



Revista de la Asociación Latinoamericana
de Control de Calidad, Patología y
Recuperación de la Construcción

E-ISSN: 2007-6835

revistaalconpat@gmail.com

Asociación Latinoamericana de Control
de Calidad, Patología y Recuperación de

García-Lodeiro, I.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.
Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker.
Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y
Recuperación de la Construcción, vol. 5, núm. 1, enero-abril, 2015, pp. 1-17
Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la
Construcción, A. C.
Mérida, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=427640425002>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto



Revista ALCONPAT

http://www.mda.cinvestav.mx/revista_alconpat

eISSN 2007-6835



Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción

Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker.

I. García-Lodeiro¹, A. Fernández-Jiménez¹, A. Palomo¹

¹Departamento de Cemento y Reciclado de Materiales, Instituto Eduardo Torroja (CSIC), España. Email: iglodeiro@ietcc.csic.es

Información del artículo

Artículo recibido el 14 de Noviembre de 2014, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 09 de Marzo de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2015 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2015.

© 2015 ALCONPAT Int.

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 1, Enero – Abril 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel. 5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista
Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de última modificación: 30 de Marzo de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

La problemática medioambiental en torno a la fabricación de cemento portland, ha llevado a la comunidad científica a buscar nuevos materiales cementantes alternativos, mas ecoeficientes, y con las mismas prestaciones tecnológicas que las del cemento portland tradicional, en este sentido se han desarrollado los cementos híbridos. Los cementos híbridos alcalinos son interesantes sistemas multicomponente que incorporan elevados contenidos de adiciones minerales (cenizas (FA), metacaolín (MK), escorias (BFS)...) y bajos contenidos de clinker portland (CK) (< 30 %), junto con activadores de moderada alcalinidad. El desarrollo de estos cementos permite una importante reducción en el factor clinker, con el beneficio tanto económico como medioambiental que ello supone. En el presente trabajo se investiga tanto el desarrollo resistente como los productos de reacción generados en diferentes cementos híbridos, constituidos por diversos subproductos industriales y muy bajos contenidos en clinker portland.

Palabras clave: activación alcalina, geopolímero, cementos híbridos, resistencia mecánica, RMN.

ABSTRACT

The environmental problems posed by Portland cement manufacture have prompted the scientific committee to seek more eco-efficient binders with the same technological features as OPC; hybrid cements are among such alternative materials. Hybrid alkaline cements are multi-component systems containing a high mineral addition (fly ash (FA), metakaolin (MK), blast furnace slag (BFS)) content, low proportions (<30 %) of portland clinker and moderately alkaline activators. The substantially lower amount of clinker needed to manufacture these binders than ordinary Portland cement is both economically and ecologically beneficial. The present study explored strength development and the reaction products generated by several hybrid cements, consisting of a number of industrial by-products and very low Portland clinker contents.

Keywords: alkaline activation, geopolymer, hybrid cements, mechanical strength, NMR.

RESUMO

A questão ambiental em torno da fabricação do cimento Portland levou a comunidade científica a buscar por novos materiais cimentícios alternativos, porém ecoeficientes e com prestações tecnológicas semelhantes às do cimento Portland tradicional. Uma alternativa, nesse sentido se desenvolveram os cimentos híbridos. Os cimentos híbridos alcalinos são interessantes sistemas multicomponentes que incorporam elevados conteúdos de adições minerais (cinzas (FA), metacaulim (MK), escórias (BFS)...) e baixos conteúdos de clínquer Portland (CK) (<30%), junto com ativadores de moderada alcalinidade. O desenvolvimento destes cimentos permite uma importante redução do fator clínquer, com benefício econômico e também ambiental. Neste presente trabalho é investigado tanto o desenvolvimento da resistência como os produtos das reações gerados dos cimentos híbridos, constituídos por diferentes produtos industriais e conteúdos baixos de clínquer Portland.

Palavras-chave: Ativação alcalina, cimento híbrido, resistência mecânica, RMN.

Autor de correspondencia: Inés García Lodeiro

1. INTRODUCCION

Hoy en día el cemento portland es el principal material cementante usado en la construcción. Sin embargo la masiva producción de cemento portland implica importantes problemas, energéticos (para su fabricación se necesitan alcanzar temperaturas superiores a 1400-1500°C) y medioambientales (la obtención de materias primas ocasiona la destrucción de canteras naturales y la fabricación del clínker da lugar a la emisión de diferentes gases -CO₂, NO_x, etc.- a la atmósfera). Así la producción de una tonelada de cemento da lugar a la emisión de aproximadamente 0.8 toneladas de CO₂ contribuyendo sustancialmente a la contaminación atmosférica global (entre el 7 y el 8% del total de las emisiones de CO₂ de hoy día se debe a la industria cementera) (Gartner 2001).

Para dar solución a estos problemas al tiempo que contribuir a un mejor equilibrio medioambiental (dando salida a subproductos o residuos industriales cuyo almacenamiento es costoso y contaminante) una de las opciones, ampliamente aceptada hoy día, es la de incorporar adiciones activas (de naturaleza mineral o subproductos industriales) al clínker del cemento Portland, lo cual da lugar a los diferentes tipos de cemento comunes que aparecen recogidos en la normativa europea EN 197-1:2000 donde se especifica tanto el tipo como la cantidad máxima de adición que puede llegar a contener. Otra posible opción, más innovadora, consiste en el desarrollo de cementos alternativos, cementos a ser posible más respetuosos con el medio ambiente (por disminuir las emisiones de CO₂, aprovechar subproductos industriales, etc.), más económicos, y que presenten características y/o prestaciones similares o incluso superiores a las de los cementos Portland comunes (OPC). Dentro de esta opción se encuentra una serie de materiales con propiedades aglomerantes a los que genéricamente se les denomina “**cementos alcalinos**” (Palomo et al 1999, Shi et al 2006, Provis et al 2009).

Los **cementos alcalinos** son un tipo de materiales cementantes, formados como consecuencia de la disolución en un medio alcalino de materiales silicoaluminosos de origen natural o procedente de residuos industriales (que presentan estructuras amorfas o vítreas). Estos materiales al ser mezclados con activadores alcalinos fraguan y endurecen para dar lugar a un material con buenas propiedades conglomerantes. En general se distinguen dos grandes modelos de activación alcalina basados en diferentes condiciones en la situación de partida:

-**1º Modelo:** Activación de materiales especialmente **ricos en calcio y silicio** (sistema Me₂O-MeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O); Como ejemplo a este modelo se puede citar la activación de *escorias de alto horno* (SiO₂+CaO > 70%), en condiciones de alcalinidad relativamente suaves. En este caso se forma como principal producto de reacción un gel **C-S-H** (silicato cálcico hidratado), similar al obtenido en la hidratación de un cemento Portland que incorpora un pequeño porcentaje de Al en su estructura (Gel C-(A)-S-H) (Fernández-Jiménez et al 2003).

-**2º Modelo:** Activación de materiales compuestos fundamentalmente por **aluminio y silicio** (sistema Me₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O). Este segundo gran modelo de activación alcalina se centra en materiales con bajos contenidos en CaO, como puede ser el metacaolín o las cenizas volantes tipo F (procedentes de las centrales térmicas que utilizan carbón como combustible). En este caso se requieren condiciones más enérgicas (disoluciones de elevada alcalinidad y temperaturas de curado entre 60-150°C). Como producto principal de la reacción en este caso se forma un polímero inorgánico alcalino de estructura tridimensional; un gel **N-A-S-H** (silicoaluminato alcalino hidratado) que puede ser considerado como un *precursor zeolítico* (Palomo et al. 2004, Fernández-Jiménez et al. 2006, Duxson et al. 2007)

Actualmente se puede hablar de un tercer modelo que resultaría de la mezcla de los dos anteriores. En investigaciones recientes se ha comprobado que la presencia de una cierta cantidad de calcio

reactivo (en forma de clinker Portland) en la mezcla de partida permite que el material endurezca a temperatura ambiente sin necesidad de emplear una activación térmica inicial. A estos cementos activados alcalinamente con porcentajes de clinker de cemento Portland inferiores al 30 % se les denomina “**Cementos híbridos**” (Palomo et al. 2007). La enorme versatilidad de estas mezclas en cuanto a las materias primas que lo componen (admiten elevadas cantidades de subproductos como las cenizas volantes, escorias, metacaolín...) les hace ser objeto de elevado interés científico y tecnológico.

Según algunos autores lo que se forma es una mezcla de ambos geles (C-S-H + N-A-S-H) (Palomo et al 2007, García-Lodeiro et al 2010a, 2010b and 2011), aunque otros aseguran que lo que se forma es un gel diferente a los anteriores (Yip et al 2005).

En el presente trabajo se pone en evidencia la gran versatilidad de los cementos híbridos, sistemas multicomponente de bajo contenido en clinker (20 %), que permiten desarrollar materiales cementantes con buenos comportamientos mecánico resistentes. Además se analiza las características mineralógicas y microestructurales de estos **cementos híbridos** tras emplear diferentes activadores sólidos capaces de generar las condiciones necesarias de alcalinidad para activar los diferentes sistemas cementantes en tiempos tecnológicamente viables.

2. EXPERIMENTAL

Las materias primas empleadas fueron un clinker comercial (CK), una escoria granulada de horno alto (BFS) y un metacaolín (MK) (ambos procedentes de Argelia) y una ceniza volante tipo F (FA) (Eslovaquia). El metacaolín fue obtenido por calcinación del caolín durante 2 horas a 750°C. La composición química de dichos materiales (determinada por FRX empleando un equipo PHILIPS PW-1004 X-RAY) se muestra en la Tabla 1. La caracterización mineralógica de estos materiales (DRX) se presenta en la Fig. 1.

Tabla 1. Composición química de las materias primas empleadas (FRX, % en peso de óxidos)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LoI*
Clinker (CK)	21.83	4.85	61.19	3.20	2.03	0.69	1.11	1.76	0.15	0.48	2.65
Fly ash (FA)	56.51	21.42	3.78	8.57	2.19	0.63	0.99	2.59	0.87	0.15	2.21
Slag (BFS)	36.63	7.25	38.09	0.46	8.51	0.53	2.13	0.62	0.27	0.06	4.88
Metacaolin (MK)	55.03	37.69	0.04	2.89	0.44	0.02	0.02	3.20	0.26	0.24	--

*Pérdida al fuego a 1000 °C, 1 hora.

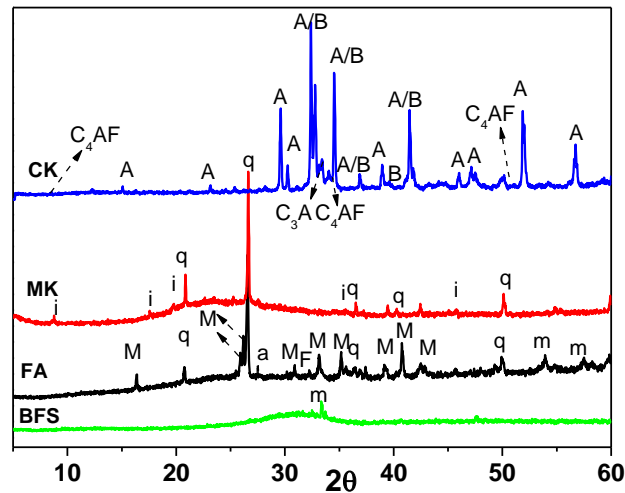


Figura 1. Difractogramas correspondientes a las materias primas empleadas; BFS (escoria), FA (ceniza volante); MK: metacaolín; CK: clinker (*Leyenda: q=cuarzo (SiO₂); a=anorthita; M=mullita (3Al₂O₃.2SiO₂); F=hematite (Fe₂O₃); m=merwinita (Ca₃Mg (SiO₄)₂; A= Alita (C₃S); B=Belita (C₂S); C₃A= aluminato tricálcico; C₄AF= fase ferrítica)*

A partir de estos materiales se prepararon distintos sistemas cementantes (Binders (B)) (Ver Tabla 2); mezclas binarias (B2) consistentes en mezclas de clínker con ceniza volante o escoria (en proporción 20 % clínker /80 % de adición) y mezclas ternarias (B3) constituidas por mezclas de ceniza (FA) + escoria (BFS) + Clínker (CK) (con diferentes proporciones de adiciones, pero siempre un 20 % de clínker) y mezclas de metacaolín (MK) + escoria (BFS) + Clínker (CK).

Tabla 2. Mezclas binarias y ternarias objeto de estudio (Binders)

	FA	BFS	MK	CK	Activador*	a/c**	Nomenclatura
Mezclas Binarias (B2)	80	--	--	20	--	0.40	B2-FA-H
	80	--	--	20	A	0.38	B2-FA-A
	80	--	--	20	B	0.38	B2-FA-B
	--	80	--	20	--	0.26	B2-BFS-H
	--	80	--	20	A	0.26	B2-BFS-A
	--	80	--	20	B	0.26	B2-BFS-B
Mezclas ternarias (B3)	70	10	--	20	--	0.35	B3-FA7 -H
	70	10	--	20	A	0.35	B3-FA7 -A
	70	10	--	20	B	0.36	B3-FA7-B
	60	20	--	20	--	0.36	B3-FA6-H
	60	20	--	20	A	0.35	B3-FA6-A
	60	20	--	20	B	0.35	B3-FA6-B
	50	30	--	20	A	0.35	B3-FA5-A
	50	30	--	20	B	0.35	B3-FA5-B
	--	40	40	20	A	0.5	B3-MK4-A

* En todas las mezclas se incorporó un 4% de producto activador (aditivo) de manera que el cemento final contenía 96 % de mezcla binaria/ternaria y un 4 % de aditivo

** relación agua/cemento

Con las pastas obtenidas tras hidratar el “binder” con agua se elaboraron 6 probetas prismáticas de 1cm x 1cm x 6 cm, que se curaron durante 24 horas en la cámara de curado (22°C y 99% de humedad relativa); transcurrido ese tiempo los prismas se desmoldaron y se guardaron en la cámara hasta la edad de ensayo (2 y 28 días). La relación l/s de cada sistema fue elegida de manera que todos los sistemas tuvieran trabajabilidades similares. Tanto en las mezclas binarias como en las ternarias siempre se reservó una muestra de mezcla sin activador que fueron empleadas como referencia.

A las edades de ensayo, las probetas (1cm x 1cm x 6cm) fueron rotas a compresión con una prensa Ibertest (Autotest –200/10-SW). Muestras representativas de los diferentes sistemas cementantes activados fueron seleccionadas para su caracterización posterior por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDX) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) (^{29}Si y ^{27}Al). En el análisis de DRX el difractómetro utilizado fue un *BRUKER AXS D8 ADVANCE* que consta de un generador de alta tensión de 4kW, tubo de rayos X con ánodo de Cu, y que trabaja habitualmente a 40 KV y 50 mA. Los análisis SEM fueron realizados con un microscopio electrónico *JEOL 5400* equipado con un analizador de rayos X *OXFORD ISIS*. Los análisis de RMN fueron realizados con un equipo *BRUKER* modelo *AVANCE-400* (^{27}Al ; 104.3 MHz, velocidad de rotación 10KHz, 200 adquisiciones, patrón de referencia $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; ^{29}Si : 79.5 MHz, de rotación 10KHz, 1000 adquisiciones, patrón de referencia TMS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resistencia Mecánica.

En la Figura 2 (a) y (b) se presentan respectivamente los resultados de las resistencias a compresión (MPa) de las mezclas binarias (B2) y ternarias (B3) a las edades de 2 y 28 días.

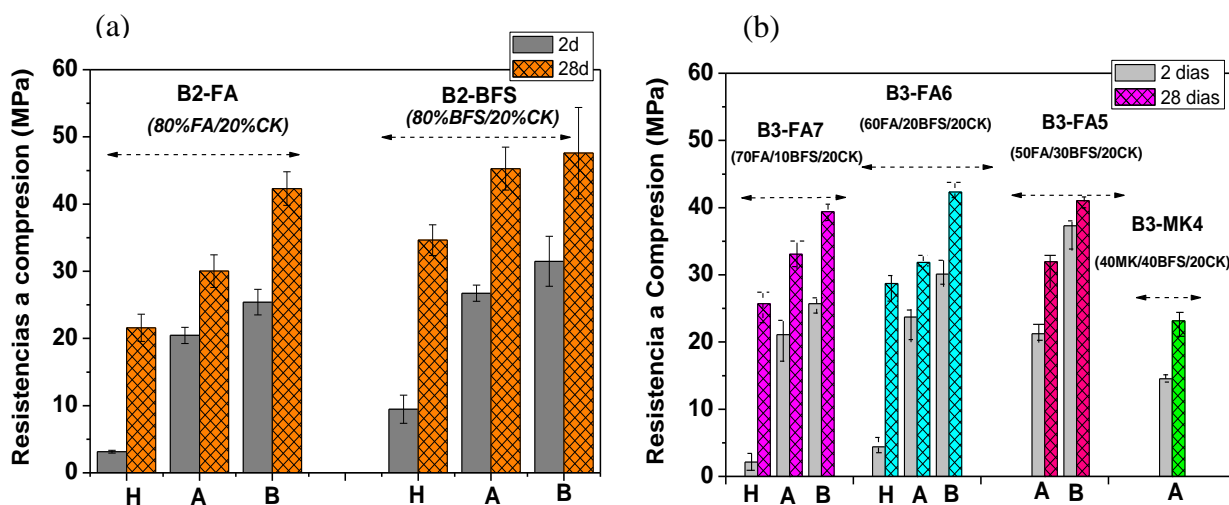


Figura 2. Valores de resistencia a compresión (MPa) a 2 y 28 días obtenidos en (a) Mezclas binarias (B2) (b) Mezclas ternarias (B3) (*Leyenda: H: Muestras hidratadas sin activador; A: Muestras activadas con el activador A; B: Muestras activadas con el activador B*)

Si se centra la atención en la Figura 2(a) se comprueba como la presencia de activador alcalino (tanto usando el activador A como el B) incrementa notablemente el desarrollo de resistencias mecánicas del binder. Este incremento es especialmente relevante cuando se usa el activador B. El

proceso de activación alcalina de estos cementos híbridos permite la sustitución de hasta un 80 % de clínker sin mermar el comportamiento mecánico-resistente (tanto para el caso de las cenizas como el de las escorias se superan los 30 MPa a los 28 días de hidratación).

Cuando el binder constituido por mezcla de elevados contenidos de ceniza y bajo de clinker se hidrata con agua en ausencia de activadores, primero reacciona el clínker (20% del material) y posteriormente reacciona la ceniza (por reacción puzolánica) con el Ca(OH)_2 precipitado en la hidratación del clínker ($\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{gel C-S-H} + \text{Ca(OH)}_2$) (Taylor 1997). Debido a la baja proporción de clínker y elevada proporción de ceniza, este proceso es lento. Esto justifica los menores valores de resistencia iniciales que presenta el material. La disolución del activador alcalino tras su contacto con el agua genera un aumento en los valores de pH de la fase acuosa lo cual acelera los procesos de disolución de la ceniza volante. El aumento en los valores de pH supone una notable mejora de su reactividad, haciendo que se obtengan mayores resistencias iniciales (García-Lodeiro et al. 2013a).

El proceso para el caso del sistema constituido por mezcla de escoria y ceniza es similar; la escoria además no requiere de condiciones de activación tan enérgicas como para el caso de la ceniza, por ello se obtiene en todos los casos valores de resistencia mecánica ligeramente superiores que en los cementos híbridos elaborados con ceniza. El medio alcalino permite la activación de la escoria para generar un gel tipo C-A-S-H que contribuye al desarrollo mecánico-resistente del sistema (Fernández-Jiménez et al. 2003).

Los cementos híbridos multicomponente (mezclas ternarias) también desarrollan buenas propiedades cementantes (Ver Fig. 2(b)). Para los sistemas constituidos por cantidades variables de ceniza con escoria y un 20 % de clínker y activados alcalinamente, se observa como la resistencia mecánica supera los 20 MPa tras dos días de hidratación, resistencia que sigue aumentando hasta los 28 días superando los 32.5 MPa (valor requerido para un cemento portland comercial 32.5). De nuevo se observan los máximos valores de resistencia cuando se emplea el activador “B”. El sistema constituido por mezclas de metacaolín con escoria y clínker, si bien posee propiedades cementantes, desarrolla menor resistencia que los anteriores.

Estos resultados confirman que los activadores empleados en el presente trabajo potencian la reacción de la ceniza volante y de la escoria para dar lugar a la formación de una mayor cantidad de gel cementante, responsable de las buenas propiedades mecánicas de estos materiales.

3.2 Caracterización Mineralógica y Microestructural.

Con el fin de analizar los productos de reacción generados en los diferentes sistemas, se seleccionaron muestras representativas tanto de las mezclas binarias como de las ternarias para su análisis por DRX, SEM/EDX y RMN.

3.2.1 Caracterización de mezclas binarias.

En la Figura 3(a) se muestran los difractogramas de las pastas a 2 y 28 días de hidratación del sistema B2-FA. Así mismo en la Figura 3(b) se presentan los difractogramas análogos correspondientes al sistema B2- BFS.

Si se centra la atención en los sistemas B2-FA)–(Fig. 3(a)) se comprueba que en todos los difractogramas se detectan además de los picos correspondientes al cuarzo y a los óxidos de hierro (fases mineralógicas minoritarias presentes en la ceniza), picos asociados a la precipitación de calcita. La señal correspondiente a la alita (Clínker) desaparece prácticamente en todos los sistema con el tiempo de hidratación.

Las pastas hidratadas con agua, en ausencia de activador (B2-FA-H), presentan el comportamiento que cabía esperar; a los 2 días se identifica picos asociados a la portlandita, fase mineralógica

que se va consumiendo llegando a desaparecer a los 28 días como consecuencia de la reacción puzolánica.

Sin embargo, la presencia del activador alcalino (independientemente si es A o B) inhibe la formación de portlandita, no detectándose esta fase a ninguna edad de estudio. Además se observa la precipitación de etringita, esta última mucho más significativa en los sistemas que contienen el activador B.

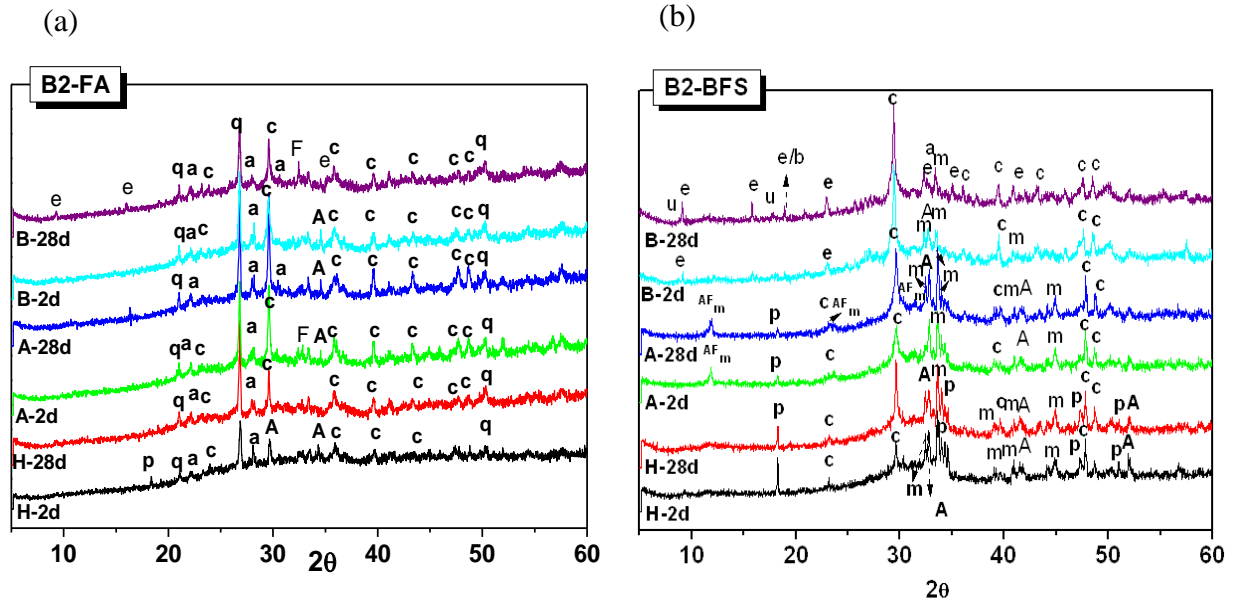


Figura 3. Difractogramas a los 2 y 28 días de (a) pastas B2-FA (b) pastas B2-BFS (H: Sin activador; A: Activador A; B: Activador B (Leyenda: q=cuarzo (SiO_2); c=calcita (CaCO_3); a=anorthita; M=mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); F=hematite (Fe_2O_3); m=merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$); p=portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); e: etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$); AFm =monocarboaluminato ($\text{C}_4\text{AcH}_{11}$), “fase u” = ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)).

En las pastas mezclas de clínker y escoria (B2-BFS) (ver Fig. 3(b)), se observa, tanto en la muestra hidratada en ausencia de activadores (B2-BFS-H), como en aquella activada con el activador A ((B2-BFS-A), la presencia de clínker sin reaccionar. Se identifica en ambos sistemas la presencia de portlandita, aunque en menor cantidad que la detectada en el sistema hidratado en ausencia de álcalis. El sistema activado con el activador A presenta además una serie de picos que se asocian con la precipitación de un carboaluminato cálcico hidratado tanto a 2 como a 28 días, observado normalmente en las pastas de escoria activada alcalinamente (Fernández- Jimenez et al 2013, García -Lodeiro et al 2013b). En ambos sistemas se identifica la precipitación de calcita.

Los difractogramas correspondientes al sistema B2-BFS hidratados en presencia del activador B presentan ciertas diferencias con respecto a los anteriores (Ver Fig. 3(b)). Se observa cómo además de la formación de calcita y etringita aparece una fase correspondiente a otro tipo de sulfoaluminatos cálcicos hidratado, (“fase u”) (Arbi et al 2013, Li et al 1996).

De cualquier manera, los productos secundarios que se identifican en los sistemas hidratados en presencia de activadores alcalinos no son muy diferentes de los que tradicionalmente se han identificado en la hidratación normal de cemento portland (Lea 1974, Taylor 1997).

El último hecho a destacar en el análisis por XRD es que en todos los difractogramas se detecta un halo a valores de 2θ entre $25-35^\circ$ asociado a la formación de un gel, principal responsable de las propiedades mecánicas de estos cementos híbridos. Puesto que esta técnica apenas aporta

información en lo que respecta a la composición y estructura del gel se seleccionaron unas mezclas para el análisis por SEM/EDX y RMN-MAS (^{29}Si y ^{27}Al).

En la Figura 4(a) se presenta una micrografía de la mezcla B2-FA hidratada en presencia del activador A, junto con sus respectivos análisis EDX a la edad de 28 días. En la Fig. 4 (b) se presentan una micrografía del sistema B2-BFS en presencia del activador B a la misma edad que el anterior.

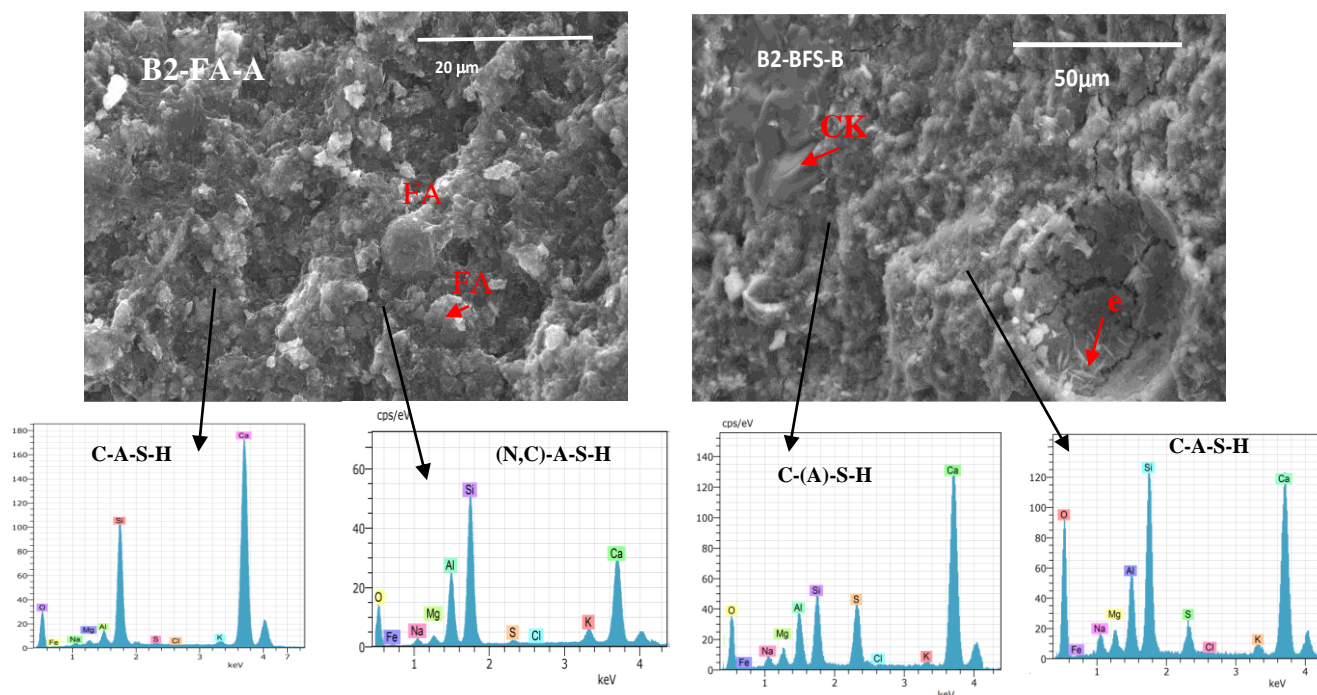


Figura 4. Micrografías SEM junto análisis EDX de (a) Sistema B2-FA-A y (b) Sistema B2-BFS-B, donde se identifican la formación de diferentes geles cementantes (Geles tipo C-(A)-S-H, C-A-S-H y (N,C)-A-S-H) (leyenda: FA (Ceniza Volante); FA at. (Ceniza Volante atacada); CK (clinker OPC); e (etringita)

Si se centra la atención en el sistema B2-FA se observa la presencia de una matriz compacta donde se identifican tanto partículas de cenizas atacadas como sin atacar (recubiertas de producto de reacción). De manera general se observa la precipitación masiva de diferentes geles, no diferenciados desde el punto de vista morfológico, pero que presentan diferencias en cuanto a composición química (ver microanálisis EDX, Fig. 4(a)). Básicamente existen dos tipos de geles, un gel rico en Ca, Si y Al (gel tipo C-A-S-H, similar al comúnmente identificado en la hidratación normal del cemento) y un gel rico en Si y Al que incorpora Ca y Na en su composición (gel tipo (N,C)-A-S-H) similar al que se genera en la activación alcalina de cenizas volantes, gel cuya precipitación es aparentemente más abundante que en el caso del primero.

El sistema constituido por escoria y clinker e hidratado en presencia del activador B (B2-BFS) también muestra una matriz compacta (Fig. 4 (b)). Sin embargo en este sistema a diferencia del anterior, se distingue fundamentalmente la precipitación de un gel tipo C-A-S-H, con relaciones C/S cercanas a la unidad (ver microanálisis EDX, Fig., 4(b)) detentándose de manera puntual geles con menores contenidos en aluminio (tipo C-(A)-S-H). Se observa además la presencia de partículas de clinker sin reaccionar y una serie de cristales precipitando en un poro asociados con la formación de agujas de etringita (fase previamente identificada por XRD, Ver Fig. 3(b)).

Todo parece indicar que la precipitación de los diferentes geles y su composición química viene condicionada en gran medida por la composición química de los materiales de partida; se generaran geles más ricos en calcio en aquellos sistemas que parten de contenidos de calcio más elevados (como el caso del sistema B2-BFS), y geles más ricos en silicio en el sistema de mayores contenidos en sílice (como el sistema B2-FA).

En la Figura 5 (a) y (b) se presentan los espectros de ^{29}Si MAS-NMR y ^{27}Al MAS-NMR a la edad de 28 días correspondientes al sistema B2-FA (tanto hidratado con agua como hidratado en presencia de los activadores A y B). En las mismas figuras se presentan respectivamente los espectros de ^{27}Al y ^{29}Si correspondientes al sistema B2-BFS hidratado en presencia del activador B (B2-BFS-B).

Si se centra la atención en los espectros de ^{27}Al asociados al sistema B2-FA (Fig.4(a)), se observa una señal ancha localizada en torno a +52.7 ppm asociada a Al tetraédrico (Al_T) principalmente de la ceniza volante (Palomo et al 2004, Fernández-Jiménez et al 2006, Duxson et al 2007). La contribución a esta señal por parte del clínker Portland de la mezcla es prácticamente nula, debido al efecto de dilución (la mezcla contiene únicamente un 20% clínker con un 4.85% Al_2O_3 , ver Tabla 1). Tras la hidratación, tanto en ausencia como en presencia de activadores, se observa un ligero desplazamiento de la señal de Al_T hacia +58 ppm y la formación de una señal entorno a +5-+10 ppm asociada a Aluminio octaédrico (Al_O). La técnica de MAS-NMR presenta una alta sensibilidad para los núcleos de ^{27}Al con lo que permite identificar fases que por su pequeña cantidad o mala cristalización son difíciles de identificar por otras técnicas como DRX. Así esta señal localizada en torno a los +10 ppm podría estar asociada con la formación de aluminatos cálcicos hidratados como consecuencia de la hidratación del C_3A presente en el clínker (naturalmente en ausencia de sulfatos). Sin embargo para la muestra B2-BF-B la señal correspondiente al aluminio octaédrico (Al_O) aparece desplazada a +13.9 ppm, posición que coincide con la señal que da el aluminio presente en la etringita, fase observada por DRX (ver Figura 3(a)). En lo que respecta a la señal de Al_T el desplazamiento y estrechamiento observado en los materiales hidratados puede asociarse a que parte del Al presente en la ceniza volante se está disolviendo y pasando a formar parte de los productos de reacción. La posición entorno a +58 ppm indicaría que este aluminio sigue siendo tetraédrico y que va a estar rodeado por 3 o 4 átomos de Silicio.

El espectro de ^{27}Al correspondiente al sistema con escoria (B2-BFS-B) difiere de los anteriores. En este caso se observa que la señal asociada con el Al_T aparece desplazada hacia valores más positivos, en torno a +62 ppm, valor que se asocia con el aluminio presente el gel C-A-S-H (Richardson et al. 1997, Fernández-Jiménez et al. 2003). Se observa también una señal muy intensa asociada al Al_O localizada a +12.7 ppm, que de nuevo se asocia con la precipitación de etringita previamente identificada por XRD (Ver Fig. 3(b)).

La interpretación de los espectros de ^{29}Si MAS-NMR (Fig. 5(b)) correspondiente al sistema B2-FA es mucho más compleja. Se observa que en todos los materiales hidratados la intensidad de la señal de -71.7 ppm (asociada a la presencia de alita + belita en el clínker, unidades Q^0) disminuye lo cual confirma que los silicatos cálcicos del clínker están reaccionando. La ceniza volante da lugar a una señal ancha centrada hacia -100 ppm. Esta señal presenta una serie de picos hacia -88 ppm, -100 ppm, -103 ppm y -107 ppm que se asocian a las distintas formas en que aparecen los silicatos en la ceniza volante (mullita, fase vítrea, cuarzo....) (Palomo et al 2004, Fernández-Jiménez et al 2006, Duxson et al 2007). En los espectros de los materiales hidratados se observa además de una disminución considerable de la intensidad de las señales asociadas a las fases anhidras la presencia de nuevas señales (intensas señales) en la zona comprendida entre -80 ppm y

-100 ppm. En concreto se observa en todas las muestras la presencia de una fuerte señal hacia -85 ppm que podría asociarse a unidades Q^2 (Andersen et al. 2003).

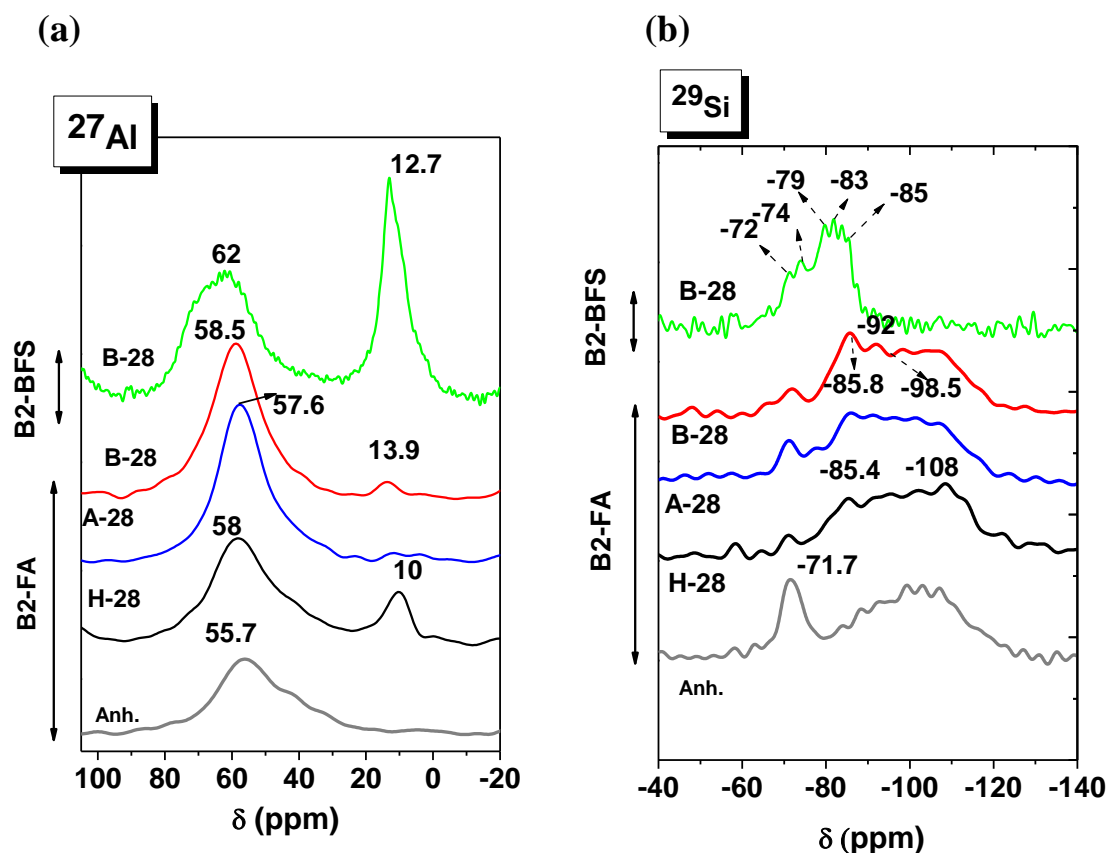


Figura 5. Espectros de MAS-NMR (a) ^{27}Al y (b) ^{29}Si del sistema B2-FA tanto anhidro como hidratado en ausencia (H) y en presencia de los activadores sólidos (A y B) como del sistema B2-BFS hidratado en presencia del activador B

Con respecto al espectro correspondiente al material hidratado en ausencia de activador alcalino sólido (material B2-FA), la componente asociada a la presencia de ceniza volante sin reaccionar es intensa (ver pico -108ppm) (Fig. 5(b)) lo cual indica que en estas condiciones la reactividad de la ceniza es escasa y por tanto se justifican las menores resistencias mecánicas observadas en este material. Cuando se emplean activadores alcalinos sólidos (sistemas B2-FA-A y B2-FA-B) se observa con mayor nitidez la presencia de las señales de -85 ppm, junto a otras hacia -92 ppm y -98.5 ppm, especialmente para el material B2-FA-B. De hecho estos espectros son muy parecidos a los obtenidos en mezclas similares activadas alcalinamente con activadores alcalinos líquidos (Palomo et al 2007). El incremento de la señal de -85 ppm junto a estas nuevas señales indican la formación de un gel más polimerizado formado por unidades $Q^3(\text{nAl})$ o $Q^4(\text{nAl})$; la presencia de Al en posiciones en torno a +58 ppm sugiere especialmente la posibilidad de unidades $Q^4(4\text{Al})$, $Q^4(3\text{Al})$ y $Q^4(2\text{Al})$. No obstante no se puede excluir la posibilidad de un solapamiento de señales (unidades $Q^3(\text{nAl})$ y $Q^4(\text{nAl})$).

El espectro de ^{29}Si correspondiente al sistema B2-BFS-B presenta ciertas diferencias con respecto a los anteriores; en este caso además de las componentes que aparecen a -72 ppm y -74 ppm que se asocian con las unidades Q^0 del clínker y Q^1 la escoria respectivamente (Richardson et al.

1997) , se observa con claridad la presencia de las señales a -79 ppm, -83 ppm y -85 ppm, asociadas respectivamente a unidades Q^1 , $Q^2(1Al)$ y Q^2 de un gel tipo C-A-S-H (Andersen et al. 2003). No se detecta señales correspondientes a unidades más polimerizadas, lo cual coincide con la formación de un gel tipo C-A-S-H en el sistema.

A raíz de los resultados obtenidos parece claro que en los sistemas hidratados en presencia del activador sólido los productos que precipitan son altamente dependientes de las materias primas que los constituyen. En los sistemas constituidos por mezcla de ceniza y clínker se forman dos tipos de geles: i) un gel C-S-H que incorpora Aluminio en su estructura como consecuencia de la reacción del clínker; ii) un Gel N-A-S-H que incorpora Ca en su estructura como consecuencia de la activación alcalina de la ceniza. En el caso de los sistemas constituidos por mezcla de escoria y clínker se forma de manera mayoritaria un gel tipo C-A-S-H. La presencia de activadores sólidos aumenta la reactividad de la ceniza y de la escoria potenciando la precipitación de geles cementantes, responsables del buen comportamiento mecánico-resistente del sistema.

3.2.2 Caracterización de mezclas ternarias.

Con el fin de analizar los productos de reacción generados en los sistemas multicomponente (mezclas ternarias de diferentes materias primas) se seleccionaron muestras representativas para su análisis. Los sistemas seleccionados fueron la mezcla B3-FA6 (constituida por 60% FA + 20 % BFS + 20 % CK) y la mezcla B3-MK4 (constituida por 40% MK + 40 % BFS + 20 % CK).

En la Figura 6(a) se presentan los difractogramas correspondientes al sistema B3-FA6 hidratado en ausencia y en presencia de los activadores sólidos alcalinos (A y B) a las edades de 2 y 28 días.

En el sistema hidratado con agua se distinguen las fases cristalinas presentes en la materia prima original (escoria y ceniza) no hidráulicas como el cuarzo, la anorthita y los óxidos de hierro. A los 2 días se detecta la presencia de portlandita, y apenas se detectan las fases cristalinas correspondientes a la alita y belita, anhídros del clínker; este hecho es indicativo de que la reacción de hidratación del clínker portland está ocurriendo con normalidad. A la edad de 28 días la portlandita desaparece, probablemente por la reacción puzolánica anteriormente explicada sin embargo no podemos descartar que experimente un proceso de carbonatación ($Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3$). A ambas edades se detecta la presencia de carbonato cálcico.

Los difractogramas correspondientes a las muestras hidratadas en presencia de los activadores sólidos A y B presentan ciertas diferencias con respecto a los anteriores (Fig. 6(a)). Además de los picos correspondientes al cuarzo, hematite y anorthita, se identifican algunos picos correspondientes a la belita, especialmente en las muestras hidratadas en presencia del activador A. Estos picos disminuyen en intensidad con el tiempo de hidratación. No se identifica en ninguno de los sistemas la presencia de portlandita y sin embargo se observa la precipitación de una fase tipo AFm en el sistema hidratado con “A” (B3-FA6-A-2) y etringita en presencia del activador B. Al igual que en los sistemas binarios (B2) se observa en todos los difractogramas la presencia de un halo amorfo (25-45 2θ) que se asocia con la formación de un gel.

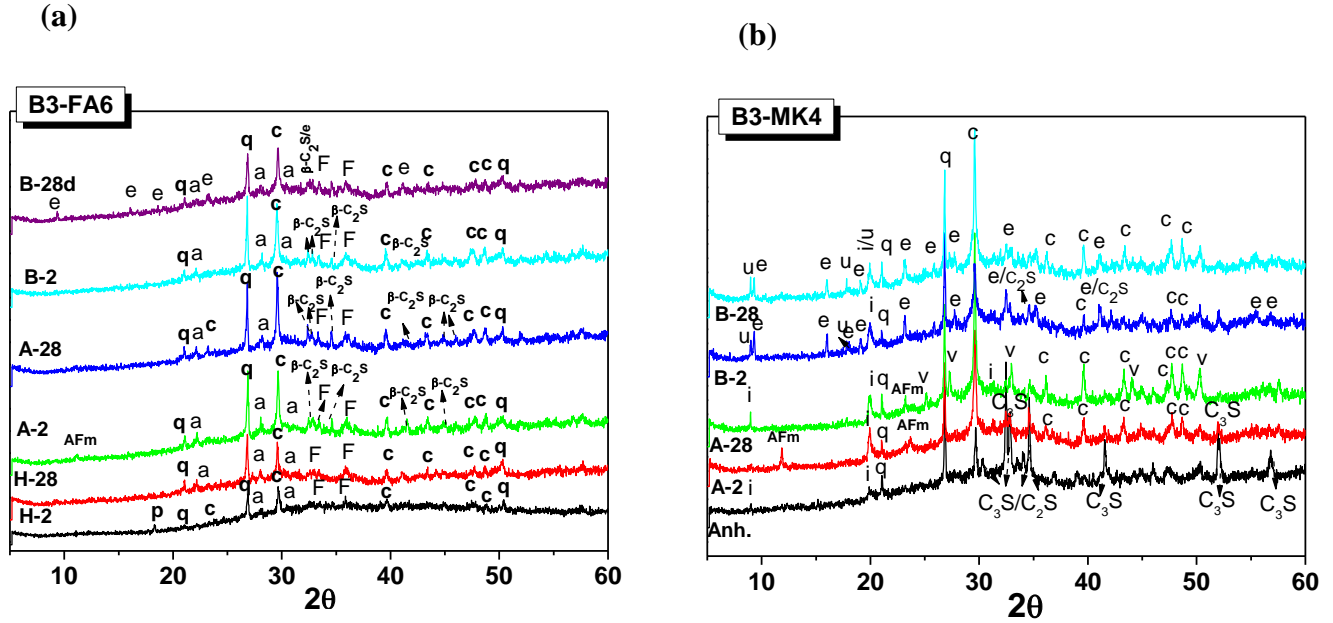


Figura 6. Difractogramas a los 2 y 28 días de (a) pastas B3-FA6 (b) pastas B3-MK4 (*H*: Sin activador; *A*: Activador A; *B*: Activador B (Leyenda: *q*=cuarzo (SiO_2); *c*=calcita (CaCO_3); *a*=anorthita; *F*=hematite (Fe_2O_3); *i*=illita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$); *p*=portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); *e*= etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$); *AFm* = ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$); *C*₃*S* ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$); *C*₂*S* ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$); *v*: vaterita (CaCO_3); *u* ($\text{NaCa}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{1.5} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)

En la Figura 6(b) se presenta los difractogramas del sistema B3-MK4 constituido por una mezcla de 40% metacaolín + 40 % escoria+ 20 % clínker, tanto de la mezcla anhidra como de las pastas obtenidas tras la hidratación en presencia de los 2 activadores A y B (a las edades de 2 y 28 días). Si se centra la atención en los sistemas hidratados en presencia del activador A se observa una serie de picos asociados al cuarzo y a la illita procedentes del metacaolín. Se detecta también como los picos correspondientes a la alita y belita del clínker (presentes en el CK anhidro) disminuyen mucho en intensidad llegando incluso a desaparecer a la edad de 28 días. Se detecta la presencia de carbonato cálcico en dos formas polimórficas diferentes, la calcita y la vaterita y se identifica de nuevo la formación de fases tipo AFm previamente identificadas en otras mezclas (ver Fig. 6(a) y Fig. 3(b)) cuando se emplea el mismo activador.

El empleo del activador B de nuevo origina la formación de fases secundarias diferentes, en este caso se detecta la formación de etringita y otros sulfoaluminatos cálcicos (Ver Fig. 6(b)). Se identifica junto con el resto de fases mineralógicas no hidráulicas (ilita y cuarzo) la precipitación de carbonato cálcico. De nuevo aparece un halo amorfo asociado a la formación de la fase gel.

Con el fin de analizar la naturaleza de los geles generados en estos sistemas multicomponente se seleccionó la muestra B3-MK4 hidratada en presencia de los dos activadores A y B para su análisis por SEM/EDX a la edad de 28 días (Ver Fig. 7(a) y (b) respectivamente).

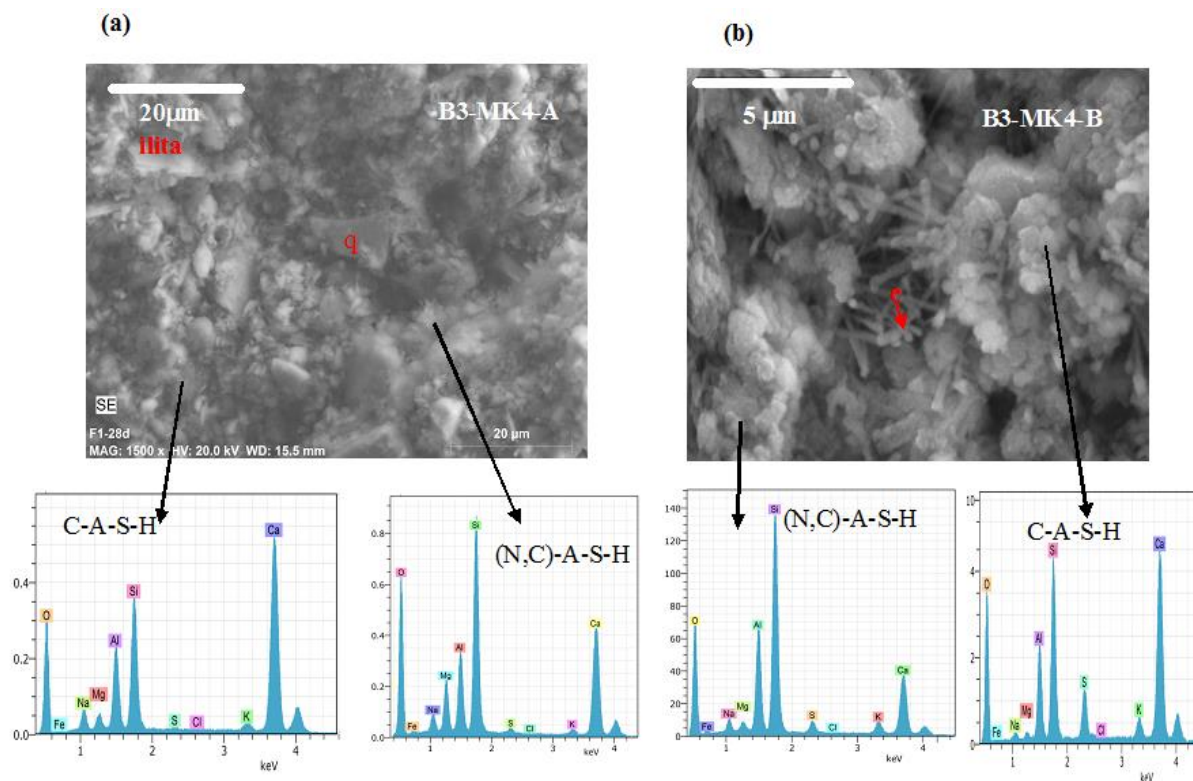


Figura 7. Micrografías SEM junto análisis EDX de (a) Sistema B3-MK-A y (b) Sistema B3-MK-B donde se identifican la formación de diferentes geles cementantes (geles tipo C-A-S-H y tipo (N,C)-A-S-H). (Leyenda, q: cuarzo, e: etringita)

La micrografía correspondiente al sistema B3-MK4 -A (Fig. 7(a)) muestra la precipitación masiva de una fase gel de aspecto globular, que de nuevo a través del análisis composicional por EDX, revela que se trata de mezcla de geles de diferente composición, geles tipo C-A-S-H y geles tipo (N,C)-A-S-H. En la matriz se detectan partículas correspondientes a la illita y cuarzo, no observándose las fases anhidras correspondientes a la alita y la belita.

En la micrografía correspondiente al sistema B3-MK4 hidratado en presencia del activador B (Fig. 7(b)) se muestra con más detalle la morfología de los geles que precipitan; al igual que en el sistema anterior, de nuevo se identifican tanto geles tipo (N,C)-A-S-H como geles tipo C-A-S-H. Se observa también a lo largo de la muestra la presencia de agujas de etringita (e), fase secundaria previamente identificada en la DRX (Ver Fig. 6(b)). Los resultados obtenidos sugieren que la presencia del activador “A” o “B” condiciona la presencia de diferentes fases secundarias en los sistemas hidratados (fases tipo AFm en el caso de emplear el activador A y etringita en el “B”), pero en ambos casos como producto principal de reacción se genera una mezcla de geles: geles tipo (N, C)-A-S-H y geles C-A-S-H.

La nanoestructura de los geles generados en estos sistemas multicomponente fue analizada por RNM-MAS (^{27}Al y ^{29}Si). Los sistemas representativos escogidos para su análisis fueron un sistema integrado por mezcla de FA + BFS + CK (sistema B3-FA6) y un sistema integrado por mezcla de MK+ BFS + CK (sistema B3-MK4).

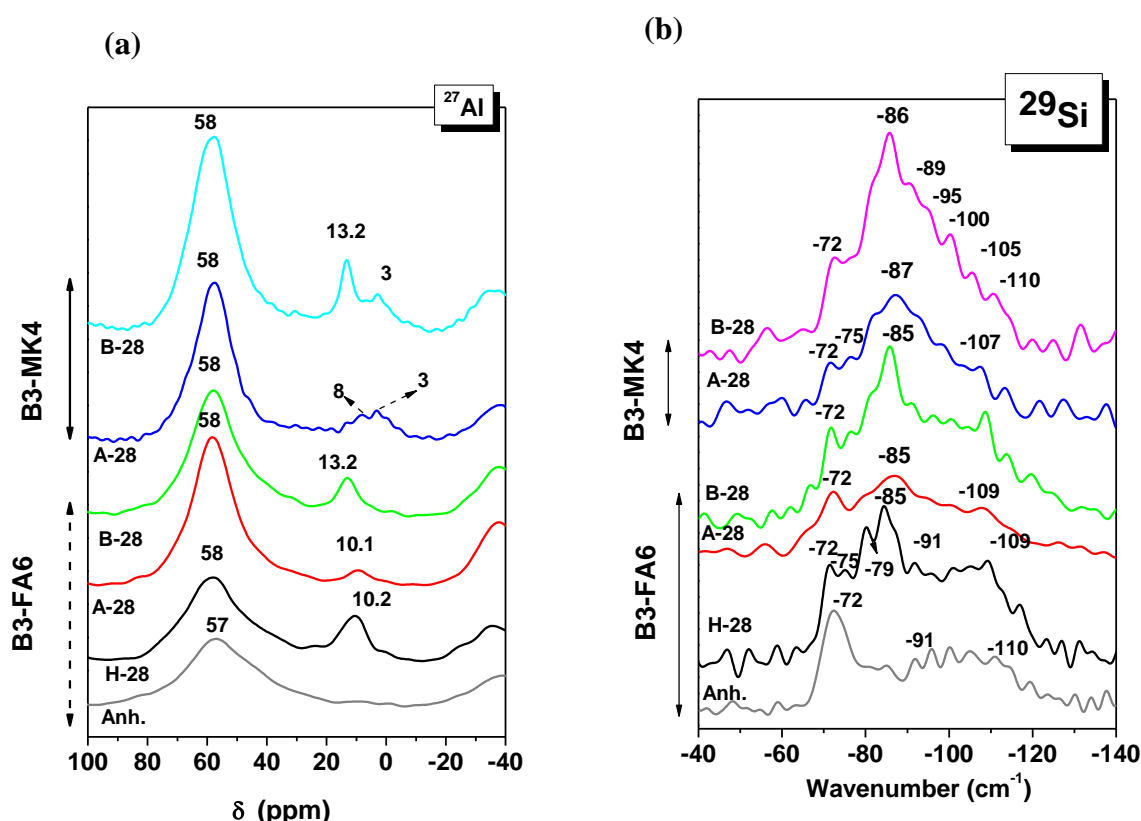


Figura 8. Espectros de MAS-NMR (a) ^{27}Al y (b) ^{29}Si de los sistemas *B3-FA6* y *B3-MK4* (Anh. Anhidro; H: Hidratado en ausencia de activador; A: Activador A; B: Activador B) a la edad de 28 días

El espectro de aluminio correspondiente a la mezcla anhidra del binder *B3-FA6* (Ver Fig. 8(a)), muestra una única señal localizada hacia +57 ppm correspondiente al aluminio tetraédrico presente tanto en la ceniza como en la escoria anhidra. La contribución de la señal de ^{27}Al del clínker es prácticamente nula por un efecto de dilución. Tras hidratar la muestra, tanto en ausencia como en presencia del activador, la señal se hace más estrecha y se desplaza hacia +58 ppm. La señal del Al_T que aparece desplazada con respecto al anhidro se asocia con el Al de la fase gel (mezcla de C-A-S-H y (N,C)-A-S-H) detectada por SEM (Ver Fig. 7(a)). Aparece también una señal localizada en torno a +10 ppm correspondiente al Aluminio octaédrico (Al_o) asociada a la formación de carboaluminatos. En el caso de emplear el activador B la señal aparece hacia +13.2 ppm, posición que coincide con la señal que da el aluminio presente en la etringita, fase identificada por DRX (ver Figura 3(a)).

Para el sistema que contiene metacaolín (*B3-MK4*) hidratado tanto en presencia del activador A como del B, se observan básicamente dos grupos de señales; un primer grupo localizado en torno a los +58 ppm, señal asociada de nuevo al Al_T (aluminio presente en el gel producto de reacción, en la mezcla de geles C-A-S-H y (N,C)-A-S-H) y un grupo de señales localizadas hacia valores de desplazamiento químico menores correspondientes con Al_o . Cuando el material se hidrata en presencia del activador A, se observan dos señales de Al_o , una localizada hacia +3/+4 ppm y la otra hacia +7/+8 ppm que de acuerdo con la literatura se asocian respectivamente con la formación de carboaluminatos (fases AFm detectadas previamente por XRD) y el Al_o de restos de metacaolín anhidro. El metacaolín anhidro normalmente presenta tres señales localizadas a +55, +30 y +3 ppm, asociadas respectivamente con aluminio tetra, penta y octaédrico, las dos primeras prácticamente desaparecen tras los procesos de hidratación (Fernández Jimenez et al. 2013).

En presencia del activador B, las señales de Al_o se localiza en dos posiciones, entorno a + 13 ppm y en torno a +3-4 ppm, señales que de nuevo se asocian respectivamente con la precipitación de etringita y restos de metacaolín sin reaccionar.

La interpretación de los espectros de ^{29}Si (Fig. 8(b)) entraña mayor dificultad, fundamentalmente debido al solapamiento de bandas por la multitud de componentes que constituyen estos sistemas, tanto material anhidro sin reaccionar como productos de hidratación. El espectro ^{29}Si correspondiente a la mezcla B3-FA6 anhidra presenta un pico intenso localizado a -72 ppm, señal que corresponden a las unidades Q^0 del clínker. Además se observa una serie de señales localizadas en el intervalo de -91 a -110 ppm que corresponden a las diferentes componentes presentes en la ceniza (fase vítrea, cuarzo, mullita...) ya discutidas anteriormente para las mezclas binarias. La señal típica de la escoria anhidra que aparece en torno a los -74 ppm y que corresponde con las unidades Q^1 se encuentra solapada con la señal que proporciona el clínker (localizada a -72 ppm) (Cong et al 1996).

Tras la hidratación los espectros experimentan modificaciones con respecto al anhidro. La muestra hidratada exclusivamente con agua presenta las señales típicas características de un gel C-S-H localizadas a -79 y -85 ppm que se asocian respectivamente a unidades Q^1 y Q^2 (Andersen et al. 2003). Además se detecta una componente a -75 ppm, correspondiente a las unidades Q^1 de la escoria sin reaccionar y un grupo de señales localizadas entre -91 y -109 ppm asignadas a la ceniza sin reaccionar. También se detecta la señal de -72 ppm correspondiente al clínker indicando que la hidratación de sus silicatos cálcicos (alita y belita) no ha sido completa.

La hidratación en presencia de activadores (A y B) modifica los espectros de ^{29}Si , especialmente el hidratado en presencia del activador B. La señal correspondiente al clínker (-72 ppm) disminuye en intensidad mientras que otras señales como la de -85 ppm y las localizadas en el intervalo de -90 a -110 ppm se intensifican, de nuevo sugiriendo la formación de un gel/geles más polimerizado formado por unidades $Q^3(nAl)$ o $Q^4(nAl)$ (hecho que está de acuerdo con el desplazamiento de la señal del Al_T en las muestras hidratadas).

Los espectros generados en las muestras que contiene metacaolín (B3-MK4) presentan ciertas diferencias con los anteriores. En ambas muestras (A-28 y B-28) se detecta la presencia de restos de clínker y escoria sin reaccionar, sin embargo la señal más intensa se localiza hacia -86/-87 ppm sugiriendo la presencia de unidades más polimerizadas $Q^3(nAl)$ o $Q^4(nAl)$ (Engelhardt et al 1987). La interpretación de las señales que aparecen en el intervalos de desplazamiento químico de -86 a -110 ppm) es muy complicada por el solapamiento de las diferentes componentes (el metacaolín presenta también una banda muy ancha y asimétrica localizada en torno a los -108 ppm (Fernández-Jimenez et al. 2013), pero de nuevo la señal de Al_T localizada a + 58 ppm sugiere la presencia de unidades $Q^4(nAl)$ asociadas con la fase gel.

Estos resultados de nuevo confirman que los activadores empleados en este trabajo están potenciando la reacción de los materiales cementantes suplementarios empleados (ceniza volante, escoria y metacaolín) para dar lugar a la formación de una mayor cantidad de geles cementante, C-A-S-H + (C,N)-A-S-H, responsable de las buenas propiedades mecánicas que presenta estos materiales.

4. CONCLUSIONES

El empleo de activadores sólidos permite desarrollar materiales cementantes con muy bajo contenido en clínker (20%)

El proceso de activación alcalina propuesto permite diseñar materiales muy versátiles tanto en el tipo de materias primas empleadas como a su proporción desarrollando materiales con buenas propiedades cementantes

El producto principal de reacción generado en los sistemas(fase gel) es altamente dependiente de la composición química de las materias de partida; para aquellos sistemas ricos en calcio (i.e mezclas B2-BFS) se generara principalmente un gel tipo C-A-S-H. Para aquellos sistemas más ricos en sílice y alúmina (i.e B2-FA, B3-FA6 y B3-MK4) el principal producto de reacción es una mezcla de geles; C-A-S-H + (N,C)-A-S-H.

El empleo de uno u otro activador no ejerce una influencia directa en el tipo de geles precipitados, sin embargo si condiciona la formación de los productos secundarios de reacción.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno Español a través del proyecto BIA 2010-17530. Los autores agradecen la concesión del contrato Postdoctoral JAE DOC 2011 cofinanciado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y el Fondo Social Europeo (FSE).

6. REFERENCIAS

- Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., Skibsted, J. (2003), *Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study*. Inorganic Chemistry Vol. 42 pp. 2280-2287.
- Arbi, K., Palomo, A., Fernández-Jimenez, A. (2013), *Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite*, Ceramic International Vol. 39 pp. 9237-9245
- Duxon, P, Fernández-Jiménez, A, Provis, J. L, Lukey, G. C, Palomo, A., Van Deventer, J. S. J. (2007), *Geopolymer technology: The current state of the art*. Journal of Materials Science Vol. 42, pp 2917-2933
- Cong, X., Kirkpatrick, R. J. (1996), *^{29}Si NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*, Advance in Cement Based Materials Vol. 3 pp. 144-156
- Engelhardt, G., Michel, D. (1987), *High resolution solid state RMN of silicates and zeolites*, Ed. Wiley and Sons, New Delhi, India
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Sanz, J., Sobrados, I. (2003), *Structure of calcium silicate hydrated formed in alkali-activated slag pastes. Influence of the type of alkaline-activator*, Journal of the American Ceramic Society Vol. 86, pp 1389-1394.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J. (2006), *The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes*, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 91, pp. 111-119.
- Fernández-Jiménez, A., Zibouche, F., Boudissa, N., García-Lodeiro, I., Abadlia, M. T., Palomo, A. (2013), *Metakaolin-Slag-Clinker Blends.” The role of Na^+ or K^+ as Alkaline activators of ternary blends*, Journal of the American Ceramic Society Vol.96 pp.1991-1998

- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Macphee, D. E. (2010a), *Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium*. Cement and Concrete Research Vol. 40, pp 27-32.
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Macphee, D. E., Palomo, A. (2010b), *Effects of calcium addition on N-A-S-H cementitious gels*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 93 pp. 1934-1940
- García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Macphee, D. E. (2011), *Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H Gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$* , Cement and Concrete Research Vol. 41 pp. 923-931
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013a), *Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends*, Cement and Concrete Research Vol. 52 pp. 112-122
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013b), *Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages*. Cement and Concrete Composites Vol. 39 pp. 82-92
- Gartner E. (2004), *Industrially interesting approaches to "low- CO_2 " cements*, Cement and Concrete Research Vol. 34 pp. 1489-1498.
- Li, G., LeBescop, P., Moranville, M. (1996), *The U phase formation in cement based systems containing high amounts of Na_2SO_4* , Cement and Concrete Research Vol. 26 pp. 23-33
- Lea, F. M. (1974), *The chemistry of cement and concrete*. 3rd edn. Edward Arnold. Glasgow, UK.
- Palomo, A., Grutzeck, M. W., Blanco, M. T. (1999), *Alkali-activated fly ashes. A cement for the future*, Cement and Concrete Research Vol. 29 pp. 1323-1329.
- Palomo, A., Alonso, S., Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz J. (2004), *Alkali activated of fly ashes. A NMR study of the reaction products*, Journal of the American Ceramic Society Vol. 87 pp. 1141-1145.
- Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Kovalchuk, G., Ordoñez, L. M., Naranjo, M. C. (2007), *OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration*. Journal of Materials Science Vol. 42 pp. 2958-2966.
- Provis, J. L., And Deventer, J. S. J. (2009), *Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications*, Woodhead Publishing Limited, ISBN 978-1-84569-449-4.
- Richardson, I. G., Groves, G. W. (1997), *The structure of calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast furnace slag blends*. Journal of Materials Science Vol. 32 pp. 4793-4802
- Shi, C., Day, R. L. (2000), *Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part II. Reaction products and mechanism*. Cement and Concrete Research Vol. 30 pp 607-613.
- Shi, C., Roy, D. M., Krivenko, P. V. (2006), *Alkali-activated Cements and Concretes*, Ed. Taylor & Francis, London, U.K.
- Taylor, H. F. W. (1997), *Cement Chemistry* (2nd Ed.), Thomas Telford, London,
- Yip, C. K., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J. (2005), *The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation*, Cement and Concrete Research Vol. 35 pp. 1683-1697