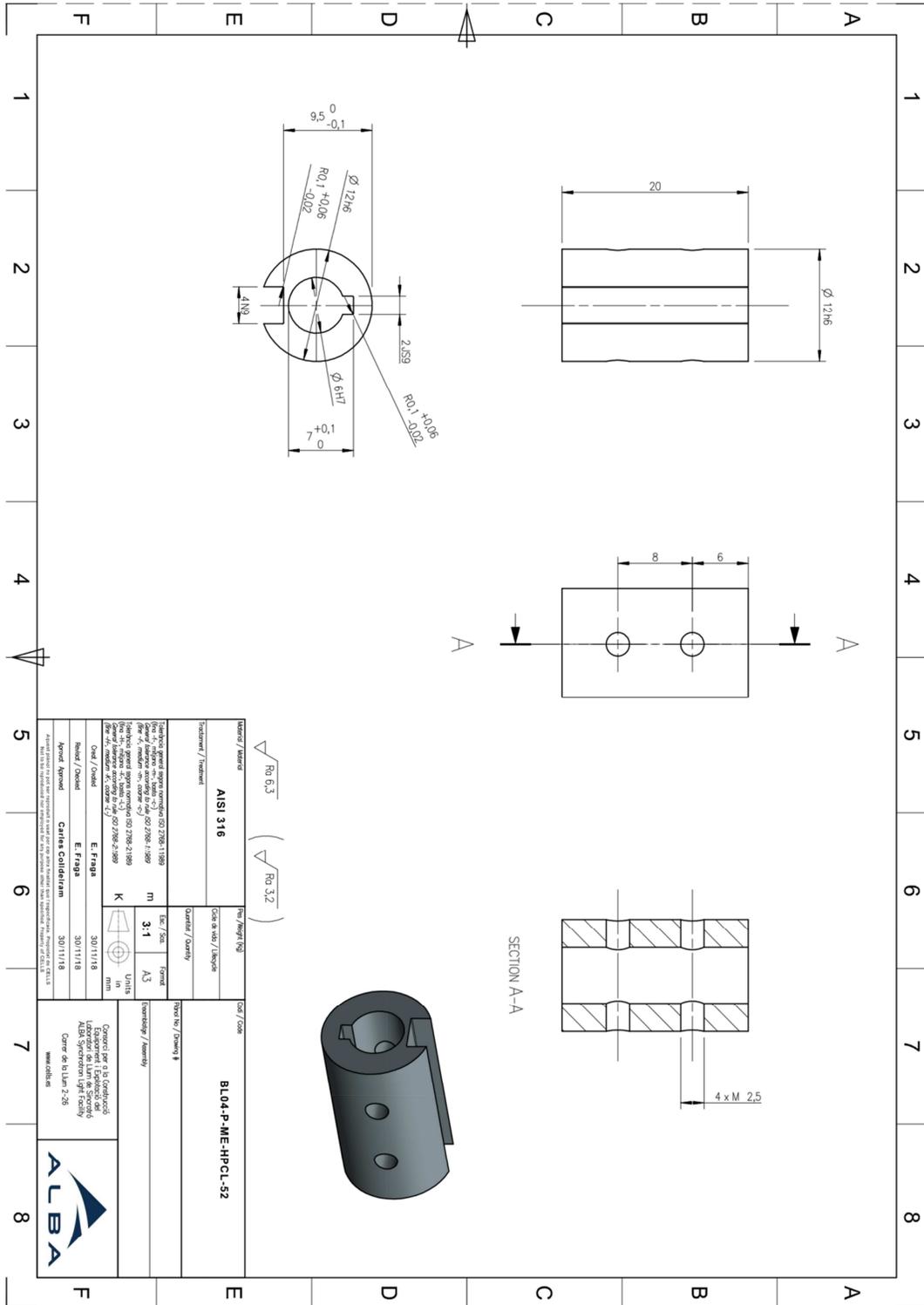


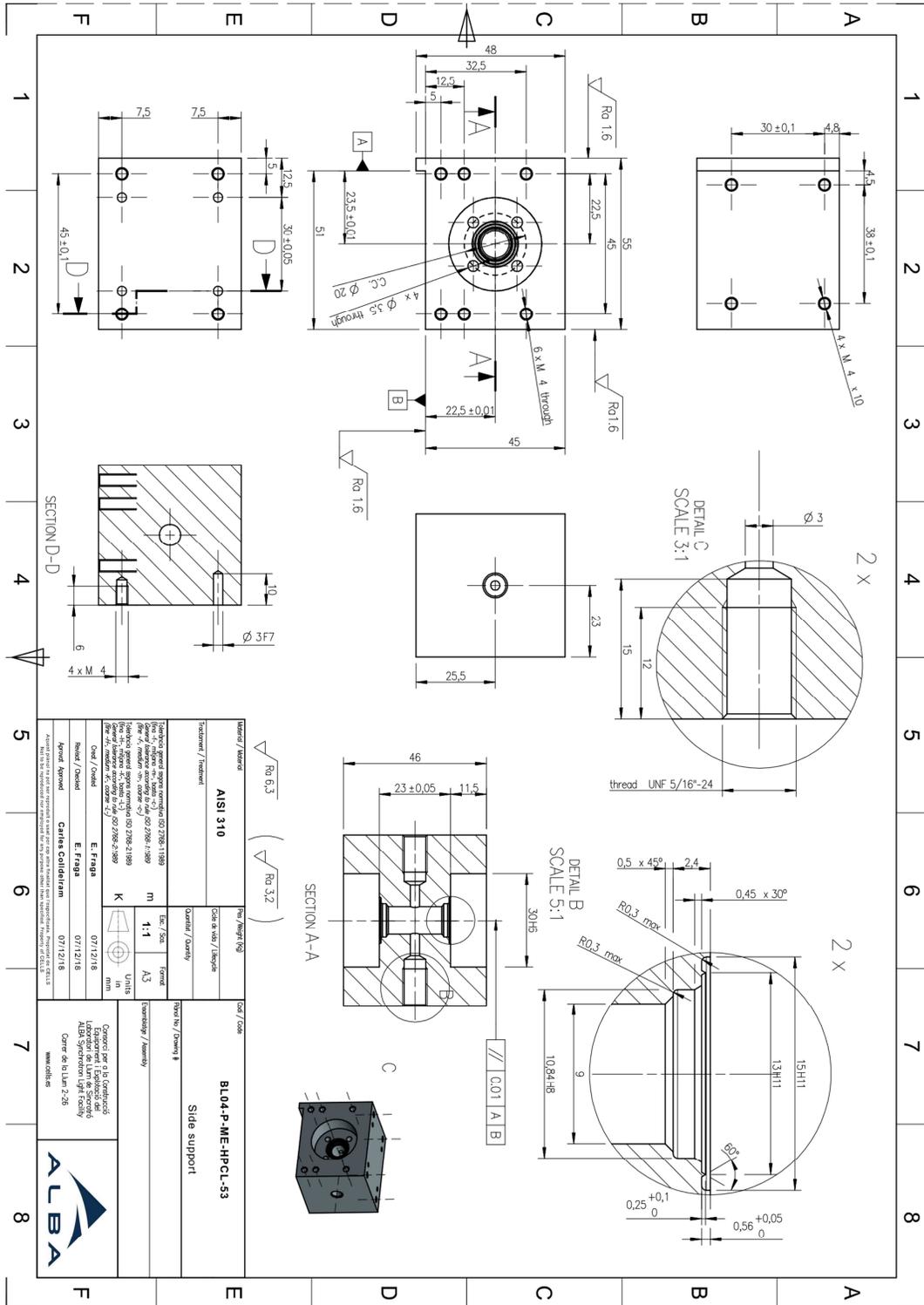
Material / Material ALUMINI 7075 T6		Pes / Weight (Kg)		Títol / Title Adaptor guide cell	
Tratament / Treatment		Cicle de vida / Lifecycle For production		Quantitat / Quantity 3	
Tolerància general segons normativa ISO 2768-1:1989 (fina -f-, mitjana -m-, gruixuda -c-) General tolerance according to rule ISO 2768-1:1989 (fine -f-, medium -m-, coarse -c-)		Escala/ Esc. / Format		Plànol No / Drawing # BL04-ME-HPCL-EI24	
Tolerància general segons normativa ISO 2768-2:1989 (fina -H-, mitjana -K-, gruixuda -L-) General tolerance according to rule ISO 2768-2:1989 (fine -H-, medium -K-, coarse -L-)		Units In mm		Ensamblatge / Assembly BL04-A-ME-HPCL-07	
Creat / Created Edmundo Fraga		23-Nov-2016		Consorci per a la Construcció Equipament i Explotació del Laboratori de Llum de Sincrotró ALBA Synchrotron Light Facility Carrer de la Llum 2-26 Cerdanyola del Valles (Barcelona) 08290 www.cells.es	
Revisat / Checked Edmundo Fraga		23-Nov-2016			
Aprovat / Approved Edmundo Fraga		23-Nov-2016			
Aquest plànol no pot ser reproduït o utilitzat per una altra finalitat que l'especificada. Propietat de CELLS. Not to be reproduced nor employed for any purpose other than specified. Property of CELLS.					

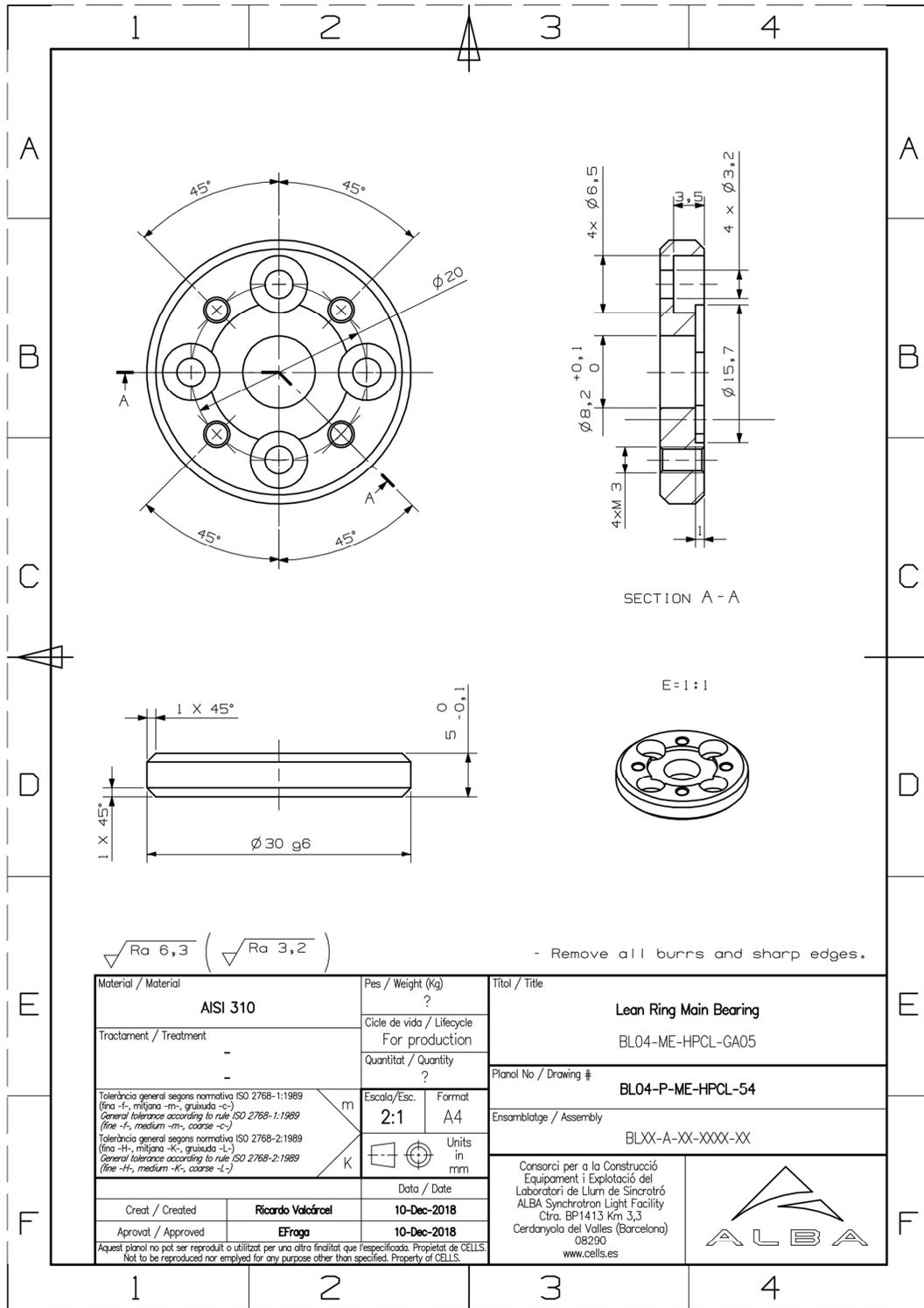


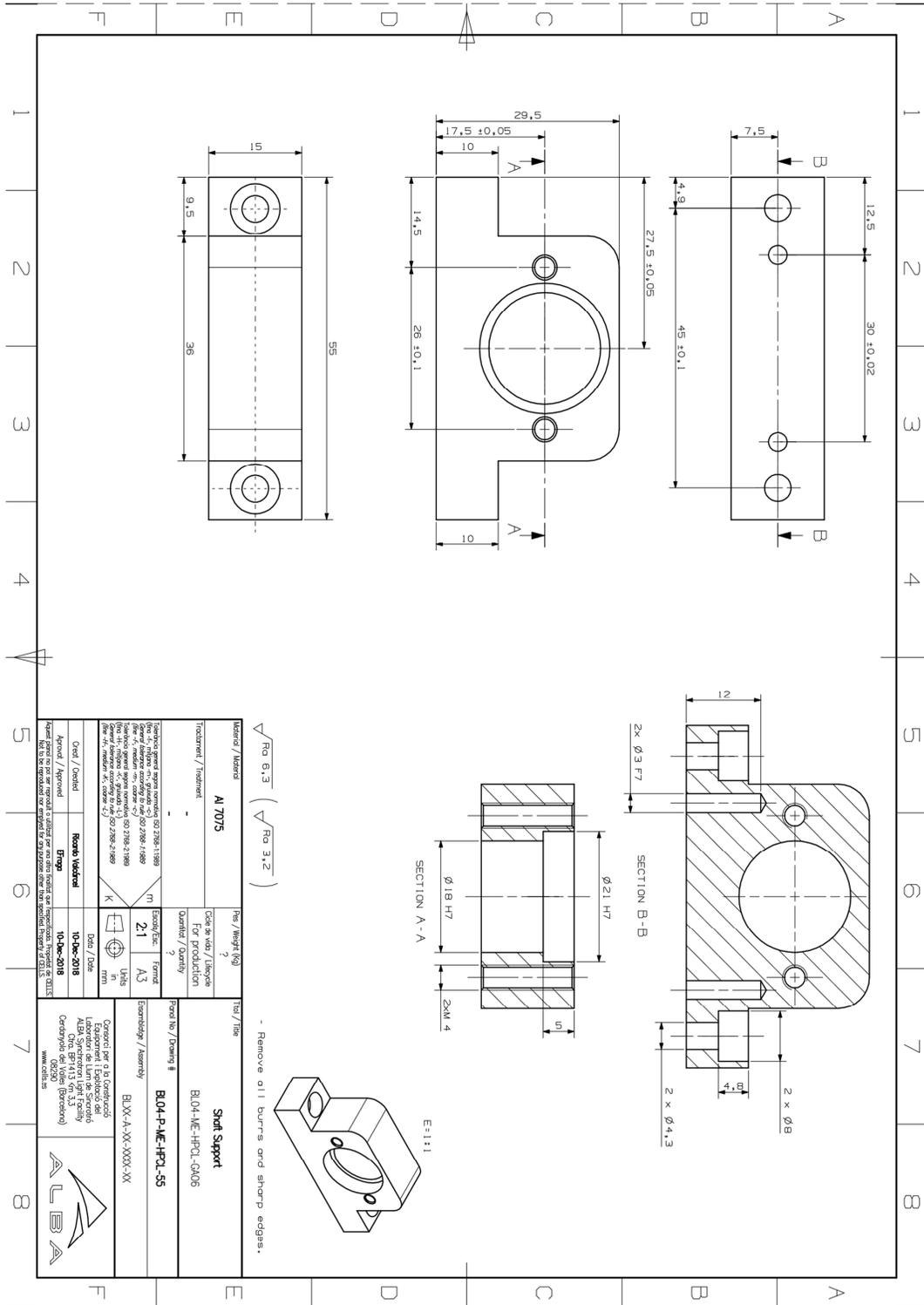
Celda de alta presión, versión 3.0.





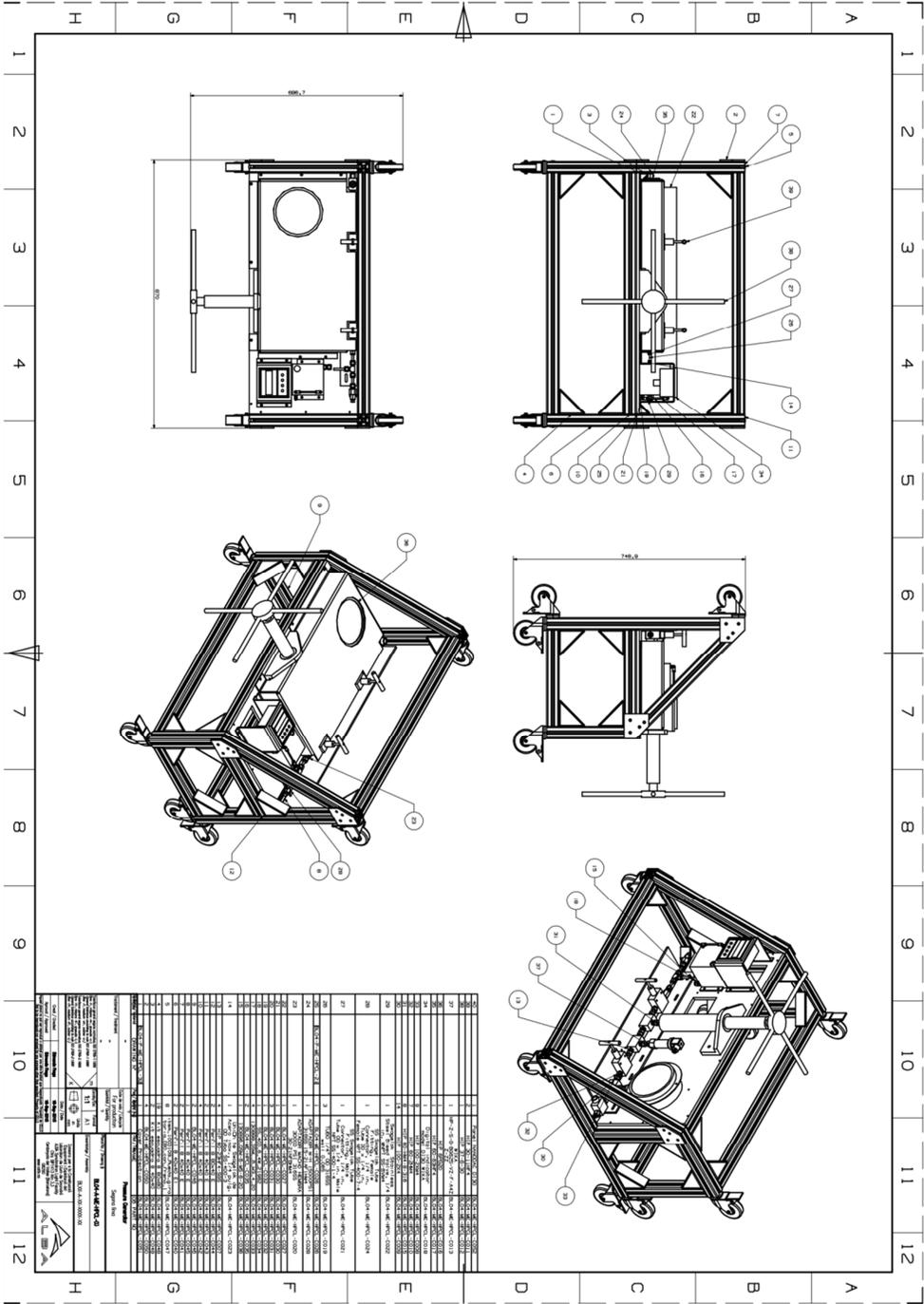






Material / Material Al 7075		Fin / Weight (kg) 2		Title / Title Steel Support	
Treatment / Treatment -		Order no. / Lifecycle For Production		Form No. / Drawing # BLO4-1ME-HPQL-CA06	
Technical specifications: Al 7075-T6 Mechanical properties: Tensile strength: 570-590 N/mm ² Yield strength: 480-500 N/mm ² Elongation: 10-12% Hardness: 150-160 HV0.05		Quantity / Quantity 2		Equipment / Assembly BLO4-P-1ME-HPQ2-55	
General drawing according to: ISO 10303-21 ISO 10303-22 ISO 10303-23 ISO 10303-24 ISO 10303-25 ISO 10303-26 ISO 10303-27 ISO 10303-28 ISO 10303-29 ISO 10303-30 ISO 10303-31 ISO 10303-32 ISO 10303-33 ISO 10303-34 ISO 10303-35 ISO 10303-36 ISO 10303-37 ISO 10303-38 ISO 10303-39 ISO 10303-40 ISO 10303-41 ISO 10303-42 ISO 10303-43 ISO 10303-44 ISO 10303-45 ISO 10303-46 ISO 10303-47 ISO 10303-48 ISO 10303-49 ISO 10303-50 ISO 10303-51 ISO 10303-52 ISO 10303-53 ISO 10303-54 ISO 10303-55 ISO 10303-56 ISO 10303-57 ISO 10303-58 ISO 10303-59 ISO 10303-60 ISO 10303-61 ISO 10303-62 ISO 10303-63 ISO 10303-64 ISO 10303-65 ISO 10303-66 ISO 10303-67 ISO 10303-68 ISO 10303-69 ISO 10303-70 ISO 10303-71 ISO 10303-72 ISO 10303-73 ISO 10303-74 ISO 10303-75 ISO 10303-76 ISO 10303-77 ISO 10303-78 ISO 10303-79 ISO 10303-80 ISO 10303-81 ISO 10303-82 ISO 10303-83 ISO 10303-84 ISO 10303-85 ISO 10303-86 ISO 10303-87 ISO 10303-88 ISO 10303-89 ISO 10303-90 ISO 10303-91 ISO 10303-92 ISO 10303-93 ISO 10303-94 ISO 10303-95 ISO 10303-96 ISO 10303-97 ISO 10303-98 ISO 10303-99 ISO 10303-100		Form No. / Drawing # BLO4-P-1ME-HPQ2-55		Equipment / Assembly BLO4-P-1ME-HPQ2-55	
Order / Order -		Date / Date 10-26-2018		Contract part of to contracted Equipment (Equipment and Material) ALBA Systecon Light Facility Order No. 08230 (Version 0) www.alba.es	
Approved / Approved -		Release / Release 10-26-2018		ALBA Systecon Light Facility	
Part No. to be produced or replaced for a previous one -		Part No. to be produced or replaced for a previous one -		ALBA Systecon Light Facility	

Generador de Presión.



**ANEXO 2: Publicación sobre el diseño y
construcción de la celda.**

fv5099

ARTICLE IN PRESS – J. Synchrotron Rad.

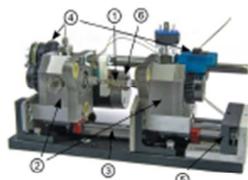
**High-pressure and -temperature spinning capillary cell for *in situ* synchrotron X-ray powder diffraction****Proof instructions**

Proof corrections should be returned by **17 May 2019**. After this period, the Editors reserve the right to publish your article with only the Managing Editor's corrections.

Please

- (1) Read these proofs and assess whether any corrections are necessary.
- (2) Check that any technical editing queries highlighted in **bold underlined** text have been answered.
- (3) Send corrections by e-mail to **tw@iucr.org**. Please describe corrections using plain text, where possible, giving the line numbers indicated in the proof. Please do not make corrections to the pdf file electronically and please do not return the pdf file. If no corrections are required please let us know.

To arrange payment for **open access**, please visit <http://shop.iucr.org/iucrshop/viewitem/openaccess?code=fv5099>. To purchase printed offprints, please complete the attached order form and return it by e-mail.

Please check the following details for your article

Thumbnail image for contents page

Synopsis: The design, construction and commissioning of a cost-effective spinning capillary cell is reported for *in situ* powder X-ray diffraction for pressures up to several hundred bar. *In situ* recorded data have been quantitatively analyzed by the Rietveld method.

Abbreviated author list: Fraga, E. (ORCID: 0000-0003-4335-4995); Yáñez, A.; Zea-García, J.D.; De la Torre, A.G.; Cuesta, A. (ORCID: 0000-0002-8634-2241); Valcárcel-Fernández, R. (ORCID: 0000-0001-8852-5191); Farré-París, F.; Malfois, M. (ORCID: 0000-0001-5231-1896); Aranda, M.A.G.

Keywords: high-pressure equipment; oil well cement; cement hydration; Rietveld quantitative phase analysis

Copyright: Transfer of copyright received.

How to cite your article in press

Your article has not yet been assigned page numbers, but may be cited using the doi:

Fraga, E., Yáñez, A., Zea-García, J.D., De la Torre, A.G., Cuesta, A., Valcárcel-Fernández, R., Farré-París, F., Malfois, M. & Aranda, M.A.G. (2019). *J. Synchrotron Rad.* **26**, <https://doi.org/10.1107/S1600577519005150>.

You will be sent the full citation when your article is published and also given instructions on how to download an electronic reprint of your article.

Revised version submitted to Journal of Synchrotron Radiation

High pressure and temperature spinning capillary cell for *in situ* synchrotron X-ray powder diffraction

Edmundo Fraga,^{a,b} Armando Yáñez,^b Jesus D. Zea-Garcia,^c Angeles G. De la Torre,^c Ana Cuesta,^c Ricardo Valcárcel-Fernández,^a Francesc Farré-París,^a Marc Malfois,^a Miguel A. G. Aranda^{a,c,*}

^aALBA Synchrotron, Carrer de la Lum, 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain.

^bUniversidade da Coruña, Dpto. Departamento de Ingeniería Naval e Industrial, Campus de Esteiro s/n, 15403 Ferrol, A Coruña, Spain. ^cDepartamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, Campus Teatinos S/N, 29071 Málaga, Spain *Correspondence e-mail: migarcia@cells.es

In situ research of materials under moderate pressures, hundreds of bars, is essential in many scientific fields. These range from gas sorption to chemical and biological processes. One industrially-important discipline being the hydration of oil well cements. Existing capillary cells, in this pressure range, are static as they are easy to design and operate. This is convenient for the study of single phase materials however, powder diffraction quantitative analyses for multiphase systems cannot be performed accurately as good powder average cannot be attained. Here, we report the design, construction and commissioning of a cost-effective spinning capillary cell for *in situ* powder X-ray diffraction, currently up to 200 bars. The design addresses the importance of reducing the stress on the capillary by mechanically synchronize the applied rotation power and alignment on both sides of the capillary while allowing the displacement of the supports needed to accommodate different capillaries sizes and to insert the sample within the tube. This cell can be utilized for multiple purposes allowing the introduction of gas or liquid from both ends of the capillary. The commissioning is reported for the hydration of a commercial oil well cement at 150 bars and 150 °C. The quality of the resulting powder diffraction data has allowed *in situ* Rietveld quantitative phase analyses for a hydrating cement containing seven crystalline phases.

Keywords: high-pressure equipment; oil well cement; cement hydration; Rietveld quantitative phase analysis

1. Introduction

Sample environments specifically designed for *in situ* powder synchrotron X-ray diffraction studies under high pressure and temperature are essential in many research fields. These scientific areas include gas sorption of many kinds, chemical and biological reactions, characterization of materials behaviour and they have been extensively discussed (Jupe & Wilkinson, 2006; Hansen *et al.*, 2015; Sakaki *et al.*, 2018). These capillary cells, which allow *in situ* studies in the hundreds of bars region, are static and allow to characterize the structural changes of a single phase under different gases (Hansen *et al.*, 2015; Sakaki *et al.*, 2018) or to follow the phase development in hydrating oil well cements (Jupe & Wilkinson, 2006).

However with static cells, powder diffraction quantitative studies for multiphase systems cannot be performed properly as good powder average cannot be attained. To ensure good particle averaging is essential for the study of several commercially relevant systems like oil well cement hydration. The relevance of spinning the samples in powder diffraction, and its implication for particle statistics, has been already discussed (Ida *et al.*, 2009).

For capillary cells, also known as microreactors, there is an intermediate possibility. It is common practice to increase the particle statistics, in the volume probed by the X-rays, by

rocking the cell 5-10 degrees on its axis. It has been very recently reported a review on capillary cells containing key references dealing with rocking cells (van Beek & Pattison, 2018).

Synchrotron radiation is especially useful for the *in situ* characterization of processes because it is possible to select an X-ray beam of high energy (enables penetration) with very high flux (permits good signal-to-noise ratio). A review focused on the uses of synchrotron techniques for the study of building materials has been already published (Aranda, 2016). This paper is framed within our research efforts to characterize *in situ* cement hydration by synchrotron techniques. Here, we report the development of spinning capillary cell which allows *in situ* Rietveld quantitative phase analyses of hydrating cements. Furthermore, this cell can be easily adapted for gas sorption studies by swapping the pressure transmitting agent from oil to the appropriate gas.

2. Materials and methods

2.1. Spinning capillary cell

2.1.1. General description. The cell is composed of a high pressure resistant capillary, where the sample is loaded, two side supports to connect the rotating capillary to the pressure measurement system and the pressure mean, a linear displacement system to be able to accommodate different capillary sizes and to access the interior of the capillary to change the sample, a transmission system which applies the rotation power to the capillary, a spring lock system to automatically lock the system before applying pressure and a heating system to reach the target temperature. The main components of this cell are sketched in Fig. 1. The 3D design is shown in supporting information as Fig. S1.

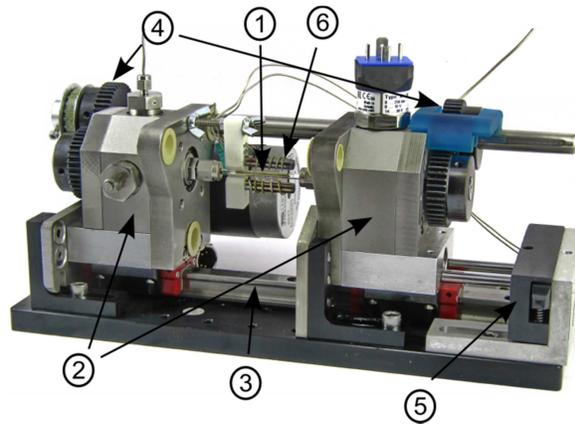


Figure 1.

Photograph of the built spinning cell with its main components 1. Sample holder (removable capillary). 2. Side supports. 3. Linear displacement system. 4. Transmission system. 5. Spring lock system. 6. Heating system.

2.1.2. Sample holder. For this commissioning study, the sample holders are ‘single-crystal’ sapphire capillaries supplied by Saint-Gobain crystals. These capillaries are grown along the *c*-axis direction, (0001) plane. The outer and inner diameters of the sapphire tubes are 3.18 mm and 1.75 mm, respectively. It is difficult to estimate the rupture stress defects for such a small single crystal as defects and micro fractures vary considerably and they are the main source of fracture. According to the manufacturer these capillaries can handle pressures up to around 550 bars with 2× factor of safety at room temperature. However as discussed by Azhdari *et al.*, (1998) different crystallographic planes have different surface energies being the planes $(1\ \bar{1}\ 0\ 2)$ and $(1\ 1\ \bar{2}\ 3)$, with low fracture surface energies, the ones that will support more shear stresses under the torque needed to rotate. Other materials for capillaries (titanium or

steel) can withstand higher pressures but it is necessary to use higher energy synchrotron radiation in order to penetrate these metal tubes.

The relation between the ultimate tensile strength of sapphire and the burst pressure for thin-walled capillaries has been studied (Jensen *et al.*, 2010). For sapphire capillaries of 1.09 mm outer diameter and 0.79 mm inner diameter, supplied by Saint-Gobain Crystals, the burst pressure was measured to be 900 bars. It was also stated that capillaries from other manufacturer, with lower quality, burst at a much lower pressure. A wider discussion on this topic has been recently reported by the same group (Hansen *et al.*, 2015).

In any case, when using sapphire, it is essential to reduce the torque on the capillary. This was done avoiding any misalignment on both sides of the supporting axis, and synchronizing the torque applied on both sides leaving only a low amount of inertia torque that will be reduced with long (slow) accelerations.

2.1.3. Side supports. The capillary is supported in two shafts made from AISI310 stainless steel which is known to have good strength and good resistance to corrosion and oxidation at elevated temperatures and pressures. In one of its ends has a two-ferrule tube compression fitting size 1/8. The ferrules are made of a mixture of polyimide and graphite (Teide™ from Teknokroma), which were selected due to their capabilities to seal against sapphire with little force and so avoiding any extra stress on the capillary. Then, a hole in the centre of the axis reaches the middle to have access to the main pressure exchanger chamber where the pressure man, or the sample in case of continuous flow, enters into the axis. On the other end the axis has an adaptor to install a carbon steel spur gear (SS1-40C from KHK) with 40 teeth, module 1 and an inner diameter of 12 mm that will drive the spinning.

The axis is mounted in an asymmetric bearing cross-located design with two angular contact ball bearings in back-to-back configuration. The intention is to have a located axis that won't move under different pressures and have a big front bearing that can accommodate the rotation radial loads and axial loads from the pressure forces and channel then to the main support. This inner bearing, the closest to the sample, is a single row angular contact ball bearing (7200BEP from SKF); this kind of bearing can support normal axial loads at high speeds and channel the force to the main support. The main components of the side supports are depicted in Fig. 2.

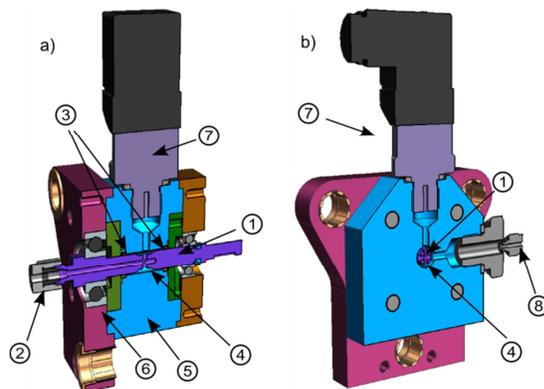


Figure 2

Cross sections of the side supports. a) Longitudinal view. b) Transversal view. 1. Main shaft. 2. Tube compression fitting system. 3. PTFE seals. 4. Exchanger chamber. 5. Support body. 6. Front bearing. 7. Pressure measurement. 8. Pressure inlet.

The support body is the exchanger part, it has two pressure entrances, one is used to insert the pressure into the exchanger chamber and the other one can be used to measure the pressure inside that chamber. The direct pressure measurement system (A-10 from WIKA)

inside this exchanger chamber assures that the pressure is transmitted into the capillary as it is connected by four holes and an unlikely blockage in a hole would have negligible effects. The axis is sealed with two PTFE seals (FlexiSeal® with a FLO profile from PARKER), as they are suitable for both liquids and gases and the pressure range of application goes up to 200 bars and from -260 °C to +315 °C in temperature.

2.1.4. Linear displacement system. The two side supports are installed into two Schneeberger carriages that run into a linear ball guides monorail with the highest accuracy range from the manufacturer G0 that describes the vertical and horizontal deviations in parallelism in the carriages whilst moving over the guide rail. This, together with the restricted tolerances in dimensions and parallelism used to manufacture the support, results in a high degree of collinearity in both axes, one of the conditions to avoid stresses on the capillary and specially the very dangerous combinations of rotation and bending momentums that can lead to a fracture by fatigue.

2.1.5. Transmission system. The transmission consists of a 12 mm shaft driven by a stepper motor through a pulley transmission. This shaft is connected to the main axes by two carbon steel spur gears 40 tooth and module 1. The connection is made with a key system that prevents relative rotation and assures the same position of the gears to have a synchronize movement into both sides of the capillary, on top of that one of the two train gear can be displaced into the driving shaft while the key systems disable the rotation. This approach allows the cell to be quickly opened and closed to access the inside of the capillary for sample exchange while maintaining the tooth synchronization on both sides. The spinning is always made in the same direction to avoid backlash on the tooth contact. Here, it is used long accelerations times, around 10 seconds to reach a speed of 250 rpm, to minimize mechanical stress. The components of the transmission system are depicted in Fig. 3.

2.1.6. Spring lock system. The cell has an automatic spring lock system to be able to quickly change the sample and as a safety system to avoid the movement of the carriages in the rail. When the capillary size is adjusted, the movement of the carriages to open/close is automatically locked without any need of fixing by any other method.

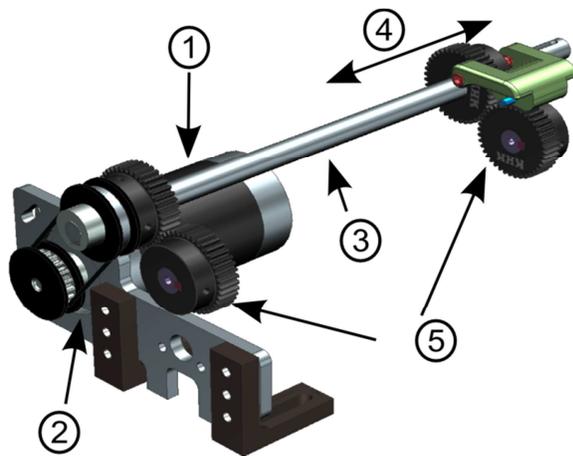


Figure 3

Transmission system. 1. 2-phase hybrid stepper motor with a holding torque 1.2Nm. 2. Metric timing pulleys system t5 pitch. 3. Main 12mm transmission shaft. 4. horizontal geared displacements. 5. Spur gears system module 1, 40 tooth and precision grade N8.

2.1.7. Pressure generator by oil. In this case, hydration of cements, static pressure was produced with equipment similar to that reported by Jupe & Wilkinson (2006). It contains a

mineral light white oil pressure transmitting medium (Kaydol-type from Sigma-Aldrich). The pressure is generated by a manual pump generator by HiP with a range of 0 – 2000 bars. For safety reasons, the pressure generator assembly is equipped with a rupture disc for overpressure protection. In the existing configuration, the rupture disc is set at 200 bars. The system has a pressure transducer (HP-2 from WIKA) to have a pressure measurement in the generator with a range of 0 - 2500 bars together with a pressure gauge and it is connected to the cell using a 1/16 inches stainless steel capillary tube with an outside diameter of 1/16 inches. The components of the pressure generator are depicted in Fig. 4.

For gas sorption experiments, the pressure generator system should be exchanged by the gas pressure equipment. As the capillary is accessible through both sides, the implementation of the gas loading is straightforward, for non-hazardous gasses.

2.1.8. Heating system. The heating system consist on a resistive 1.2 mm Inconel-sheathed Thermocoax heating wire wrapped around a stainless steel 6 mm rod and mounted into a Macor® holding frame (Chupas *et al.*, 2008). The temperature inside the capillary is monitored with K-type thermocouple positioned into the Macor® frame and calibrated to compensate the offset between both positions. The resistance is powered by a power supply connected to a Eurotherm Nanodac® that records both the pressure and temperature and has a PID control.

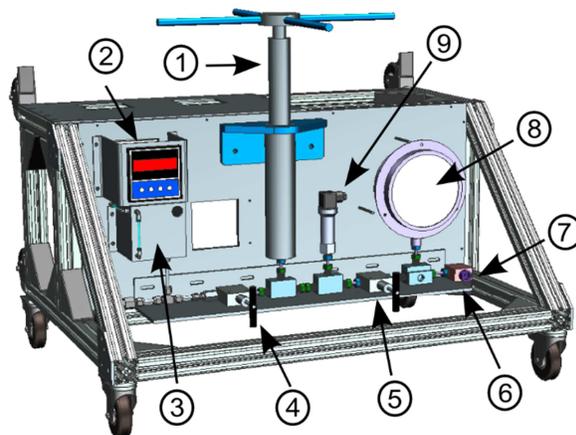


Figure 4

Pressure generator. 1. Manual Pressure Pump Generators. 2. Digital pressure display. 3. Oil tank at atmospheric pressure. 4. Inlet high pressure valve. 5. Outlet high pressure valve. 6. Rupture disc for overpressure protection. 7. Outlet to the cell. 8. Pressure gauge. 9. Pressure transducer.

To evaluate the possible impact of deformation due to the pressure forces and also to check the static stresses in the system, a finite element structural analysis (FEA) was carried out using the linear solver Siemens NX Nastran 11 (Sol101). Under a pressure of 20 MPa (200 bars), it was found a maximum equivalent tensile stress of 154.92 MPa bellows the yield strength limit of 200MPa for AISI 301. A horizontal nodal displacement under 6 microns that should not affect the alignment, and an irrelevant vertical displacement under 1 micron that would have a negligible effect on the misalignments of both side axes. The results of the FEA study are given in supplementary information, see Figs. S2 and S3.

Alternatively, and if it is more appropriated for the experiment, a hot air blower can be used instead of the resistive system.

2.2. Synchrotron X-ray experiment

The cell-commissioning synchrotron experiment was carried out using the recently upgraded NCD-SWEET beamline at ALBA synchrotron (Gonzalez *et al.*, 2018). Powder diffraction data were collected in Debye-Scherrer (transmission) configuration employing a beam with a size of 0.8 mm vertical and 1.2 mm horizontal, and a photon energy of 20 keV ($\lambda = 0.62278 \text{ \AA}$) selected with a Si(111) channel-cut crystal monochromator. It was used a Rayonix charge coupled detector LX255-HS (with a pixel size of $44 \mu\text{m}$) placed at 313 mm from sample and a tilt vertical angle of 28.92degrees. The active image area was $85 \times 255 \text{ mm}^2$ (h×v). Two dimensional data were collected in 5 different positions along the capillary with an interval of 0.5 mm between them and an exposure time of two seconds per individual pattern.

The cell was rotated at 240 rpm, so the sample did two full rotations per exposure time. The horizontal movement was made with a Micos LS-180 translation stage, part of the beamline equipment and installed just underneath the cell. The raw diffraction data recorded for the empty sapphire capillary (static and under rotation) are displayed in Fig. S4. Fig. S5 shows the calculated positions for the 2D corundum pattern with the Miller indexes. Figs. S4 and S5 show that the diffraction peaks from the cell are well localized on the detector. Therefore, for the operation the spots will be masked and normal azimuthal integration will be performed, see just below. For this commissioning experiment, the diffraction peaks from sapphire were simply removed from the 1D patterns.

The two dimensional data were reduced to 1D data by pyFAI software (Ashiotis *et al.*, 2015). The system was calibrated by using a capillary filled with quartz as standard. The 2D raw diffraction images of this standard, both static and under rotation, are given in Fig. S6.

2.3. Powder diffraction data analysis

Powder patterns were analysed by using the GSAS suite of programs (Von Dreele & Larson, 2004) to obtain Rietveld quantitative phase analyses (RQPA). Final global optimized parameters were: background coefficients, zero-shift error, cell parameters and peak shape parameters using a pseudo-Voigt function (Thompson *et al.*, 1987).

2.4. Oil well cement and paste preparation

A commercial Oil Well Portland cement Class G HSR (Dyckerhoff-Lengerich, Germany), with a Blaine parameter of $340 \text{ m}^2/\text{kg}$, was used. Mineralogical composition was determined by RQPA by analysing laboratory X-ray powder pattern collected with $\text{Mo-K}\alpha_1$ in a D8 Advance (Bruker) placed at “Servicios Centrales de Apoyo a la investigación (SCAI)” at University of Malaga (Spain) (León-Reina *et al.*, 2016). The laboratory Rietveld fitted pattern is displayed in Fig. S7, with the cement phase analysis reported in the inset.

Cement slurry was prepared by mixing the sample with the corresponding amount of water (water/cement mass ratio equal to 0.47) by hand in a small plastic beaker for 2 min. After that, the paste was immediately loaded into the sapphire capillaries with a syringe and a short piece of silicone tubing. Both ends of the capillaries were blocked with PTFE cylindrical plugs of 2 mm of length and 1.75 mm outside diameter (with tolerance for its width smaller than 0.1 mm).

3. Results and discussion

The spinning cell has been commissioned by measuring the hydration of a commercial oil well cement. These cements are used by the oil industry to support metal oil-well liners and to form a gas tight seal between the bore wall and the liner. The hydration process occurs deep into the ground and it is subjected to elevated pressures and temperatures which depend upon

the characteristics of the field application. This cell is intended to reproduce these conditions although the access to higher pressures would be clearly advantageous.

After the calibration study carried out with quartz, see experimental section above, the quality of the diffraction data was assessed with a gypsum sample (powder). A sapphire capillary was filled and powder patterns were collected in static and rotating modes, see Fig. 5. It can be seen that the static pattern presents signatures of texture but because it is a single phase sample, with relatively small particle size, the static pattern yield relatively smooth Debye-Scherrer arches. These data were processed, for the five patterns taken at different positions, as described in the experimental section (first radial integration, then summation) to yield the one-dimensional powder patterns, see Fig. 6.

The diffraction peak shapes for the gypsum pattern recorded under spinning was slightly better (more symmetric) than those recorded in static conditions. However, it was concluded that the quality of the statically acquired data was good enough for structural studies. The resolution (diffraction peak width) of both data sets is determined by the internal diameter of the used capillary. For the same experimental configuration, narrower capillaries will yield narrower diffraction peaks.

The synchrotron powder patterns of the anhydrous oil well cement at room pressure, static and under spinning, were also recorded for completeness of the experiment. The raw data images are shown in Fig. S8. For the static pattern, it can be seen that many Debye-Scherrer arches are grainy which is due to the large particle size of alite phase (Ca_3SiO_5), the main component of the cement and the low amount of minor phases, which does not ensure random diffracting particles in all directions.

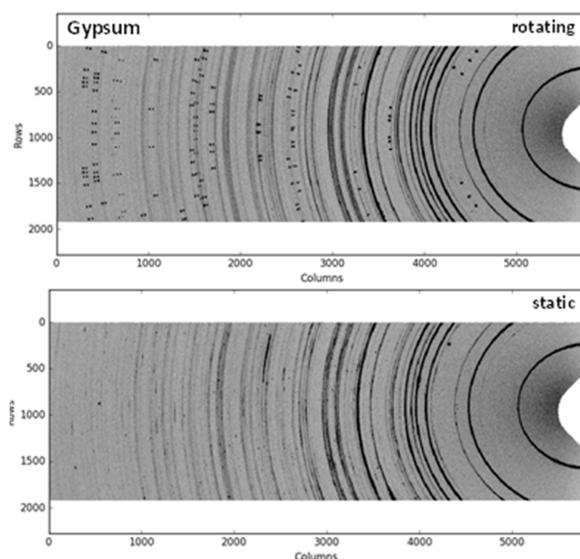


Figure 5

2D synchrotron powder diffraction patterns of the capillary filled with gypsum at room temperature and pressure, (top) rotating, (bottom) static. Diffraction spots from the sapphire are evident in the top pattern and they were masked in the 1D analysis. Note also that sapphire diffraction peaks are split because the two walls of the capillaries are at different distances to the detector.

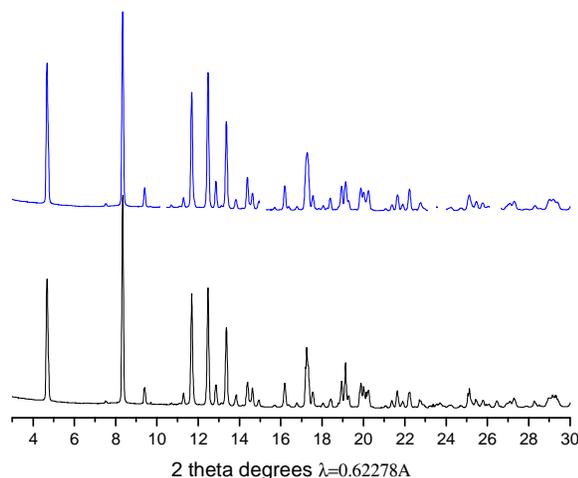


Figure 6

1D synchrotron powder diffraction patterns for gypsum at room temperature and pressure, (top) under rotation, (bottom) static.

The high pressure and high temperature experiment started with the preparation of the cement slurry as described in the experimental section. This slurry was injected into the sapphire tube using a syringe connected with a short piece of silicone tubing. The tubing was then fitted to the capillary assembly taking care to avoid the introduction of air bubbles. Then, two PTFE cylindrical pieces, described in the experimental section, were placed at both side of the slurry to avoid oil contamination along the hydration reaction. These plugs also prevented migration of the slurry to other places in the cell.

After cement slurry loading into the capillary, the cell was closed and oil was pumped into both ends of the system to attain the target pressure. For this experiment, the pressure was set to 150 bars. The measurements were fully consistent in the three pressure evaluation systems, two in the pressure generator and one in the exchange chamber. Once the target pressure was stable a cell-spinning powder pattern was recorded. All the steps, from cement slurry preparation to the collection of the first pattern, took 55 minutes. However, this procedure is under optimisation and the first data set can be recorded in less than 30 min. Then, temperature was increased to 150 °C. This sequence was chosen because the effect of temperature is larger than that of pressure in cement hydration (Jupe *et al.*, 2011, 2012).

In situ synchrotron X-ray powder diffraction patterns were taken every 15 min. The full experiment lasted 15 hours for studying cement hydration up to a large degree of reaction (in these conditions). The quantitative analysis of all data including the sequences of reactions will be reported elsewhere. Here, we focus on the quantitative analysis of one pattern to highlight the improvement achieved by the use of a spinning cell. The 2D raw data for the cement slurry hydrated for 14 hours (13 h under 150 bars and 150 °C) are displayed in Fig. 7. This figure compares the patterns collected in static spinning modes. The static pattern is very grainy which lead to poor peak shape of the diffraction peaks and inaccurate intensities after radial integration. This is shown in Fig. 8 where selected diffraction peaks are shown for the five position of the capillary and for the two modes: rotating and static. The smooth rings obtained under rotation, when radially integrated, yield reproducible peak shapes and intensities. Conversely, the grainy rings recorded in the static capillary, when integrated, results in variable peak shapes and intensities. This is partly mitigated when summing up the five 1D patterns but the resulting powder pattern still present asymmetric diffraction peak shapes. Larger 2D detectors would improve the particle statistics with 2Θ as larger fractions of the Debye-Scherrer rings are collected. For the 2D detector used in this work, the fraction of the recorded reflection

changes with the diffracting angle. Therefore, Fig. S9 reports the evolution of selected single peak integrations with 2θ .

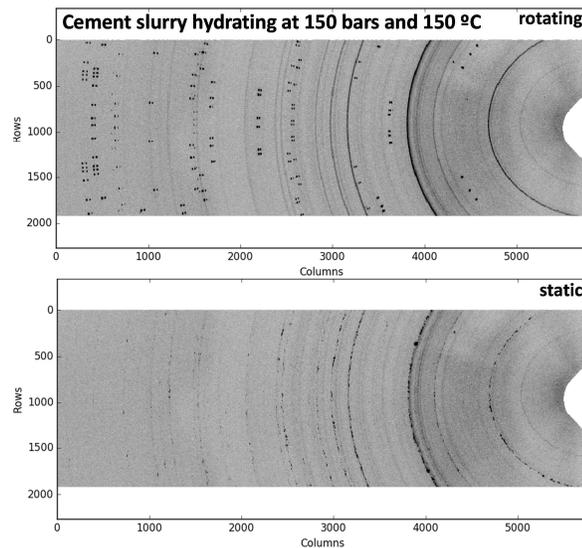


Figure 7

In situ 2D synchrotron powder diffraction patterns of the hydrating cement slurry, 14 h of hydration, at 150 bars and 150 °C, (top) under rotation, (bottom) static.

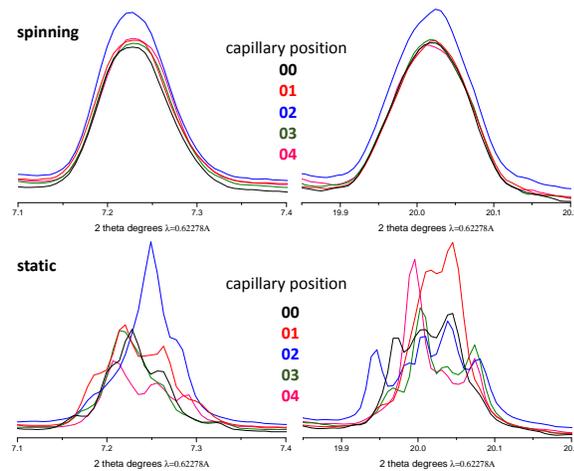
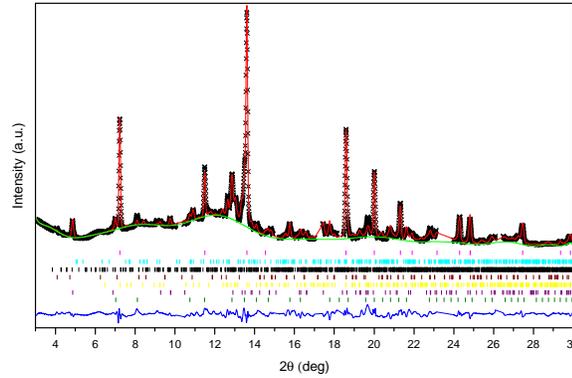


Figure 8

Comparison of the 1D synchrotron powder diffraction peaks at five capillary positions, after radial integration, for hydrating cement slurry at 14 hours (top) rotating, (bottom) static.

The five powder patterns collected under spinning at 14 hours of hydration were summed with local software, to yield the final data set that was fitted by the Rietveld method. Fig. 9 shows the synchrotron Rietveld plot after the analysis. This fit does not take into account the amorphous phases and the signals from sapphire capillary were masked. The RQPA results are reported in Table 1. It is highlighted that α - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ and Jaffeite phases are only obtained in cement hydration at high pressures (Meller *et al.*, 2007; Palou *et al.*, 2014; Kuzielová *et al.*, 2017).

**Figure 9**

In situ 1D Rietveld synchrotron powder diffraction plot for the oil well cement slurry after 14 h of hydration under 150 bars and 150 °C.

Table 1. Selected details for the RQPA of the oil well cement slurry after 14 h of hydration under 150 bars and 150 °C.

	Phase	C ontent (wt%)	C _F (%)	I CSD code	I
- M ₃	Ca ₃ SiO ₅	4.			9
		1(3)	4.8	4742	
- β	Ca ₂ SiO ₄	1			8
		5.7(3)	3.4	1096	
O ₅	Ca ₂ AlFe	2			9
		2.0(2)	.1	197	
	Ca(OH) ₂	3			1
		5.0(1)	.2	5471	
H ₂ O - α	Ca ₂ SiO ₄	5.			7
		6(3)	6.1	3404	
	Katoite	1			4
		6.7(2)	.3	9772	
	Jaffeite	0.			3
		8(2)	9.8	9725	

The quality of the quantitative phase analysis is judged to be very good based on two observations. Firstly, the difference curve, see bottom blue line in Fig. 9, is quite flat reflecting a good agreement between the measured (crosses) and calculated (red line) patterns. Secondly, and very importantly, the R_F factors are quite low. For a detailed discussion of R-factors in the Rietveld fits, the readers are referred to publications dealing with this topic (McCusker *et al.*, 1999; Toby, 2006). Here, we highlight that R_F factors are phase-dependent and they are low if the chosen structural descriptions are adequate and the powder diffraction data have not systematic errors. As expected, low-content phases displayed larger R_F factors.

4. Conclusions

This new spinning capillary cell has been successfully operated up to 200 bars and 200 °C. It has been designed to reduce the stress into the capillary imposed by the rotation torque. Furthermore, the improvement in powder diffraction data quality is obvious and it has allowed an *in situ* Rietveld quantitative phase analysis of a hydrating oil well cement at 150 bars and 150 °C. The cell is now open to users but through collaboration with ALBA staff.

Outlook

The pressure limit of the cell has not been reached so far. Under 200 bars and with a limit speed of 250 rpm no capillary has been broken so far, in all tests. It will be interesting in the future to reach pressures close to 500 bars. Some modifications are needed in order to reach this goal, especially in the rotating PTFE seals and some fittings attached to the side supports. Other possible improvement would be a more compact design which would allow the cell to be implemented in laboratory X-ray powder diffractometers with Molybdenum radiation (Leon-Reina *et al.*, 2016). This compact design allows the cell to be used in confined spaces. Furthermore, it would fit within Eulerian cradles present in many synchrotron powder diffractometers. In this case, very high-resolution powder patterns will be collected as the muticrystal analyzer setups could be used. This configuration will profit most from the performances of this cell as point detectors will be employed.

Acknowledgements

The design, production and commissioning of this cell was carried out at the ALBA synchrotron as part of Edmundo Fraga's PhD project. This work was financially supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through Grants BIA2014-57658-C2-1-R and BIA2017-82391-R which are co-funded by FEDER. We are grateful to Prof. Angus Wilkinson, Georgia Institute of Technology Atlanta, for sharing his knowledge and details on the high pressure cell developed by his team. We also thank Dr. Marcus Paul, Dyckerhoff-Lengerich, Germany, for fruitful discussion on Oil Well Cements. The cell was commissioned at BL11-NCD-SWEET beamline.

References

- Aranda, M. A. G. (2016). *Crystallogr. Rev.* **22**, 150–196.
- Ashiotis, G., Deschildre, A., Nawaz, Z., Wright, J. P., Karkoulis, D., Picca, F. E. & Kieffer, J. (2015). *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 510–519.
- Azhdari, A., Nemat-Nasser, S. & Rome, J. (1998). *Int. J. Fract.* **94**, 251–266.
- Chupas, P. J., Chapman, K. W., Kurtz, C., Hanson, J. C., Lee, P. L., Grey, C. P. & IUCr (2008). *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 822–824.
- Von Dreele, R. B. & Larson, A. C. (2004). *Los Alamos Natl. Lab. Rep. LAUR.* **748**, 86–748.
- González, J. B., González, N., Colldelram, C., Ribó, L., Fontserè, A., Jover-Manas, G., Villanueva, J., Llonch, M., Peña, G., Gevorgyan, A., Nikitin, Y., Martínez, J. C., Kamma-Lorger, C., Solano, E., Sics, I., Ferrer, S. & Malfois, M. (2018). *Mechanical Engineering Design of Synchrotron Radiation Equipment and Instrumentation (MEDSI)*, Paris.
- Hansen, B. R. S., Møller, K. T., Paskevicius, M., Dippel, A.-C., Walter, P., Webb, C. J., Pistidda, C., Bergemann, N., Dornheim, M., Klassen, T., Jørgensen, J.-E., Jensen, T. R. & IUCr (2015). *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 1234–1241.
- Ida, T., Goto, T., Hibino, H. & IUCr (2009). *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 597–606.
- Jensen, T. R., Nielsen, T. K., Filinchuk, Y., Jørgensen, J.-E., Cerenius, Y., Gray M. C., Webb, C. J. (2010). *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 1456–1463.
- Jupe, A. C. & Wilkinson, A. P. (2006). *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 113901.

- Jupe, A. C., Wilkinson, A. P. & Funkhouser, G. P. (2011). *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1591–1597.
- Jupe, A. C., Wilkinson, A. P. & Funkhouser, G. P. (2012). *Cem. Concr. Res.* **42**, 1083–1087.
- Kuzielová, E., Žemlička, M., Másilko, J. & Palou, M. T. (2017). *Geothermics*. **68**, 86–93.
- León-Reina, L., García-Maté, M., Álvarez-Pinazo, G., Santacruz, I., Vallcorba, O., De La Torre, A. G. & Aranda, M. A. G. (2016). *J. Appl. Crystallogr.* **49**, 722–735.
- McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D. & Scardi, P. (1999). *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 36–50.
- Meller, N., Hall, C., Kyritsis, K. & Girit, G. (2007). *Cem. Concr. Res.* **37**, 823–833.
- Palou, M., Živica, V., Ifka, T., Boháč, M. & Zmrzlý, M. (2014). *J. Therm. Anal. Calorim.* **116**, 597–603.
- Sakaki, K., Kim, H., Machida, A., Watanuki, T., Katayama, Y., Nakamura, Y. & IUCr (2018). *J. Appl. Crystallogr.* **51**, 796–801.
- Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. (1987). *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 79–83.
- Toby, B. H. (2006). *Powder Diffr.* **21**, 67–70.
- van Beek, W. & Pattison, P. (2018) Capillary cells. In International Tables for Crystallography. Vol. H – Powder Diffraction. Edited by Gilmore, C. J., Kaduk, J. A. & Schenk, H. Chapter 2.9, 189–192.

Supporting Information for

High pressure and temperature spinning capillary cell for *in situ* synchrotron X-ray powder diffraction

Edmundo Fraga,^{a,b} Armando Yáñez,^b Jesus D. Zea-Garcia,^c Angeles G. De la Torre,^c Ana Cuesta,^c Ricardo Valcárcel-Fernández,^a Francesc Farré-París,^a Marc Malfois,^a Miguel A. G. Aranda^{a,*}

^aALBA Synchrotron, Carrer de la Lum, 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain.

^bUniversidade da Coruña, Dpto. Departamento de Ingeniería Naval e Industrial, Campus de Esteiro s/n, 15403 Ferrol, A Coruña, Spain. ^cDepartamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, Campus Teatinos S/N, 29071 Málaga, Spain *Correspondence e-mail: migarcia@cells.es

This document contains nine figures.

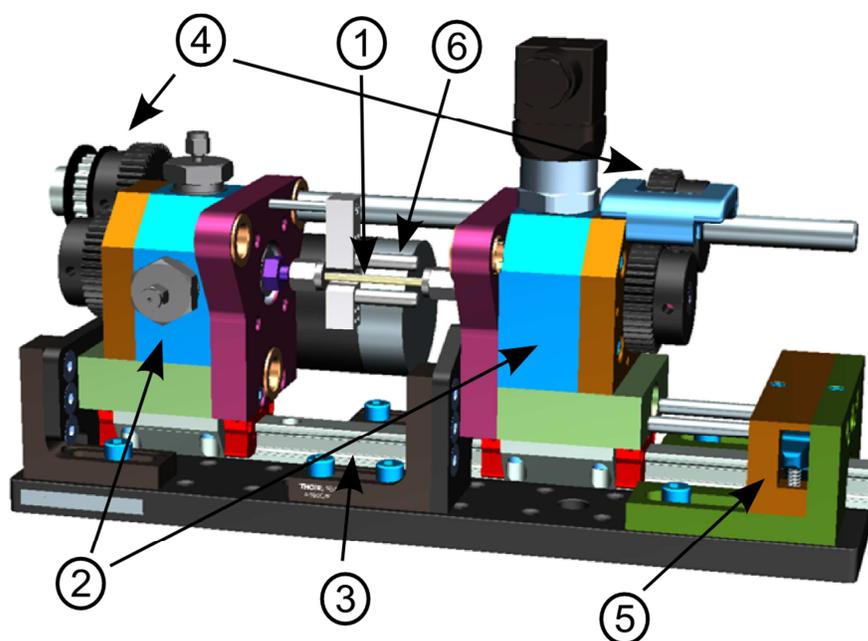


Figure S1. General description of the main components of the spinning cell over the 3D design. Main components: 1. Sample holder (removable capillary). 2. Side supports. 3. Linear displacement system. 4. Transmission system. 5. Spring lock system. 6. Heating system.

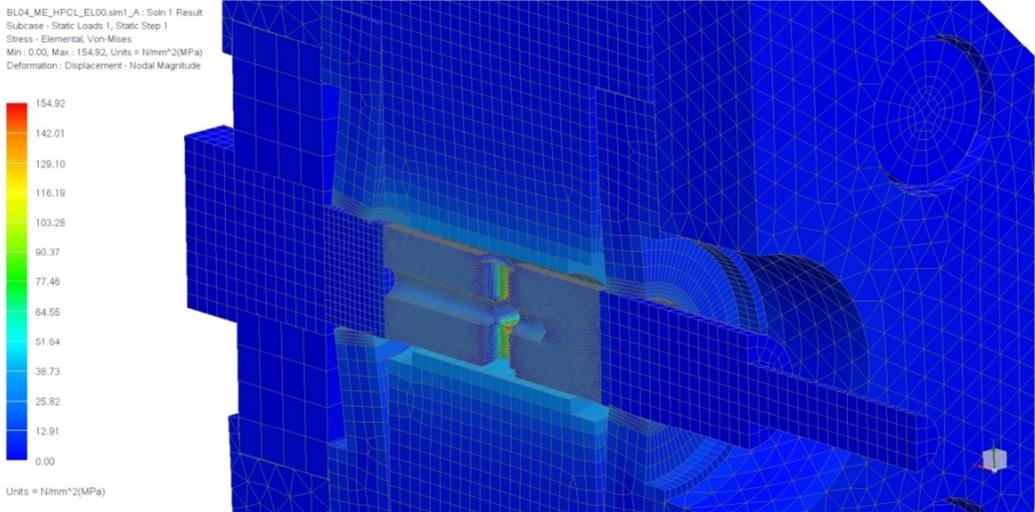


Figure S2. Equivalent tensile stress results from the Finite Element Analysis. All the stresses are below the yield strength limit. The highest stresses are very localized and coincident with the sharp edges on the entrance to the main axis, being the rest of the locations negligible when compared to the yield strength limit.

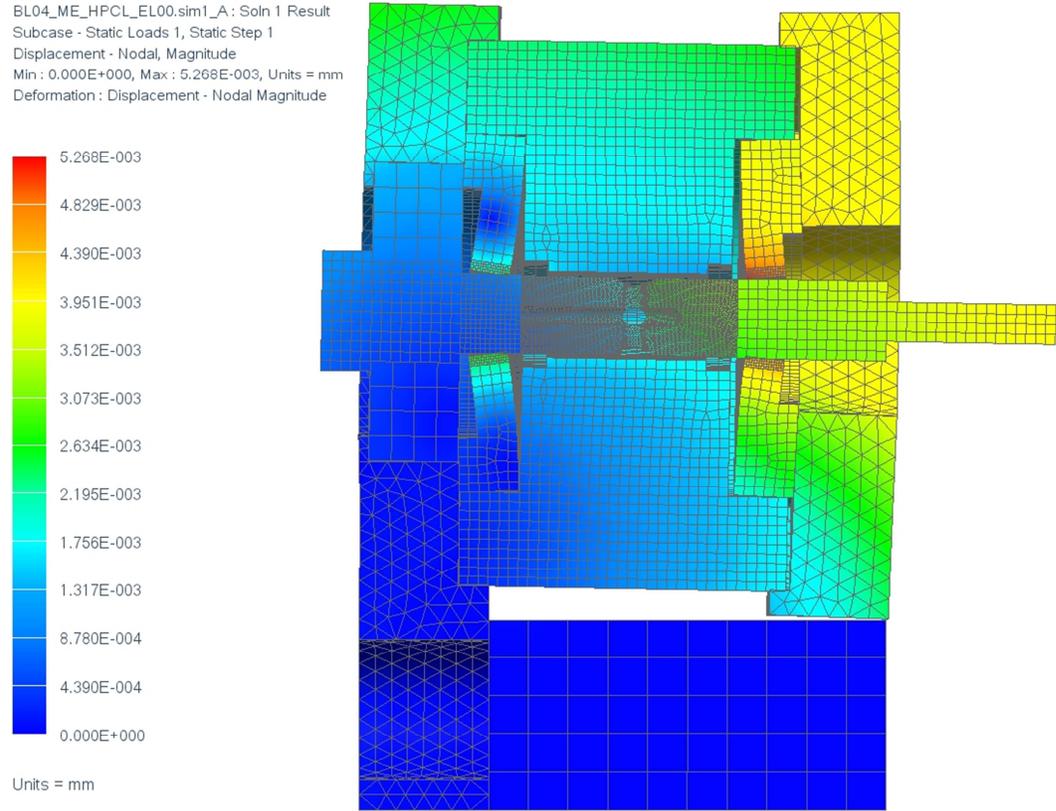


Figure S3. Nodal displacement results from the Finite Element Analysis. The pressure applied inside the exchange chamber is 20 MPa (200 bars) and the image has a deformation scale factor of 200 % of the absolute value in order to visualize the deformed mesh.

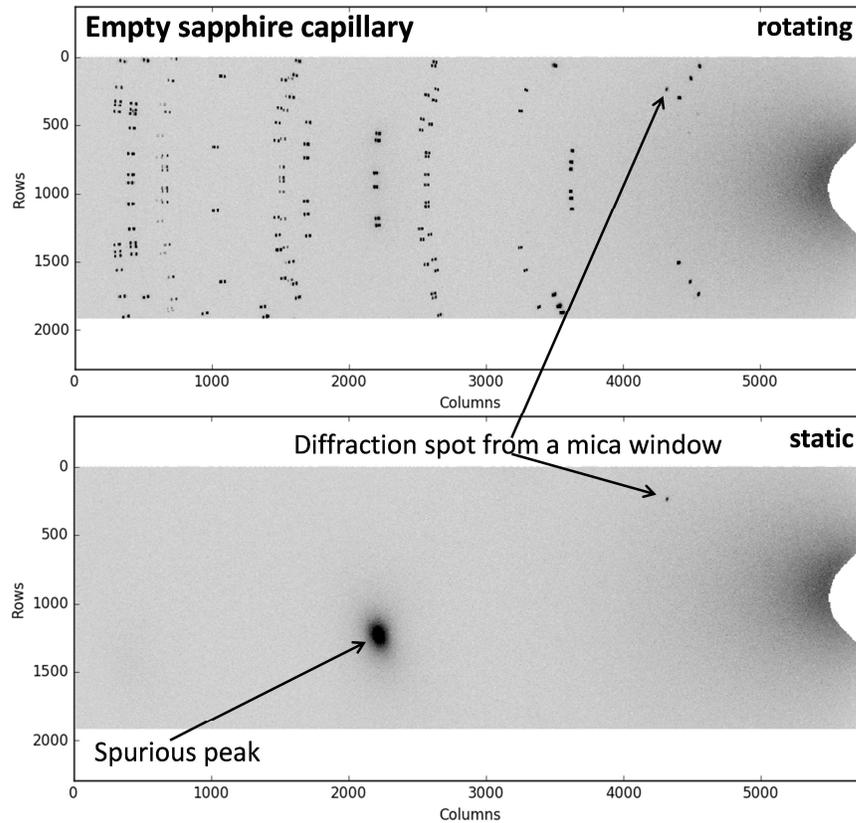


Figure S4. 2D powder diffraction patterns of the empty sapphire capillary, (top) rotating, (bottom) static. Diffraction spots from the sapphire are evident in the top pattern, at the expected position from its crystal structure. It can also be noted that sapphire diffraction peaks are split because the two walls of the capillaries are at different distances to the detector.



Figure S5. 2D powder diffraction patterns of the empty sapphire capillary (white spots) with the calculated corundum powder pattern (green lines) listing the Miller indexes.

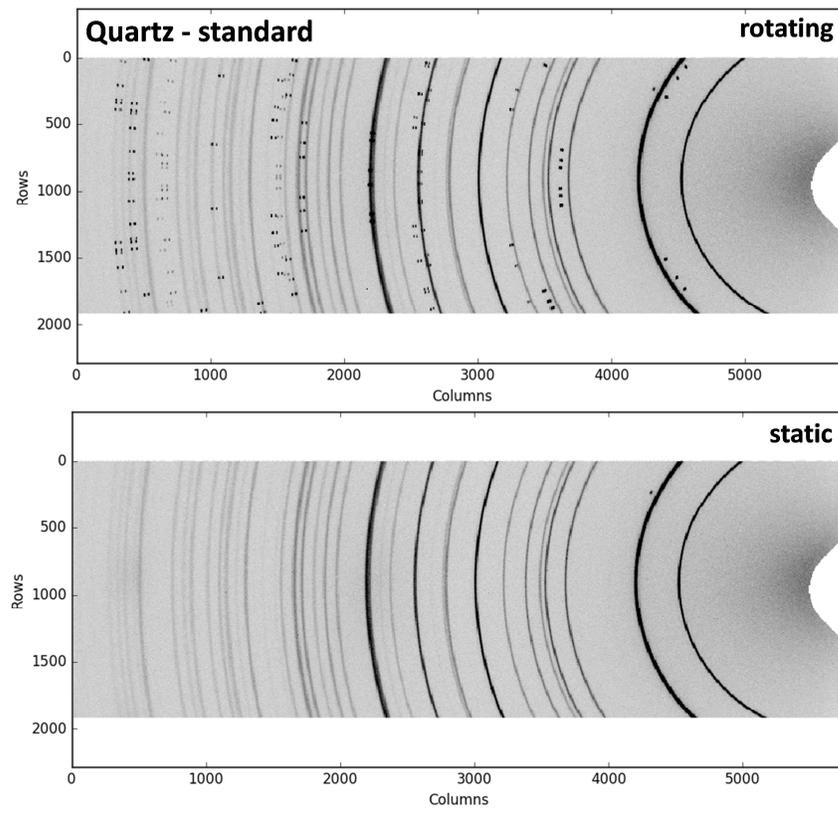


Figure S6. 2D powder diffraction patterns of the capillary filled with quartz used as standard at room temperature and pressure, (top) rotating, (bottom) static.

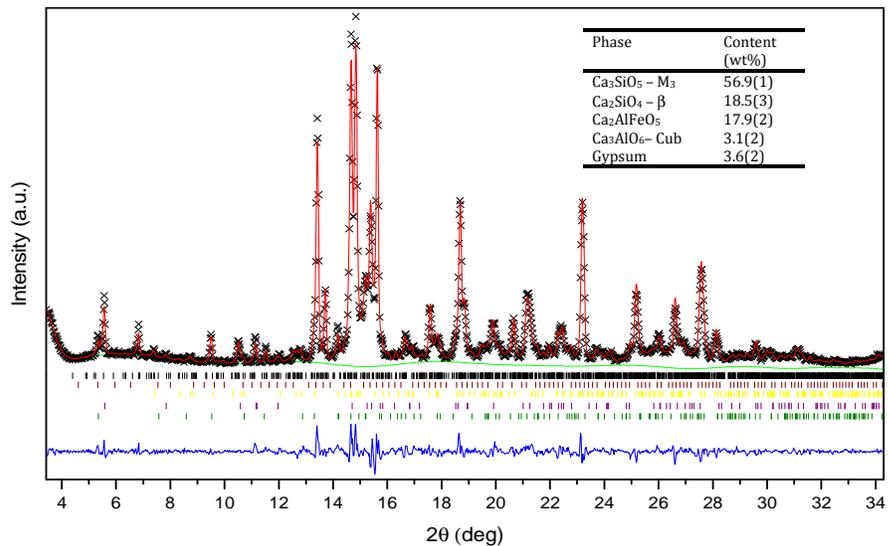


Figure S7. Rietveld plot for the laboratory X-ray powder diffraction pattern of the as-received oil well cement (Mo K α_1 radiation). Rietveld quantitative phase analysis results are given in the inset.

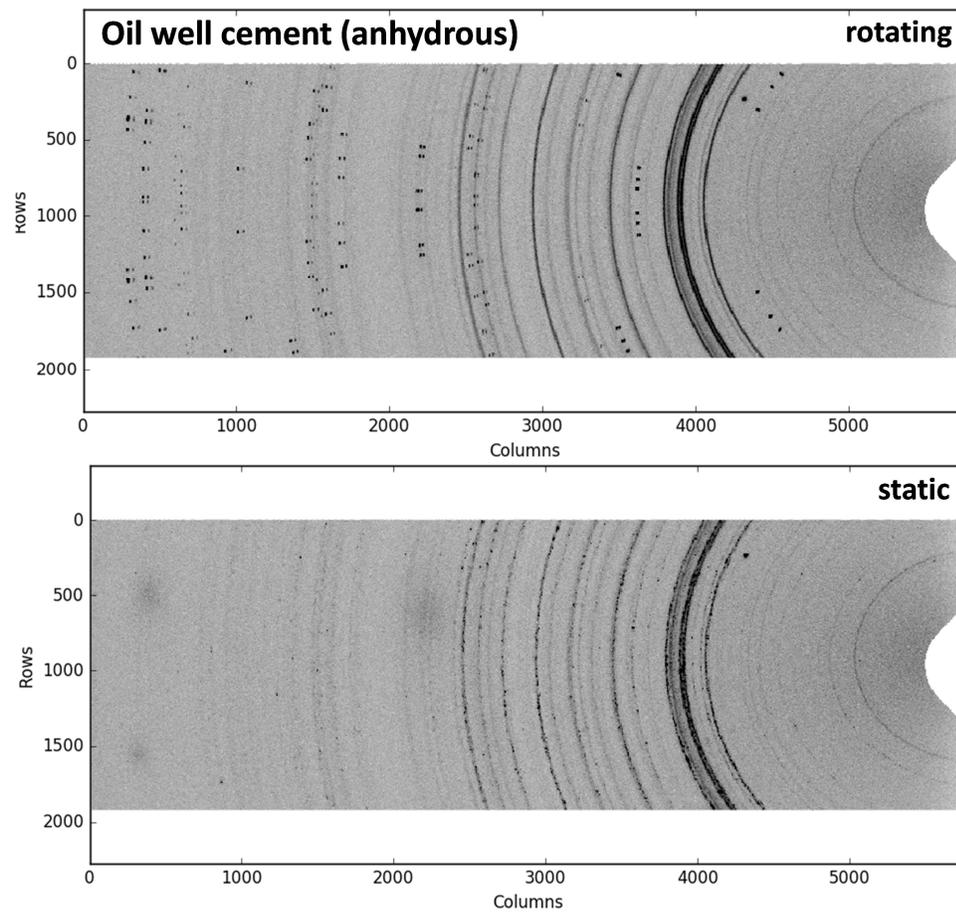


Figure S8. 2D powder diffraction patterns of the oil well cement (anhydrous) at room temperature and pressure, (top) rotating, (bottom) static.

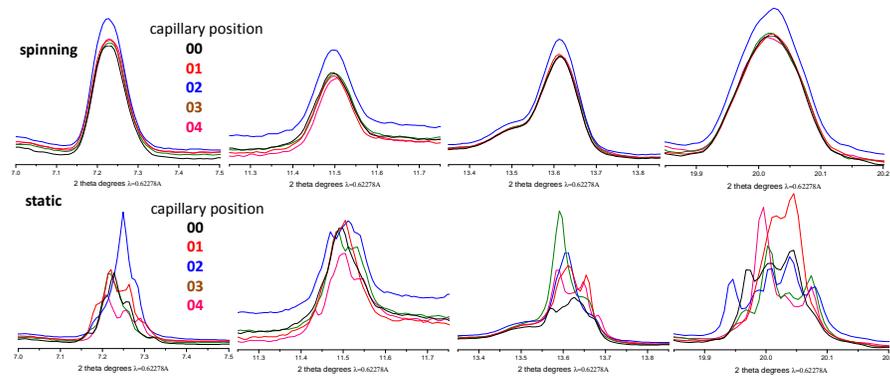


Figure S9. Comparison of the 1D synchrotron powder diffraction peaks at five capillary positions, after radial integration, for hydrating cement slurry at 14 hours (top) rotating, (bottom) static. The evolution with 2Θ is highlighted for four selected regions.

ANEXO 3: Publicación con resultados de la hidratación.

Thank you very much for uploading the following manuscript to the MDPI submission system. One of our editors will be in touch with you soon.

Journal name: Materials

Manuscript ID: materials-513100

Type of manuscript: Article

Title: Rietveld quantitative phase analysis of Oil Well Cement: in situ hydration study at 150 bars and 150°C

Authors: Edmundo Fraga-López, Ana Cuesta, Jesus D. Zea-Garcia, Armando Yáñez-Casal, Angeles G. De la Torre, Miguel A.G. Aranda *

Received: 9 May 2019

E-mails: efraga@cells.es, a_cuesta@uma.es, j davidzea@uma.es, armando.yanez@udc.es, mgd@uma.es, g_aranda@uma.es

Submitted to section: Materials Physics,

<https://www.mdpi.com/journal/materials/sections/Physics>

In Situ Diffraction, Spectroscopy and Scattering

https://www.mdpi.com/journal/materials/special_issues/In_Situ_Diffr_Spectrosc_Scatt

1
23 *Article*4 **Rietveld quantitative phase analysis of Oil Well**
5 **Cement: *in situ* hydration study at 150 bars and 150°C**6 **Edmundo Fraga-López,¹ Ana Cuesta,² Jesus D. Zea-Garcia,² Angeles G. De la Torre,² Armando**
7 **Yáñez-Casal,³ Miguel A. G. Aranda^{1,2,*}**8 ¹ALBA Synchrotron, Carrer de la Lum, 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain. ²Departamento
9 de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain.10 ³Universidade da Coruña, Dpto. Ingeniería Industrial II, E-15403 Ferrol, A Coruña, Spain11 * Correspondence: g_aranda@uma.es; Tel.: (+34) 952131992

12 Received: date; Accepted: date; Published: date

13 **Abstract:** Oil and gas well cements are multimineral materials that hydrate under high pressure
14 and temperature. Its overall reactivity at early ages is studied by a number of techniques including
15 the consistometer. However, for a proper understanding of the performances of these cements in
16 the field, the reactivity of every component, at the field conditions, must be analysed. So far, *in situ*
17 high energy synchrotron powder diffraction studies of hydrating oil well cement pastes have been
18 carried out, in the past, but the quality of the data was not appropriated for Rietveld quantitative
19 phase analyses. Therefore, the phase reactivities were followed by the inspection of the evolution
20 of non-overlapped diffraction peaks. Very recently, we have developed a new cell specially
21 designed to rotate under high pressure and temperature. Here, this spinning capillary cell is used
22 to *in situ* study the hydration of a commercial oil well cement paste at 150 bars and 150°C. The
23 powder diffraction data have been analysed by the Rietveld method to quantitatively determine
24 the reactivities of each component phase. The reaction degree of alite was 90% after 7 hours and
25 that of belite was 42% at 14 hours. These analyses are accurate as the *in situ* measured crystalline
26 portlandite content at the end of the experiment, 12.9 wt%, compares relatively well with the value
27 determined *ex situ* by thermal analysis, 14.0 wt%. The crystalline calcium silicates forming at 150
28 bars and 150°C are also discussed.

29

30 **Keywords:** high-pressure equipment, powder diffraction, synchrotron radiation, cement
31 hydration, reactivity, oil well cement

32

33 **1. Introduction**34 Portland cement (PC) is the most manufactured product in the world as it is the main
35 component of the construction industry [1]. In this paper, cement nomenclature will be used for
36 describing the cement phases: C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, \bar{S} = SO₃, and H = H₂O. PC
37 is a multimineral material [2] containing ~65 wt% of C₃S or alite; ~15 wt% of C₂S or belite; ~15 wt%
38 of C₄AF or tetracalcium aluminoferrite, and ~5 wt% of C₃A or tricalcium aluminate (ideal

39 stoichiometries: Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ and $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, respectively). Additionally,
40 calcium sulfates are added to regulate the setting of the pastes/mortars/concretes.

41 The hydration of PC basically consists of two set of reactions (that interact with each other): the
42 silicate reactions and the aluminate reactions [3]. C3S is the most important phase in PC. Under
43 normal conditions of pressure and temperature, the hydration reaction of C3S [4] consists in its
44 dissolution and the precipitation of a nanocrystalline calcium-silicate-hydrate (C-S-H) gel, and
45 crystalline portlandite, CH, according to reaction (1). C-S-H gel is a complex hierarchically arranged
46 material with overall chemical stoichiometry close to $(\text{CaO})_{1.8}(\text{SiO}_2)_{2.4}(\text{H}_2\text{O})$ which can be broken
47 down at the nanoscale as $[\text{Ca}_{1.2}\text{SiO}_3 \cdot 1(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Ca}(\text{OH})_2]_{0.6} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{2.3}$ to describe its three
48 main intermixed components [4]: [defective clinotobermorite].[nano-sized calcium hydroxide
49 layers].[gel pore water. The reaction of belite is slower and it yields C-S-H gel and 0.2 moles of
50 portlandite.



52 In addition, at ambient conditions, the aluminate reaction consists on the dissolution of
53 aluminates, i.e. C3A and C4AF and calcium sulfate sources, to yield mainly crystalline ettringite
54 (also known as AFt), according to reaction (2). In the absence of sulfates, monosulfoaluminate
55 phases form like Kuzelite, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



57 On the other hand, Oil-Well-Cement (OWC) is a special kind of cement [5] used for specific
58 applications mainly in oil, gas and geothermal industries. The pastes derived from OWC are
59 subjected to high pressures (up to 1000 bar) and high temperatures (up to 300°C) during curing.
60 Consequently, the hydration processes change substantially and the hydration phases formed
61 under these conditions are different (or they can be) than those obtained at room temperature and
62 pressure [6,7]. Based on previous studies [7–9], it is evident that the effect of temperature is larger
63 than that of pressure in cement hydration. Although there are many studies of cement hydration at
64 high temperature, there are not many in situ diffraction works focused on the combined role of
65 pressure and temperature on cement hydration. Furthermore, these studies were qualitative or
66 semi-quantitative as they mainly followed selected diffraction peaks [see for instance [10] and
67 references therein]. These studies were mainly devoted to the hydration of C3S [6,7,11,12].

68 High pressures increase the hydration rate [11] of a cement, mainly the hydration kinetics of
69 C3S [6]. Moreover, it was found that the length of the induction period, very much related to the
70 time required for initial setting, is reduced as the pressure and temperature increases [6,7,11].
71 However, high temperature and high pressure also lead to the formation of different hydrated
72 products. For instance, it has been reported that C-S-H gel is not stable at high temperature [11] and
73 it (partially) reacts/decomposes resulting in other (crystalline) hydrates, such as α -C2SH and/or
74 Jaffeite, $\text{C}_6\text{S}_2\text{H}_3$. An ex situ hydrothermal study [13] also showed that at high temperature the C-S-
75 H and ettringite phases were decomposed into Jaffeite via α -C2SH and monosulfate, respectively.
76 Furthermore, the formation of these hydrated phases under high pressure and temperature
77 conditions leads to poor mechanical properties and pore structure degradation. Consequently,
78 some authors [14,15] employed different additives, for instance, silica fume or blast furnace slag, to
79 try to inhibit the crystallization of those non-desired crystalline calcium silicates hydrates. It seems
80 that the use of additives lead to an improvement in the microstructure of these pastes resulting in
81 the enhancement of mechanical properties [16]. However, much research is still required to clarify

82 these observations and for establishing proper correlations between phase development,
83 microstructure and mechanical properties [17].

84 Synchrotron X-ray powder diffraction can be used to follow in real time the in situ hydration
85 reaction [18] because it is possible to select an X-ray beam of high energy (which enables
86 penetration of the cell component(s)) and with very high flux (which allows good signal-to-noise
87 ratio in the diffraction data). For this study, we have used a home-made high pressure and high
88 temperature spinning capillary cell [19] which has been successfully operated up to 200 bars and
89 200°C. This cell is an evolution of a previous one [20] but with a new design that allows rotation to
90 increase particles statistics with the final goal to carry out quantitative phase analyses. This
91 capillary cell allows collecting in situ X-ray powder diffraction data of hydrating cements to be
92 analysed by Rietveld methodology. The quality of a single Rietveld quantitative phase analysis was
93 already checked in a previous study reporting the cell design and operation [19].

94 The main objective of this work is to demonstrate that in situ X-ray powder diffraction data
95 collected from the new capillary cell has the sufficient quality to carry out quantitative phase
96 analyses, and not only to follow selected diffraction peaks. This is illustrated by the study of the
97 hydration of an OWC under 150 bars and 150°C, where the in situ diffraction data have been
98 analysed by the Rietveld method in order to understand the hydration kinetics and the phase
99 development. The amounts of the initial phases and the formed components are reported up to 14
100 hours of hydration.

101

102

2. Materials and Methods

103 2.1. Sample preparation

104 A commercial OWC Class G HSR supplied by Dyckerhoff-Lengerich (Germany) was used for
105 this work. The elemental composition is given in Table S1, as supporting information. This cement
106 has a Blaine fineness value of 340 m²/kg, the BET specific surface measured by N₂ sorption was
107 0.88(1) m²/g and the Particle Size Distribution (PSD) was measured using a laser analyzer,
108 Mastersizer S, Malvern, UK. The hydration of the OWC was performed by adding water to the
109 powder sample at a water/cement mass ratio of 0.47. Then, the mixture was stirred by hand in a
110 plastic beaker for 2 min. The paste was immediately loaded, with the aid of a syringe and a short
111 piece of silicone tubing, into the sapphire capillaries (Saint-Gobain crystals) with outer and inner
112 diameters of 3.18 mm and 1.75 mm, respectively. PTFE cylindrical plugs of 2 mm of length and 1.75
113 mm outside diameter (with tolerance for its width smaller than 0.1 mm) were used to block both
114 ends of the sapphire capillaries at least at 10 mm from the end of the capillary. These flexible plugs
115 allow the pressure from the oil system to be transmitted from both sides.

116

117 2.2. Laboratory initial characterization

118 Thermal analysis measurement of the final paste (after the synchrotron experiment) was
119 performed in a SDT-Q600 analyzer from TA instruments (New Castle, DE) under a flow of dry air.
120 The initial and final setting times were determined from VICAT methodology following UNE-EN
121 196-3:2005. The isothermal calorimetric study was performed in an eight channel Thermal Activity
122 Monitor (TAM) instrument using glass ampoules. The heat flow was collected up to 3 days at 20°C.

123

124 2.3. Synchrotron X-Ray Powder Diffraction (SXRPD) experiment

125 Full details about the beamline, capillary cell and experimental conditions have been very
126 recently reported [19]. Here, we provide a summary for convenience. A photon energy of 20 keV (λ
127 = 0.62278 Å) was selected with a Si(111) channel-cut monochromator to collect powder diffraction
128 data in Debye-Scherrer configuration. The beam size was 0.8 mm vertical and 1.2 mm horizontal.
129 The detector was a LX255-HS Rayonix CCD placed at 313 mm from sample (tilt vertical angle of
130 28.92°).

131 A sapphire capillary fill of quartz was used as standard to calibrate the detector setup. The
132 sealed sapphire capillary containing the paste was loaded into the spinning capillary cell. Firstly,
133 the static pressure was manually generated by a pump generator to achieve 150 bars. Subsequently,
134 the heating system was turned on to reach 150°C. It has to be borne in mind that the pressure
135 application took place 46 minutes after paste mixing and the desirable temperature was reached 20
136 minutes later. The initial 46 minutes of hydration occurred at room temperature and pressure.
137 Consequently, it is considered here as initial time, t_0 , the time in which the desired pressure was
138 reached, it means 46 minutes after initial water-cement mixing time. This criterion is followed in the
139 text, tables and figures.

140 The cell was rotated at 240 rpm. It contains a Micos LS-180 translation stage that enables to
141 collect 2D data in any desired horizontal point of the capillary. To ensure that representative
142 datasets are taken, snapshots at 5 different positions along the capillary, at 0.5 mm intervals, were
143 acquired with an exposure time of two seconds per snapshots. The first hydrating *in situ* pattern
144 was collected 9 minutes after reaching the selected pressure (i.e. during heating). Then, patterns
145 were collected with intervals of ~15 minutes for 14 hours. The 2D images were reduced to 1D data
146 by pyFAI software [21] and the five 1D raw patterns, collected at different capillary positions, were
147 sum up with a local software yielding the final dataset to be analysed by Rietveld methodology.
148

149 2.4. SXRPD data analysis.

150 The regions of the powder diffraction patterns which include the Sapphire diffraction peaks
151 were excluded for the fits. GSAS suite of programs [22] were used to analyse all powder patterns to
152 obtain Rietveld quantitative phase analyses (RQPA). The references for the crystal structures used
153 to calculate the powder patterns are given in Table 1. Final global refined parameters were
154 background coefficients, zero-shift error, cell parameters and peak shape parameters using a
155 pseudo-Voigt function [23].

156 3. Results and discussion

157 3.1. Initial OWC characterization

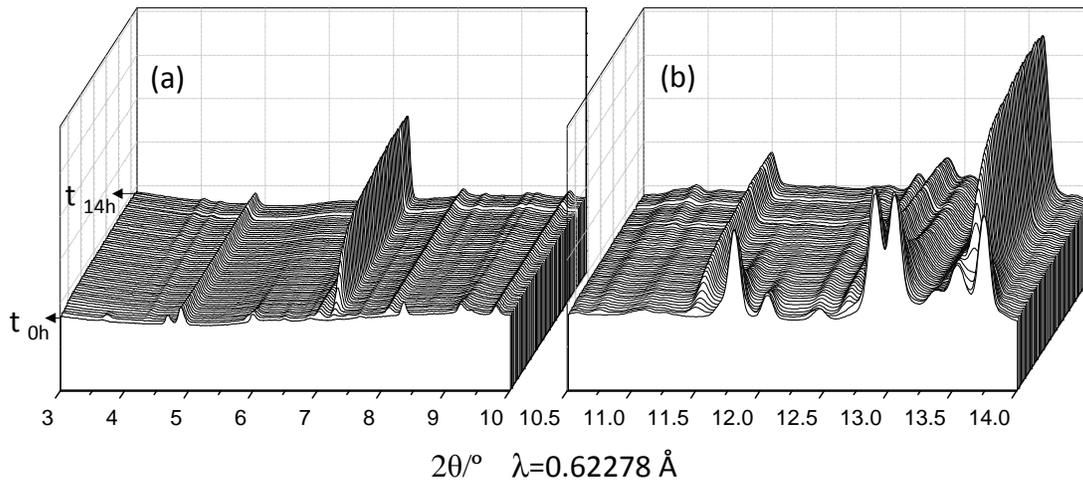
158 As expected for a G-type OWC, the alkaline content (K_2O and Na_2O) was smaller than 0.8 wt%,
159 see Table S1. The RQPA for this cement was previously reported [19]. Also as expected, the C_3A
160 content measured by Rietveld method from X-ray laboratory data was low. On the other hand,
161 fineness is as important as the phase composition to understand the kinetic of the reactions at early
162 ages as these strongly depends upon the particle sizes. Therefore, the PSD curve for this OWC is
163 shown in Figure S1. The average particle size, dv_{50} , was 13 μm and dv_{90} , was 38 μm .

164 In order to have a further insight about early age reactivity of this cement, some ambient tests
165 were carried out. It was not possible to determine the setting time for a paste with a water-to-
166 cement (w/c) mass ratio of 0.47 due to bleeding. Therefore, a second paste with $w/c=0.35$ was used
167 for the VICAT measurement. For the paste with w/c mass ratio of 0.35, the initial setting was 388
168 min and the final setting was slightly larger than 550 min. A calorimetric study was also carried out
169 for these two pastes (w/c ratios of 0.35 and 0.47). Figure S2 displays the calorimetric data showing
170 the maxima of the heat flow at 13 and 18 hours for the pastes with w/c ratios of 0.35 and 0.47,

171 respectively. These data were collected at 20°C and room pressure and much faster kinetics are
 172 expected at 150 bars and 150°C, see below.

173 3.2. Qualitative study

174 Figure S3 displays 2D raw patterns for the initial (anhydrous) OWC, the paste hydrated at 1
 175 hour and 38 minutes and at 11 hours and 22 minutes, as representative examples. Five of these
 176 snapshots were summed to give a representative 1D SXRPD pattern at a given hydration time.
 177 Figure 1 displays a 3D view of the one-dimensional SXRPD patterns collected every 15 minutes at
 178 150 bars and 150°C. The qualitative phase evolution can be derived from the evolution of the
 179 diffraction peaks. This is useful for the estimation of the appearance of new phases to be
 180 quantitatively analysed as described in the next section. From this plot can be stated that alite has
 181 almost fully reacted within the first 7 hours of hydration.

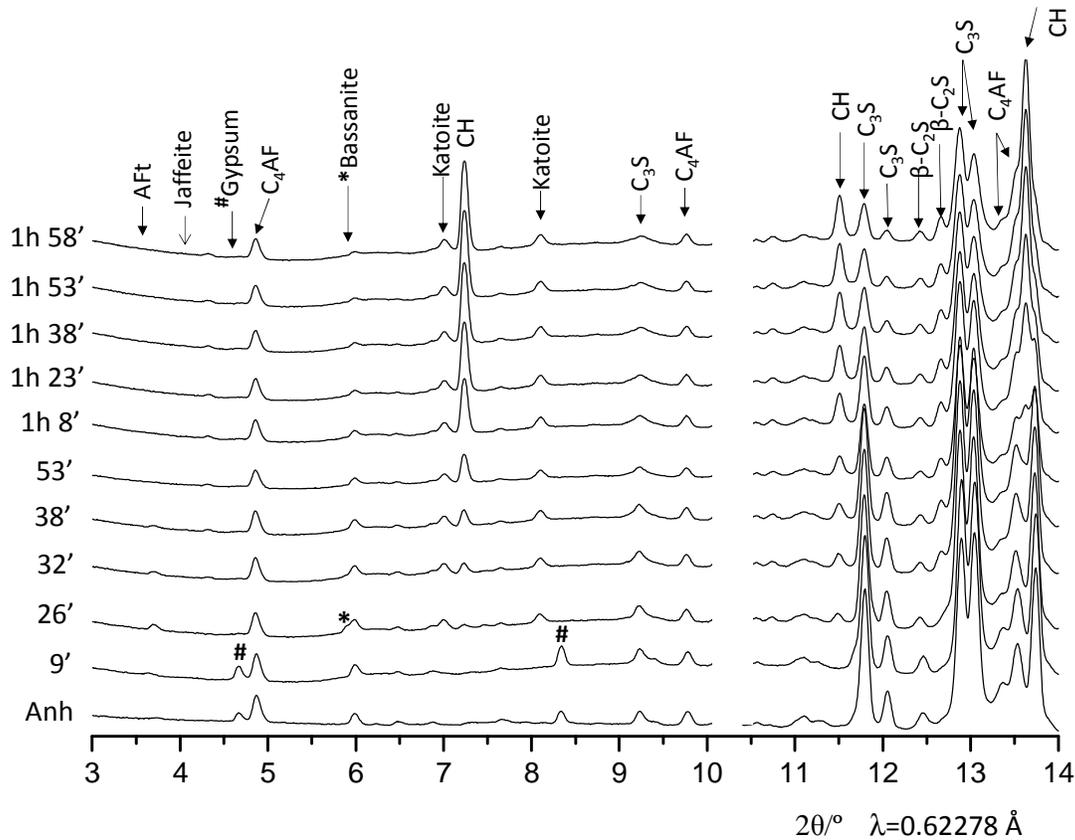


182

183 **Figure 1.** 3D view of the SXRPD raw patterns for the OWC paste collected at 150 bars and 150°C every 15
 184 minutes of hydration up to 14 hours. (a) Region from 3.0 to 10.0 ° (2θ) and (b) region from 10.5 to 14.0° (2θ).

185

186 A better look for the evolution of the component phases can be obtained by selecting
 187 appropriated time windows. Figure 2 shows 1D SXRPD patterns for OWC pastes during the first 2
 188 hours of hydration at 150 bars and 150°C. In the pattern collected at 26 minutes, the diffraction
 189 peaks from gypsum vanished and the main diffraction peak of bassanite (5.9° [2θ/ λ = 0.62278 Å])
 190 appeared, indicating the partial dehydration of gypsum in these conditions. At this early reaction
 191 time it can be also observed that the AFt reflection, located at 3.7°, starts to decrease and vanished
 192 about 38 min. This is mainly due to the temperature as ettringite decomposes at temperatures above
 193 ~80°C. Moreover, katoite starts to precipitate at very early hydration ages, after 26 minutes in these
 194 conditions. Figure 2 also shows that alite starts to dissolve close to 26 minutes but the diffraction
 195 peaks of crystalline portlandite are barely visible at this hydration age. The portlandite appearance
 196 can be inferred from its diffraction peak located at 7.2°, which is clearly visible at 32 min of
 197 hydration and its formation accelerates after one hour.



198

199 **Figure 2.** Selected range of SXRPD raw patterns for the OWC paste collected at 150 bars and 150°C at
 200 early hydration ages (up to 2 hours), with the main diffraction peaks due to a given phase labelled.

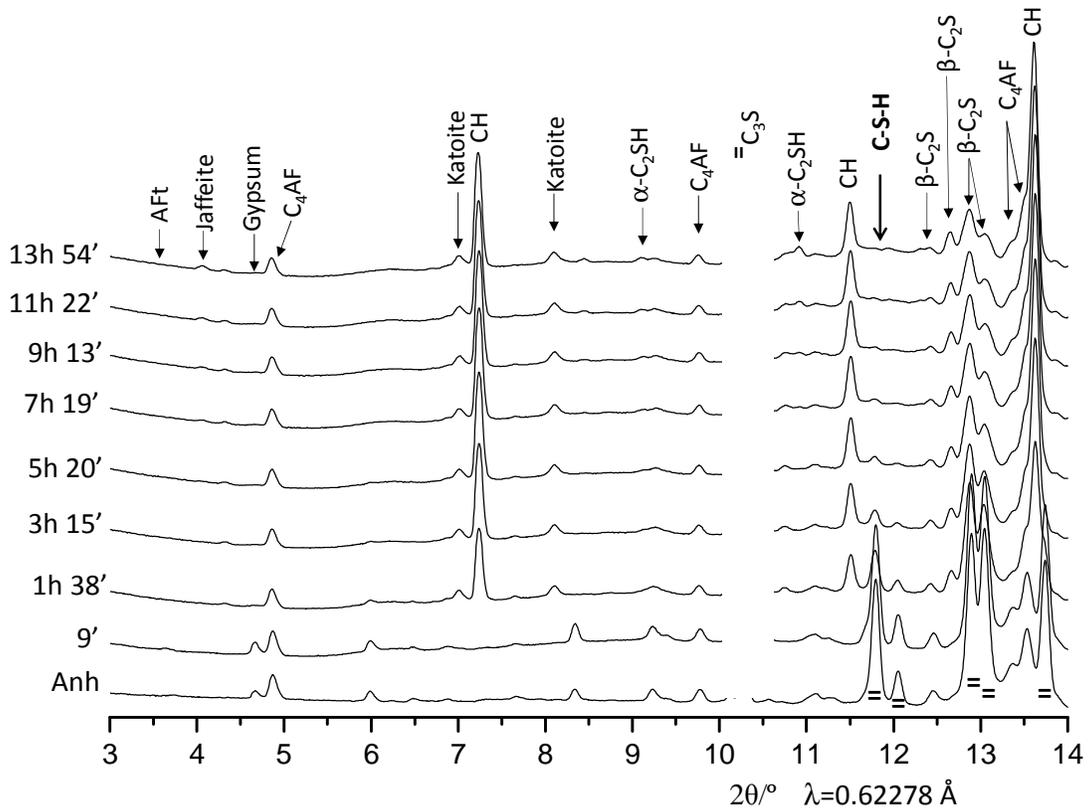
201

202 Figure 3 shows 1D SXRPD patterns for OWC pastes up to 14 hours of hydration. In this figure,
 203 it can be highlighted the formation of crystalline hydrated phases that are not common at room
 204 temperature and pressure, such as α -C₂SH and Jaffeite. It seems that the formation of α -C₂SH starts
 205 close to 7 hours of hydration and the formation of a very small amount of Jaffeite takes place after
 206 11 hours of hydration. It is also worth noting that C₂S phase starts to react at later ages. This can be
 207 noticed by following the main (non-overlapped) diffraction peak of C₂S located at 12.4°. Finally, it
 208 must be highlighted that the main diffraction hump/peak of C-S-H gel, located at ~12°, is not
 209 present which indicates that the crystallinity of the gel (in these conditions) is very low. This peak is
 210 overlapped with the diffraction peak of calcite which allows one to rule out carbonation of the
 211 pastes and it is also an indirect evidence of the tightness of the system.

212 3.3. Quantitative phase analyses

213 Spinning of the capillary resulted in accurate powder diffraction intensities for the *in situ*
 214 recorded powder diffraction patterns. This statement is supported by the quality of the Rietveld fits
 215 which allow quantitatively determining the phase contents at the different hydration times, see
 216 below. Rietveld methodology, without the addition of an internal standard [24], does not permit to
 217 determine the overall amount of amorphous and crystalline not-quantified (ACn) content without
 218 assumptions. Here, it was decided not to add an internal standard because it was not known if (i) it

219 could react with component(s) of the paste under high temperature and pressure, (ii) it could
 220 modify the kinetic of the reactions by providing additional surface for crystallization and
 221 precipitation (filler effect). Research is needed to establish if an appropriate internal standard can be
 222 used in these (demanding) conditions.



223

224 **Figure 3.** Selected range of SXRPD raw patterns for the OWC paste collected under 150 bars and 150 °C at
 225 late hydration ages (up to 14 hours), with the main diffraction peaks due to a given phase labelled.

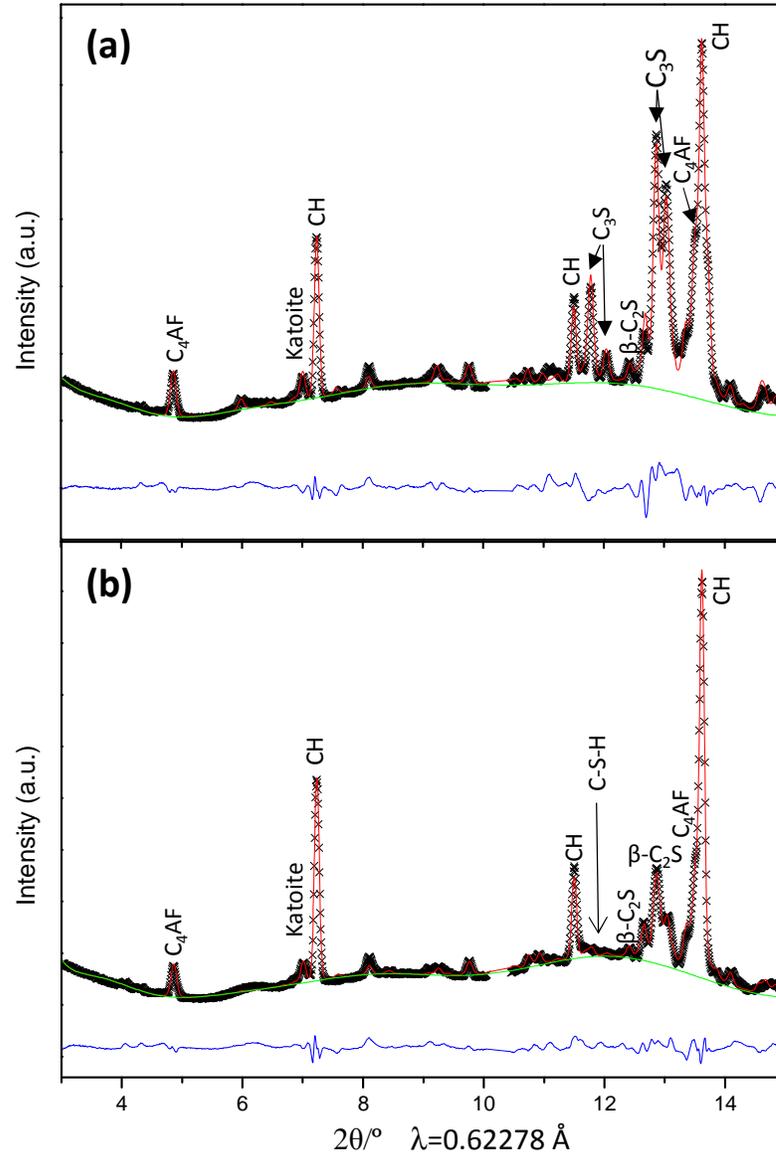
226

227 RQPA have been carried out as described in the experimental section just following the same
 228 procedures developed for *ex situ* recorded data [24–26]. Figure 4 displays two Rietveld plots at
 229 selected hydration times, ~2 and ~11 hours. The quality of the fits is very good as ensured by the
 230 flatness of the difference curves (blue lines at the bottom of each panel). Direct RQPA results are
 231 shown in Table S2. In addition to the phase contents, that table also gathers the values for the
 232 Rietveld disagreement factor (R_{WP}) [25] of all the fits. The values are low indicating good agreement
 233 between the data and the model but R_{WP} values can also be low because the background values are
 234 relatively high. Therefore, Table S2 also reports the R_F values [25] for alite which only depend upon
 235 the quality of the data and the appropriateness of the structural description. The low values of R_F
 236 also indicate the good quality of the *in situ* diffraction data.

237

238 As stated above, ACn contents cannot be determined from the acquired data without
 239 assumptions [27]. However, if one (or more) component phases do not react, they can be used as
 240 standard to determine the overall amount of ACn. Belite (C_2S phase), which from Figures 1 and 2
 241 does not seem to react up to 3 hours and 15 min of hydration, was used as standard up to this
 hydration time. Hence, it is assumed here that the amount of belite do not change from to 3 hours

242 and 15 min. Additionally, C_4AF phase does not seem to react from 5 hours and 20 min up to 14
 243 hours as their diffraction peaks do not decrease in intensity, see Figures 1 and 3. Therefore, it is also
 244 assumed here that the content of C_4AF do not change from 5 hours and 20 min to the end of the
 245 experiment. Under these constraints, the AC_n contents can be calculated and the full quantitative
 246 phase analyses are reported in Table 1 and they are displayed in Figure 5.



247

248 **Figure 4.** *In situ* Rietveld synchrotron powder X-ray diffraction plots for the oil well cement paste
 249 hydrating under 150 bars and 150°C for (a) 1 hour and 38 minutes, and (b) 11 hours and 22 minutes.

250

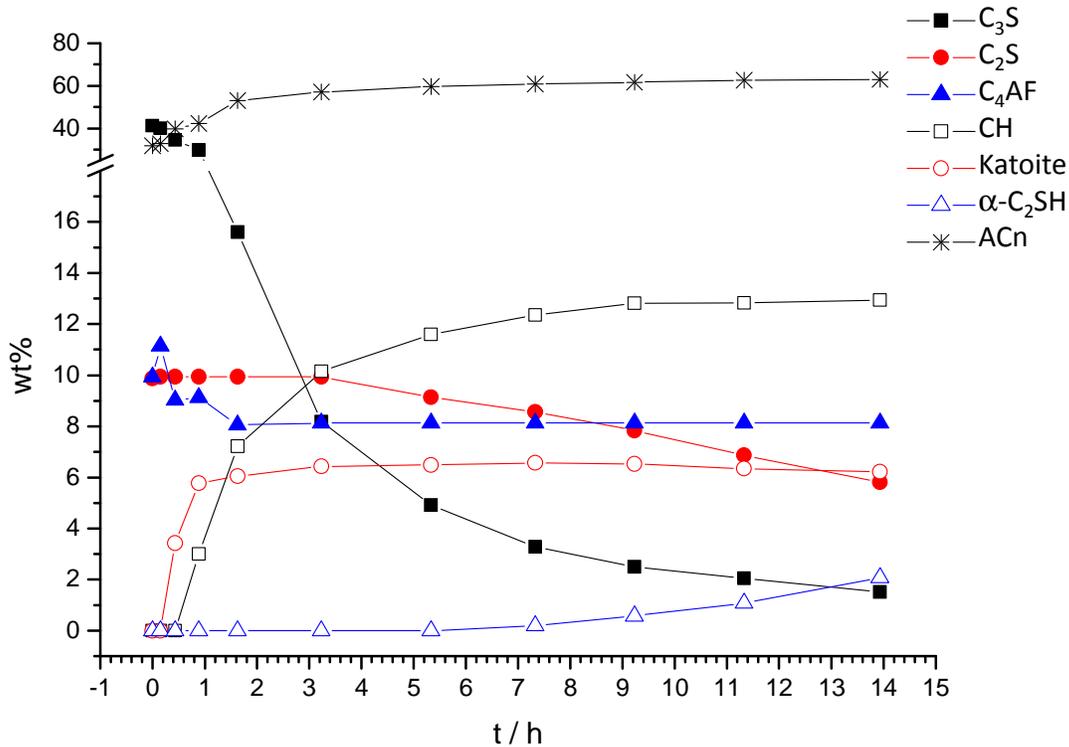
251 Figure 5 and Table 1 show the quantitative evolution of the different component phases with
 252 time. Firstly, the evolution of the anhydrous phases will be discussed. Alite starts to react very
 253 soon, as at 9 minutes after reaching the selected pressure its decrease in percentage is noticeable.

254 After 7 hours, its content has decreased by 90% being below 4 wt%. Very remarkably, belite starts to
 255 react after 5 hours and the degree of reaction of this phase is ~42% after 14 hours of hydration. To
 256 the best of our knowledge, the *in situ* reactivity of belite has not been reported in any OWC powder
 257 diffraction study as their diffraction peaks are strongly overlapped with those of alite. As expected,
 258 the dissolution/reactive of C₃A is very fast and this phase is totally consumed in less than 1 hour of
 259 hydration. Finally, the reactivity of C₄AF phase is very peculiar. It reacts at early ages, see Table 1
 260 and Figure 5, about 28% up to 3 hours and then its reactivity is inhibited. The hydration of this
 261 phase under high temperature and pressure deserves more research.

262 **Table 1.** Re-normalized RQPA for the OWC paste hydrated under 150 bars and 150°C. Amorphous
 263 content determination is also included, obtained by internal standard methodology, considering β-C₂S as
 264 standard up to 3 hours and 15 minutes and C₄AF afterward. The numbers in bold highlight the assumption of
 265 no reaction of these phases in the reported time intervals.

P hase / wt%	0	'	6'	3'	h38'	h15'	h20'	h19'	h13'	1h22'	3h54'
C sS [29]	1.6	0.1	4.6	9.9	5.6	.2	.9	.3	.5	.1	.5
β- C ₂ S [30]	.9	.9	.9	.9	.9	.9	.1	.6	.8	.9	.8
C 4AF [31]	1.3	1.1	.0	.1	.1	.1	.1	.1	.1	.1	.1
α- C ₃ A [32]	.3	.2	.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
C 5H ₂ [33]	.9	.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
C 5H _{0.5} [34]	.0	.0	.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
C H [35]	.0	.0	.3	.0	.2	0.1	1.6	2.4	2.8	2.8	2.9
A Ft [36]	.0	.6	.6	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
Ja ffeite [37]	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.3
K atoite [38]	.0	.0	.5	.8	.0	.4	.5	.6	.5	.3	.2
α- C ₂ SH [39]	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.2	.6	.1	.1
A Cn	2.0*	2.9	9.8	2.3	3.1	7.2	9.7	0.9	1.6	2.7	3.0

266 #It is also assumed that the OWC does not contains amorphous fraction and so the w/c mass
 267 ratio of 0.47 directly transforms to 32 wt% of water (47 g of water in 147 g of paste) as amorphous
 268 content.



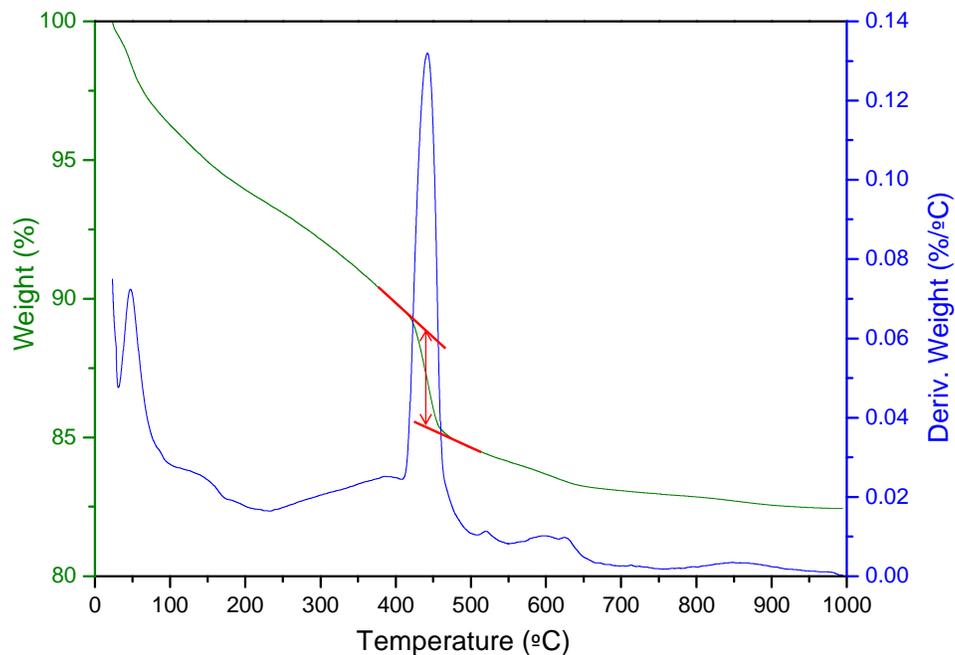
269

270 **Figure 5.** Re-normalized Rietveld quantitative phase analysis results for the OWC paste hydrated up to 14
 271 hours under 150 bars and 150°C including the overall amorphous content.

272

273 The crystallization of portlandite starts ~30 min and its acceleration takes place between 1 and
 274 4 hours of hydration. At 14 hours, the portlandite content was 12.9 wt%, see Table 1. The accuracy
 275 of these analyses can be estimated through a back of the envelope calculation following the
 276 chemical reactions described in the introduction. As the reactivity of alite and belite have been
 277 measured, the expected amount of the formed portlandite can be obtained. The resulting number is
 278 16.0 wt% (15.6 wt% from C₃S and 0.4 wt% from C₂S). The theoretically expected portlandite content,
 279 16 wt%, is larger than the measured value, 12.9 wt%, because portlandite is consumed by some of
 280 the crystalline products formed at high temperature and pressure and discussed below.
 281 Furthermore, the paste after this *in situ* study was extracted from the capillary and a thermal
 282 analysis study was carried out to independently quantify the overall amount of portlandite. This
 283 study was carried out just after the synchrotron experiment to avoid/minimize carbonation. Figure
 284 6 shows the thermal analysis of the resulting paste where the portlandite content was determined
 285 from the tangential method as recommended in the latest reference book [28]. The weight loss due
 286 to the water release from portlandite was 3.4 wt% which translates to an overall content of
 287 crystalline portlandite of 14.0 wt%. The relative good agreement between the amount of portlandite
 288 quantified in the *in situ* experiment, 12.9 wt%, and the amount measured *ex situ* by thermal
 289 analysis, 14.0 wt%, which is also close to the expected value from alite and belite reactions,
 290 demonstrate the accuracy in these *in situ* analyses.

291



292

293 **Figure 6.** *Ex situ* thermal analysis data (weight loss – green curve, derivative of the weight loss – blue
 294 curve) for the final paste after the synchrotron experiment to quantify the overall crystalline portlandite
 295 content from the tangential method (showed in red, 3.4 wt%).

296

297 A small amount of ettringite crystallizes at the very early age and it decomposes after 26
 298 minutes of hydration at the applied pressure and temperature. In addition, katoite starts to
 299 precipitate before 26 minutes of hydration and its concentration reaches its maximum, ~6.5 wt%,
 300 close to 3 hours of hydration. Finally, the formation of the non-ambient hydrated phases such as
 301 Jaffeite and α -C₂SH have also been quantified, see Table 1. The percentage of Jaffeite is very low,
 302 below 0.5 wt%, after 14 hours of hydration. Conversely, the amount of crystalline α -C₂SH is
 303 significant, close to 2 wt%. According to the literature, the formation of α -C₂SH mainly occurs at the
 304 beginning of the cement hydration at high pressure and temperature conditions and then, this
 305 phase tends to convert into Jaffeite. These phases may form from the reaction of C-S-H gel and
 306 portlandite. These reactions could be further investigated by *ex situ* experiments as synchrotron
 307 beamtime cannot be used to follow slow kinetics as it would require too long (*in situ*) experiments.

308 Table 1 and Figure 5 also report the ACn values. It is important to mention that the values
 309 obtained from this methodology encompass not only amorphous solid materials but also the free
 310 water within the capillary and any crystalline phase not computed in the control file of the Rietveld
 311 fit. Figure 5 shows that ACn content increases with time due to the precipitation of large amounts
 312 of amorphous/nanocrystalline phases, mainly C-S-H gel. C-S-H gel can react at high pressure and
 313 temperature to yield crystalline phases, for instance Jaffeite, but this is not largely observed in the
 314 measured time window under the explored conditions.

315

4. Conclusions

316 The implementation of a new cell, specially designed to rotate under high pressure and
317 temperature, currently up to 200 bars and 200°C, allowed carrying out *in situ* synchrotron powder
318 diffraction studies of evolving powders. The quality of the powder diffraction data was sufficiently
319 good to carry out Rietveld quantitative phase analyses in order to follow the reaction of each
320 component in an OWC paste at 150 bars and 150°C. Chiefly, it is shown the alite and belite
321 reactivities. For instance, the reaction degree of alite reaches 90% after 7 hours and that of belite was
322 42% at 14 hours. Furthermore, the *in situ* measured crystalline portlandite content after 14 hours,
323 12.9 wt%, is shown to be accurate as it agrees fairly well with the amount expected from the
324 reactivity of alite and belite and with the *ex situ* measurement by thermal analysis of the final
325 product.

326

327 **Supplementary Materials:** The following are available online at www.mdpi.com/xxx/s1, Extended
328 materials and methods, Table S1: Elemental composition of the Oil Well Portland cement Class G HSR used in
329 this study, Table S2: Direct Rietveld Quantitative Phases Analysis of Oil Well paste after selected hydration
330 times under 150 bars and 150°C, Figure S1: Particle size distribution and cumulative volumetric particle size
331 distribution for the pristine oil well cement, Figure S2: Calorimetric data. (a) Heat flow calorimetry curves and
332 (b) Cumulative heat released for OWC paste (w/c mass ratio of 0.47) –blue–, OWC paste (w/c mass ratio of
333 0.35) –green– and a normal white Portland cement (w/c mass ratio of 0.35) used as reference –red– and Figure
334 S3: 2D synchrotron powder diffraction patterns of the oil well cement (a) anhydrous, and paste hydrated at 150
335 bars and 150°C for (b) 1 hour and 38 minutes and (c) 11 hours and 22 minutes.

336 **Additional Information:** All synchrotron X-ray raw data files underlying this paper, 62 patterns, can be
337 accessed on Zenodo at <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.2565904>, and used under the Creative Commons
338 Attribution license.

339 **Author Contributions:** This work is part of the E.F.-L. PhD Thesis. M.A.G.A. designed the research; E.F.-L. and
340 J.D.Z.-G. carried out the sample preparation; E.F.-L., M.A.G.A. and A.Y.-C. developed the cell; E.F.-L., J.D.Z.-G.
341 and M.G.D. performed the synchrotron experiment; M.G.D, J.D.Z.-G. and A.C. analysed the diffraction data;
342 A.C., E.F.-L. and M.A.G.A. wrote the paper which was revised by all authors.

343 **Funding:** This research was funded by Spanish MINECO, grant number BIA2017-82391-R which is co-funded
344 by FEDER.

345 **Acknowledgments:** We thank Marc Malfois for his help during the experiment performed at NCD-SWEET
346 beamline at ALBA synchrotron. We also thank Marcus Paul (Dyckerhoff GmbH) for providing the OWC
347 sample with its characterization and helpful discussions.

348 **Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

349

350 References

351

- 352 1. Ludwig, H.-M.; Zhang, W. Research review of cement clinker chemistry. *Cem. Concr. Res.* **2015**, *78*, 24–
353 37.
- 354 2. Taylor, H.F.W. Cement chemistry. 2nd ed. *Acad. Press* **1997**, *20*, 335.
- 355 3. Scrivener, K.L.; Juilland, P.; Monteiro, P.J.M. Advances in understanding hydration of Portland
356 cement. *Cem. Concr. Res.* **2015**, *78*, 38–56.
- 357 4. Cuesta, A.; Zea-Garcia, J.D.; Londono-Zuluaga, D.; De la Torre, A.G.; Santacruz, I.; Vallcorba, O.;
358 Dapiaggi, M.; Sanf elix, S.G.; Aranda, M.A.G. Multiscale understanding of tricalcium silicate hydration

- 359 reactions. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 8544.
- 360 5. Lea, F.M. (Frederick M.; Hewlett, P.C. *Lea's chemistry of cement and concrete*; Elsevier Butterworth-
361 Heinemann, 2001.
- 362 6. Jupe, A.C.; Wilkinson, A.P.; Funkhouser, G.P. Oil-Well Cement and C3S Hydration Under High
363 Pressure as Seen by In Situ X-Ray Diffraction, Temperatures $\leq 80^{\circ}\text{C}$ with No Additives. *J. Am. Ceram.*
364 *Soc.* **2011**, *94*, 1591–1597.
- 365 7. Jupe, A.C.; Wilkinson, A.P.; Funkhouser, G.P. The effect of pressure on tricalcium silicate hydration at
366 different temperatures and in the presence of retarding additives. *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42*, 1083–1087.
- 367 8. Lin, F.; Meyer, C. Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing
368 temperature and applied pressure. *Cem. Concr. Res.* **2009**, *39*, 255–265.
- 369 9. Pang, X.; Meyer, C.; Darbe, R.; Funkhouser, G.P. Modeling the Effect of Curing Temperature and
370 Pressure on Cement Hydration Kinetics. *ACI Mater. J.* **2013**, *110*, 137–148.
- 371 10. Ma, S.; Yu, T.; Wang, Y.; Chaouche, M.; Kawashima, S. Phase Evolution of Oil Well Cements with
372 Nano-additive at Elevated Temperature/Pressure. *ACI Mater. J.* **2016**, *113*, 571–578.
- 373 11. Bresson, B.; Meducin, F.; Zanni, H.; Noik, C. Hydration of tricalcium silicate (C3S) at high temperature
374 and high pressure. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 5355–5365.
- 375 12. Meducin, F.; Zanni, H.; Noik, C.; Hamel, G.; Bresson, B. Tricalcium silicate (C3S) hydration under high
376 pressure at ambient and high temperature (200°C). *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38*, 320–324.
- 377 13. Palou, M.; Živica, V.; Ifka, T.; Boháč, M.; Zmrzlý, M. Effect of hydrothermal curing on early hydration
378 of G-Oil well cement. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *116*, 597–603.
- 379 14. Palou, M.T.; Šoukal, F.; Boháč, M.; Šiler, P.; Ifka, T.; Živica, V. Performance of G-Oil Well cement
380 exposed to elevated hydrothermal curing conditions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *118*, 865–874.
- 381 15. Jupe, A.C.; Wilkinson, A.P.; Luke, K.; Funkhouser, G.P. Class H cement hydration at 180°C and high
382 pressure in the presence of added silica. *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38*, 660–666.
- 383 16. Kuzielová, E.; Žemlička, M.; Másilko, J.; Palou, M.T. Pore structure development of blended G-oil well
384 cement submitted to hydrothermal curing conditions. *Geothermics* **2017**, *68*, 86–93.
- 385 17. Kuzielová, E.; Žemlička, M.; Másilko, J.; Palou, M.T. Development of G-oil well cement phase
386 composition during long term hydrothermal curing. *Geothermics* **2019**, *80*, 129–137.
- 387 18. Aranda, M.A.G. Recent studies of cements and concretes by synchrotron radiation crystallographic
388 and cognate methods. *Crystallogr. Rev.* **2016**, *22*, 150–196.
- 389 19. Fraga, E.; Yáñez, A.; Zea-García, J.D.; De la Torre, Á.G.; Cuesta, A.; Valcárcel-Fernández, R.; Farré-
390 París, F.; Malfois, M.; Aranda, M.A.G. High pressure and temperature spinning capillary cell for in situ
391 synchrotron X-ray powder diffraction. *J. Synchrotron Radiat.* **2019**, Submitted.
- 392 20. Jupe, A.C.; Wilkinson, A.P. Sample cell for powder x-ray diffraction at up to 500bars and 200°C . *Rev.*
393 *Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 113901.
- 394 21. Ashiotis, G.; Deschildre, A.; Nawaz, Z.; Wright, J.P.; Karkoulis, D.; Picca, F.E.; Kieffer, J. The fast
395 azimuthal integration Python library: *pyFAI*. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 510–519.
- 396 22. Von Dreele, R.B.; Larson, A.C. General structure analysis system (GSAS). *Los Alamos Natl. Lab. Rep.*
397 *LAUR* **2004**, *748*, 86–748.

- 398 23. Thompson, P.; Cox, D.E.; Hastings, J.B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data
399 from Al₂O₃. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79–83.
- 400 24. Aranda, M.A.G.; De la Torre, A.G.; Leon-Reina, L. Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC
401 Clinkers, Cements and Hydration Products. *Rev. Mineral. Geochemistry* **2012**, *74*, 169–209.
- 402 25. McCusker, L.B.; Von Dreele, R.B.; Cox, D.E.; Louër, D.; Scardi, P. Rietveld refinement guidelines. *J.*
403 *Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 36–50.
- 404 26. De la Torre, A.G.; Santacruz, I.; Cuesta, A.; León-Reina, L.; Aranda, M.A.G. Diffraction and
405 crystallography applied to anhydrous cements. In *Cementitious Materials. Composition, Properties,*
406 *Application*; Pöllmann, H., Ed.; De Gruyter Publishing: Berlin, Germany, 2017.
- 407 27. De la Torre, A.G.; Aranda, M.A.G. Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland
408 cements. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*.
- 409 28. Lothenbach, B.; Durdzinski, P.; De Weerd, K. Thermogravimetric analysis. In *A Practical Guide to*
410 *Microstructural Analysis of Cementitious Materials*; Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B., Eds.; CRC
411 Press: Florida, U.S.A, 2016.
- 412 29. De La Torre, A.G.; Bruque, S.; Campo, J.; Aranda, M.A.G. The superstructure of C3S from synchrotron
413 and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*,
414 1347–1356.
- 415 30. Mumme, W.G.; Hill, R.J.; Bushnell-Wye, G.; Segnit, E.R. Rietveld crystal structure refinements, crystal
416 chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related
417 phases. *Neues Jahrb. fuer Mineral.* **1995**, *169*, 35–68.
- 418 31. Colville, A.A.; Geller, S. The Crystal Structure of Brownmillerite, Ca₂FeAlO₅. *Acta Cryst* **1971**, *27*, 5.
- 419 32. Takéuchi, Y.; Nishi, F. Crystal-chemical characterization of the 3CaO·Al₂O₃–Na₂O solid-solution
420 series. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1980**, *152*, 259–308.
- 421 33. De la Torre, A.G.; López-Olmo, M.-G.; Álvarez-Rúa, C.; García-Granda, S.; Aranda, M.A.G. Structure
422 and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses. *Powder Diffr.*
423 *2004*, *19*, 240–246.
- 424 34. Bezou, C.; Nonat, A.; Mutin, J.-C.; Christensen, A.N.; Lehmann, M.S. Investigation of the Crystal
425 Structure of γ -CaSO₄, CaSO₄ · 0.5 H₂O, and CaSO₄ · 0.6 H₂O by Powder Diffraction Methods. *J. Solid*
426 *State Chem.* **1995**, *117*, 165–176.
- 427 35. Petch, H.E.; IUCr The hydrogen positions in portlandite, Ca(OH)₂, as indicated by the electron
428 distribution. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 950–957.
- 429 36. Goetz-Neunhoffer, F.; Neubauer, J. Refined ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O) structure for
430 quantitative X-ray diffraction analysis. *Powder Diffr.* **2006**, *21*, 4–11.
- 431 37. Yamnova, N.A.; Sarp, K.; Egorov-Tismenko, Y.K.; Pushcharovskii, D.Y. Crystal structure of jaffeite.
432 *Crystallogr. Reports* **1993**, *38*, 464–467.
- 433 38. Sacerdoti, M.; Passaglia, E. The crystal structure of katoite and implications within the hydrogrossular
434 group of minerals. *Bull. Minéralogie* **1985**, *108*, 1–8.
- 435 39. Yano, T.; Urabe, K.; Ikawa, H.; Teraushi, T.; Ishizawa, N.; Udagawa, S.; IUCr Structure of α -dicalcium
436 silicate hydrate. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49*, 1555–1559.

438



© 2019 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

439

440

*Supporting information*Manuscript submitted to **Materials****Rietveld quantitative phase analysis of Oil Well Cement: *in situ* hydration study at 150 bars and 150°C**

Edmundo Fraga-López,¹ Ana Cuesta,² Jesus D. Zea-Garcia,² Angeles G. De la Torre,² Armando Yáñez-Casal,³ Miguel A. G. Aranda^{1,2,*}

¹ALBA Synchrotron, Carrer de la Lum, 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain. ²Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain. ³ Universidade da Coruña, Dpto. Ingeniería Industrial II, E-15403 Ferrol, A Coruña, Spain

*Correspondence e-mail: g_aranda@uma.es

This supporting information includes:

Extended materials and methods

Table S1. Elemental composition of the Oil Well Portland cement Class G HSR used in this study.

Table S2. Direct Rietveld Quantitative Phases Analysis of Oil Well paste after selected hydration times under 150 bars and 150 °C.

Figure S1. Particle size distribution and cumulative volumetric particle size distribution for the pristine oil well cement.

Figure S2. Calorimetric data. (a) Heat flow calorimetry curves and (b) Cumulative heat released for OWC paste (w/c mass ratio of 0.47) –blue–, OWC paste (w/c mass ratio of 0.35) –green– and a normal white Portland cement (w/c mass ratio of 0.35) used as reference –red–.

Figure S3. 2D synchrotron powder diffraction patterns of the oil well cement (a) anhydrous, and paste hydrated at 150 bars and 150°C for (b) 1 hour and 38 minutes and (c) 11 hours and 22 minutes.

Extended materials and methods

BET (Brunauer–Emmett–Teller): The specific surface area of the oil well cement was measured by nitrogen sorption applying the BET methodology. The measurement was carried out in an automatic MICROMERITICS ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp, GA, USA). Isotherms at low partial pressures of the inert gas (N₂, at room temperature) were used to determine specific surface areas. The total surface area of the powder was calculated using the Langmuir theory and the BET generalization.

Table S1. Elemental composition of the Oil Well Portland cement Class G HSR used in this study.

<i>XRF[#]</i>	
<i>Oxid e, wt%</i>	<i>OWC</i>
CaO	64.4
SiO ₂	21.2
Al ₂ O ₃	4.3
Fe ₂ O ₃	5.5
SO ₃	2.7
K ₂ O	0.7
Na ₂ O	0.1
MgO	0.9
P ₂ O ₅	0.1

[#] Cl content: 0.007 wt%

Table S2. Direct Rietveld Quantitative Phases Analysis results for the Oil Well Cement paste after selected hydration times under 150 bars and 150 °C.

<i>Phases</i> /wt%	0	1'	6'	3'	h38'	h15'	h20'	h19'	h13'	1h22'	1 3h54'
C ₃ S [1]	1.2	9.8	7.5	1.8	3.3	9.1	2.2	.4	.5	.5	.1
β-C ₂ S [2]	4.6	4.8	6.5	7.2	1.2	3.2	2.7	1.9	0.4	8.4	5.7
C ₄ AF [3]	6.6	6.6	5.0	5.8	7.2	9.0	0.2	0.8	1.2	1.8	2.0
o-C ₃ A [4]	.4	.3	.9								
C \bar{S} H ₂ [5]	.2	.6									
C \bar{S} H _{0.5} [6]			.8								
CH [7]			.5	.2	5.4	8.8	8.8	1.6	3.4	4.4	5
AFt [8]		.9	.0								
Jaffeite [9]											.8
Katoite [10]			.8	0.0	2.9	6.1	6.1	6.8	7.0	7.0	6.8
α-C ₂ SH [11]								.5	.5	.9	.6
R _{WP} /%	.0	.3	.4	.1	.1	.1	.0	.9	.8	.8	.8
R _F (C ₃ S) /%	.5	.7	.6	.5	.2	.4	1.3	2.7	3.7	4.6	4.8

Figure S1. Particle size distribution and cumulative volumetric particle size distribution for the pristine oil well cement.

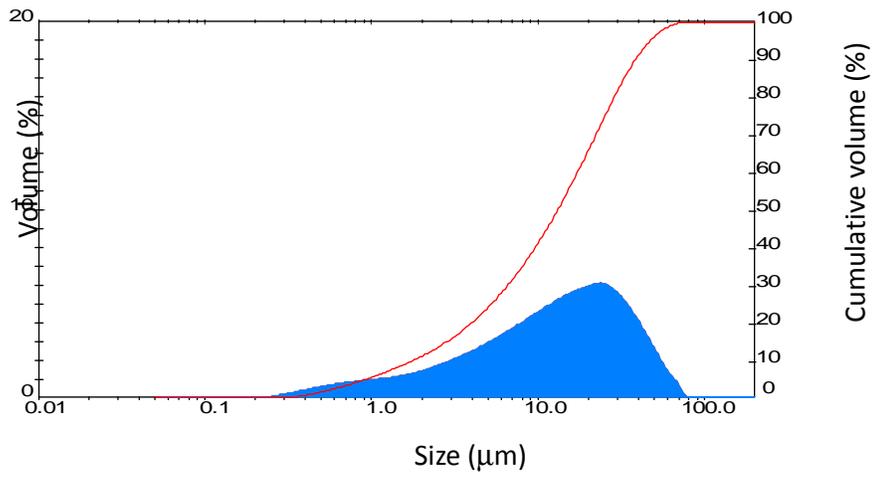


Figure S2. Calorimetric data. (a) Heat flow calorimetry curves and (b) Cumulative heat released for OWC paste (w/c mass ratio of 0.47) –blue–, OWC paste (w/c mass ratio of 0.35) –green– and a normal white Portland cement (w/c mass ratio of 0.35) used as reference –red–.

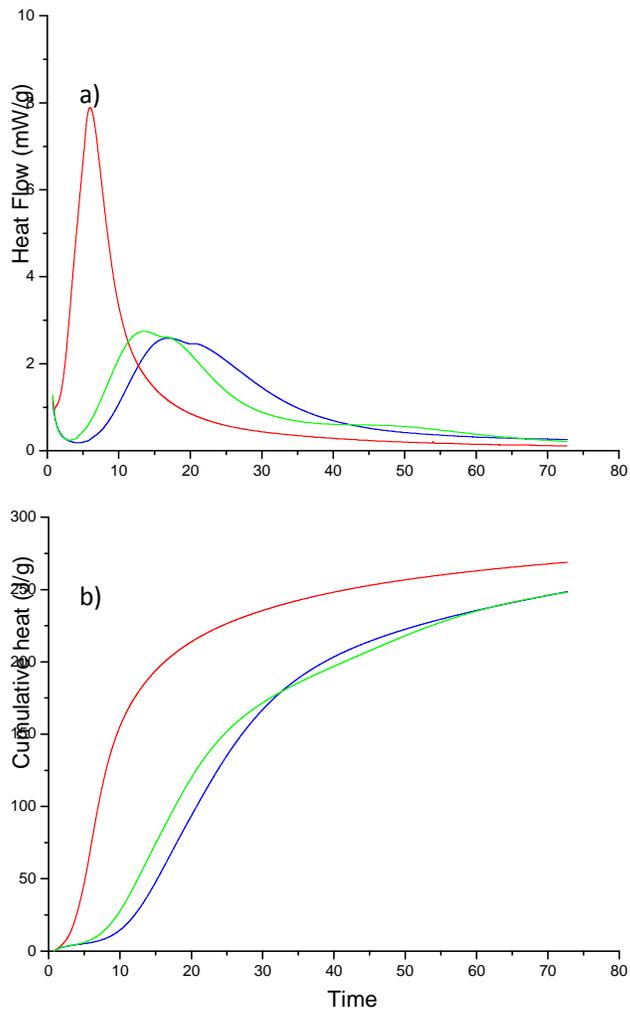
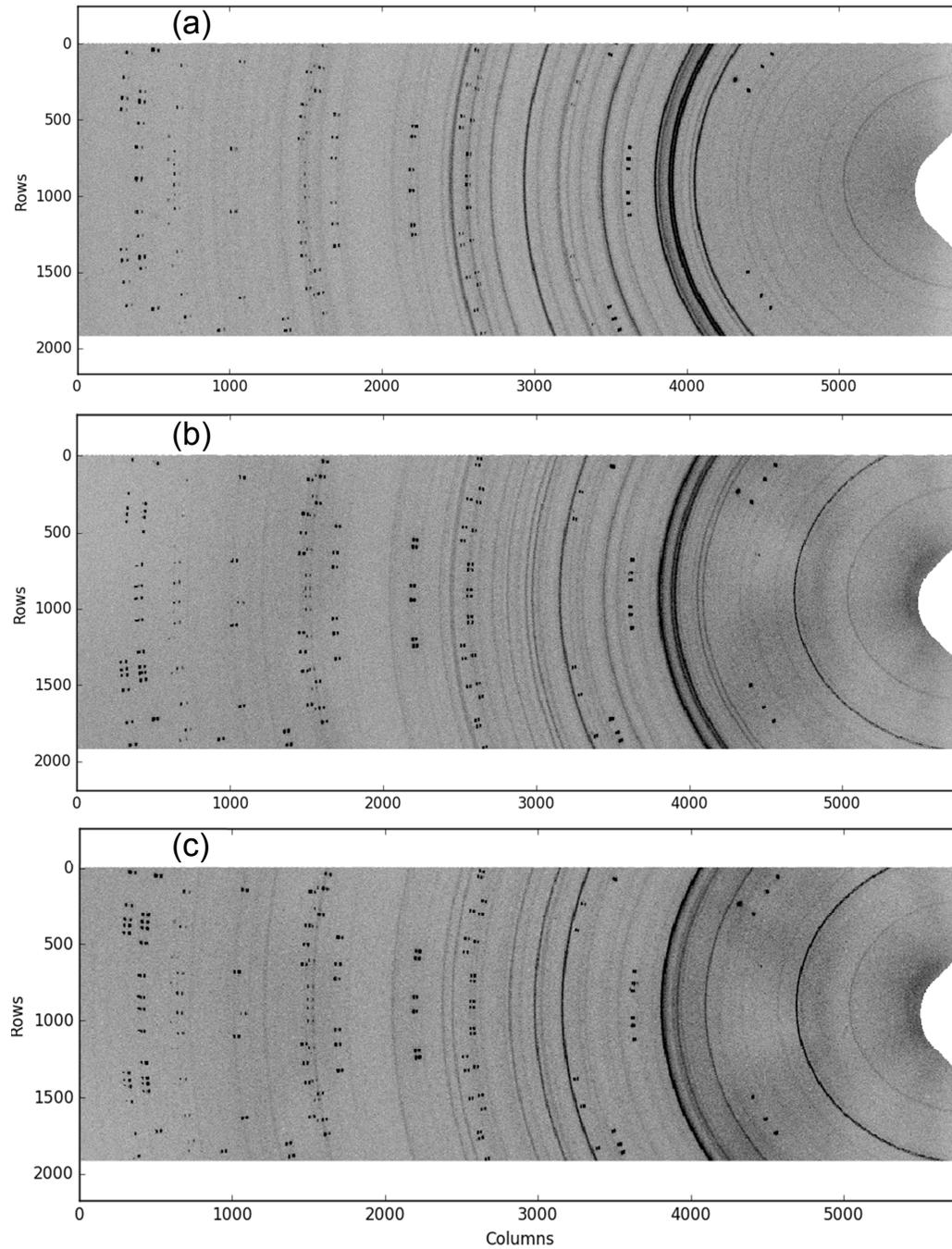


Figure S3. 2D synchrotron powder diffraction patterns of the oil well cement (a) anhydrous, and paste hydrated at 150 bars and 150°C for (b) 1 hour and 38 minutes and (c) 11 hours and 22 minutes.



References

1. De La Torre, A.G.; Bruque, S.; Campo, J.; Aranda, M.A.G. The superstructure of C3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 1347–1356.
2. Mumme, W.G.; Hill, R.J.; Bushnell-Wye, G.; Segnit, E.R. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases. *Neues Jahrb. fuer Mineral.* **1995**, *169*, 35–68.
3. Colville, A.A.; Geller, S. The Crystal Structure of Brownmillerite, Ca₂FeAlO₅. *Acta Cryst* **1971**, *27*, 5.
4. Takéuchi, Y.; Nishi, F. Crystal-chemical characterization of the 3CaO·Al₂O₃—Na₂O solid-solution series. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1980**, *152*, 259–308.
5. De la Torre, A.G.; López-Olmo, M.-G.; Álvarez-Rua, C.; García-Granda, S.; Aranda, M.A.G. Structure and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses. *Powder Diffr.* **2004**, *19*, 240–246.
6. Bezou, C.; Nonat, A.; Mutin, J.-C.; Christensen, A.N.; Lehmann, M.S. Investigation of the Crystal Structure of γ -CaSO₄, CaSO₄ · 0.5 H₂O, and CaSO₄ · 0.6 H₂O by Powder Diffraction Methods. *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 165–176.
7. Petch, H.E.; IUCr The hydrogen positions in portlandite, Ca(OH)₂, as indicated by the electron distribution. *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 950–957.
8. Goetz-Neunhoeffler, F.; Neubauer, J. Refined ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O) structure for quantitative X-ray diffraction analysis. *Powder Diffr.* **2006**, *21*, 4–11.
9. Yamnova, N.A.; Sarp, K.; Egorov-Tismenko, Y.K.; Pushcharovskii, D.Y. Crystal structure of jaffeite. *Crystallogr. Reports* **1993**, *38*, 464–467.
10. Sacerdoti, M.; Passaglia, E. The crystal structure of katoite and implications within the hydrogrossular group of minerals. *Bull. Minéralogie* **1985**, *108*, 1–8.
11. Yano, T.; Urabe, K.; Ikawa, H.; Teraushi, T.; Ishizawa, N.; Udagawa, S.; IUCr Structure of α -dicalcium silicate hydrate. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49*, 1555–1559.