

Caracterización textural y mecánica de geles C-S-H formados en la hidratación de muestras sintéticas T1-C₃S, β-C₂S y sus mezclas

Textural and mechanical characterization of C-S-H gels from hydration of synthetic T1-C₃S, β-C₂S and their blends

S. Goñi ^{(*)(**)}, A. Guerrero ^{(*)(**)}, F. Puertas ^{(*)(**)}, M. S. Hernández ^(*), M. Palacios ^(***),
J. S. Dolado ^{(**)(****)}, W. Zhu ^(*****), T. Howind ^(*****)

Recepción/Received: 10-II-11
Aceptación/Accepted: 1-III-11
Publicado online/Online publishing: 20-VI-11

RESUMEN

La caracterización textural y mecánica de geles C-S-H formados a partir de la hidratación de muestras puras de T1-C₃S, β-C₂S y sus mezclas ha sido estudiada por medio de adsorción de nitrógeno y nanoindentación. El área superficial y la nano-porosidad de los geles formados durante la hidratación del β-C₂S y la mezcla 30-70 (T1-C₃S-β-C₂S) son mayores que los correspondientes a los geles del T1-C₃S, y la mezcla 70-30; esta diferencia disminuye con el tiempo de hidratación. Estos cambios coinciden con los resultados de nanoindentación que indican un aumento de volumen relativo de las fases C-S-H con una densidad menor en el caso del β-C₂S y la mezcla 30-70. Al aumentar el tiempo de hidratación, el volumen relativo de fases C-S-H de mayor densidad aumenta a expensas de aquellas de menor densidad. Importantes correlaciones cuantitativas se establecen entre las características texturales y la longitud de cadena media del gel C-S-H, determinada mediante RMN-MAS de ²⁹Si.

Palabras clave: C₃S, C₂S, gel C-S-H, caracterización textural y nanoindentación.

SUMMARY

The textural and mechanical characterization of C-S-H gels formed from the hydration of pure T1-C₃S, β-C₂S and their blends are studied by Nitrogen sorption and nanoindentation experiments. The surface area and nano-porosity of C-S-H gels formed from the hydration of β-C₂S and the 30-70 (T1-C₃S and β-C₂S mixture) are higher than those from hydration of T1-C₃S, and 70-30, with the difference decreasing with hydration age. Such changes are well supported by findings of nanoindentation study, which shows the greater relative volume of C-S-H phases with lower densities in the β-C₂S and the 30-70 pastes. With the increase in hydration age, the relative volume of C-S-H phases with higher densities increased at the expenses of those with lower density. Important quantitative correlations were found among these textural characteristics and the mean chain length, determined from ²⁹Si magic-angle-spinning (MAS) NMR, of the C-S-H gels.

Keywords: C₃S, C₂S, C-S-H gel, textural characterization and nanoindentation.

(*) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC) (Madrid, España).

(**) Materiales de Construcción Nanoestructurados y Ecoeficientes. Unidad Asociada LBEIN-Tecnalia/CSIC.IETcc, (Madrid, España).

(***) Institute for Building Materials, ETH Zurich (Switzerland).

(****) LBEIN-Tecnalia (Bilbao, España).

(*****) University of the West of Scotland (Paisley, UK).

Persona de contacto/Corresponding author: sgoni@ietcc.csic.es



Trabajo presentado en el 3rd CODICE workshop on Multi-scale Modelling and Experiments for Cementitious Materials.
Paper presented at 3rd CODICE workshop on Multi-scale Modelling and Experiments for Cementitious Materials.

1. INTRODUCCIÓN

El gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) es el producto más importante de la hidratación de los materiales cementicios. Con una compleja estructura nano-porosa y un área superficial (AS) muy alta, el gel C-S-H posee una gran capacidad de formar enlaces por unidad de superficie siendo, por lo tanto, el principal responsable de las propiedades mecánicas de los materiales de base cemento. Aunque el gel C-S-H no es cristalino, diferentes técnicas como Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si (RMN), DRX, Raman, FTIR, etc., han mostrado cierto ordenamiento con una estructura laminar semejante a la de la tobermorita 1,4 nm y jennita (1-5). Curiosamente, su estructura laminar y especialmente su flexible espaciado basal controla la mayoría de las propiedades físicas de las pastas de cemento, incluyendo las propiedades relacionadas con la porosidad, retracción, fluencia, permeabilidad, elasticidad, etc. (6).

La naturaleza nano-porosa del gel C-S-H ha sido explorada durante años con diferentes técnicas. De hecho, sobre la base de los resultados obtenidos de área superficial, medida con técnicas de sorción de vapor de agua y nitrógeno, diferentes modelos de estructuras de gel C-S-H han sido propuestos para los cementos tipo Portland (7-19); cementos belíticos (20) o los geles de la hidratación del $\text{T1-C}_3\text{S}$ (21). En general, todos los modelos coinciden en la existencia de diferentes estados del gel C-S-H dependiendo de su porosidad intrínseca. De hecho, actualmente se propone la existencia inicial de un gel C-S-H con un empaquetamiento de sus partículas muy débil denominado LP-C-S-H (12-17), el cual evoluciona con el paso del tiempo hacia un estado más denso o más estable, denominado LD-C-S-H, que a su vez progresa hacia una estructura todavía más densa denominada HD-C-S-H.

La naturaleza porosa de los diferentes estados mencionados del gel CSH se refleja en sus diferentes propiedades texturales y mecánicas. Por ejemplo, la nano-porosidad del HD-C-S-H parece ser invisible a los neutrones en experimentos de SANS y medidas de adsorción moléculas de N_2 (12). Mientras que la invisibilidad del HD-C-S-H a los neutrones sigue siendo desconcertante, su contribución insignificante al BET- N_2 área superficial (AS) se suele explicar en términos de su alto empaquetamiento de partículas (12, 13).

Por otra parte, varios experimentos de nanoindentación (15, 22, 23) han probado que, mecánicamente hablando, el gel C-S-H tiene diferentes estados también. De hecho, asumiendo que hay una propiedad mecánica intrínseca a los diferentes estados del gel C-S-H, estos estados mecánicos pueden ser fácilmente relacionados con los estados de diferente empaquetamiento de partículas, o de diferentes densidades, antes mencionados, LP, LD y HD.

1. INTRODUCTION

The calcium-silicate hydrate (C-S-H) gel is the most important product of hydration of cementitious materials. With a complex nano-porous structure and very high surface area (SA), C-S-H gel provides a high binding capacity per surface unit, being therefore the main responsible for mechanical properties of cement-based materials. Though C-S-H does not show long range crystalline order, different techniques like ^{29}Si NMR, XRD, Raman, FTIR etc have shown that the short range ordering of C-S-H has a lamellar structure akin to those of tobermorite 1.4 nm and jennite (1-5). Interestingly, its lamellar structure and specially its flexible basal spacing controls many physical properties of cement pastes, including porosity-related properties like shrinkage, creep, permeability, elasticity, etc. (6).

The nano-porous nature of C-S-H has been explored over the years with many techniques. In fact, based on the insight gained from water vapor and nitrogen sorption and specific SA measurements different models have been proposed for the C-S-H gel of Portland based cements (7-19). Belite cements (20) or the one resulting from the hydration of $\text{T1-C}_3\text{S}$ (21). In general, all the models agree on the existence of different states of C-S-H depending on its intrinsic porosity. In fact, current picture of C-S-H (12-17) proposes the existence of a starting loose-packed (LP) C-S-H state, which evolves with passage of time to a denser a more stable state, the Low Density (LD) C-S-H, which, on its turn, can progress to a still denser structure, the so-called High Density (HD) C-S-H gel.

The dissimilar porous nature of the aforementioned C-S-H states is reflected in their different textural and mechanical properties. For instance, the surface area of the HD states seems to be invisible to neutrons in SANS experiments and to N_2 molecules in adsorption measurements (12). While the invisibility of the HD states to neutrons is still puzzling, their negligible contribution to the N_2 SA is usually explained in terms of their high packing conformation(12, 13).

On the other hand, several nanoindentation experiments (15, 22, 23) have proved that mechanistically speaking C-S-H gel has different states also. In fact, assuming that there is an intrinsic mechanical property for the solid C-S-H phase, these mechanical states can be readily related to the aforementioned LP, LD and HD states.

La proporción relativa de los estados del C-S-H cambia con el tiempo, pero también se ve influida por otros factores como la relación agua-cemento, la temperatura de curado o la humedad relativa (16, 17). Obviamente, las propiedades texturales y mecánicas del C-S-H son, por tanto, afectadas por estos factores.

En este trabajo se estudia la influencia de la química y el contenido mineralógico de las fases anhidras a partir de las cuales se forman los geles C-S-H. Para ello se han analizado las propiedades texturales y mecánicas de los geles C-S-H procedentes de la hidratación de muestras puras de T1-C₃S, β-C₂S y sus mezclas. En recientes trabajos de algunos de nosotros (24, 25) se propone la existencia de un efecto sinérgico de las reacciones de hidratación del T1-C₃S and β-C₂S. En esencia, estos trabajos encuentran un fuerte incremento de la actividad hidráulica de la fase β-C₂S, que reduce su periodo de inducción inactivo, debido a la mera presencia de T1-C₃S. Este comportamiento sinérgico también se espera que se refleje en la estructura porosa del gel C-S-H. Aunque los mecanismos subyacentes de la sinergia no se entienden completamente, este trabajo pretende aportar evidencia sobre la existencia de este interesante tema. Con este fin, se han llevado a cabo medidas de la superficie específica y la distribución de tamaño de poro por medio de isotermas de sorción de gas nitrógeno y el método BET, mientras que las propiedades micro-mecánicas han sido evaluadas mediante experimentos de nanoindentación. La medida de la longitud media de cadena (LMC) del gel C-S-H ha sido efectuada con Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si RMN.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Técnicas de caracterización

Las medidas del área superficial (AS) se realizaron por el método BET multipunto (Modelo ASAP 2010, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA), usando gas N₂-77 K. Las AS, se calcularon a partir de los datos de isotermas de sorción usando el método BET (26), en el rango de presiones relativas de 0,003-0,3. El volumen de poro y las distribuciones de tamaño de poro se calcularon de acuerdo con el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (27), utilizando los datos de la rama de isoterma de adsorción. La ecuación de Harkins y Jura (28) se utilizó para calcular el espesor (t) de la capa adsorbida en las paredes del poro a cada P/Po [1]:

$$t = [13,99 / 0,034 - \log_{10}(P/Po)]^{1/2} \quad [1]$$

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si MAS RMN se utilizó también para controlar la hidratación

The relative proportion of the C-S-H states changes in time, but it is also influenced by other factors like the water-cement ratio, curing temperature or the relative humidity (16, 17). Obviously, the textural and mechanical properties of C-S-H are accordingly affected by these factors.

In this paper we study the influence of the chemical and mineralogical content of the anhydrous phases from which C-S-H gels are made. To this end we have analyzed the textural and mechanical properties of C-S-H gels coming from the hydration of pure T1-C₃S, β-C₂S and their blends. Recent works of some of us (24, 25) proposed the existence of a synergic effect of T1-C₃S and β-C₂S hydration reactions. In essence these works found a strong increase of the hydraulic activity of the β-C₂S due to the mere presence of T1-C₃S, reducing its inactive induction period. This synergic behavior is also expected to be reflected in the porous structure of C-S-H gel. While the underlying mechanisms of the synergy are not fully understood, this work aims to shed further evidence on the existence of this intriguing topic. To this end, measurements of the specific surface area and pore-size distributions have been carried out by the sorption isotherms of nitrogen gas and the BET method, while the micro-mechanical properties have been assessed by nanoindentation experiments. Other experimental technique like ²⁹Si NMR, has been also employed to assess the mean chain lengths (MCL) of the C-S-H gels.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Characterization Techniques

Surface-area measurements were made by the BET multipoint method (Model ASAP 2010, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA), using N₂-77 K gas. The surface areas were calculated from the sorption isotherm data, using the BET method (26), in the relative pressure range of 0.003-0.3. Pore volume and pore-size distributions were calculated according to the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method (27), using data from the adsorption isotherm branch. The Harkins and Jura (28) equation was used for calculating the thickness (t) of the adsorbed layer on the pore walls at every P/Po [1]:

²⁹Si MAS NMR was likewise used to monitor the hydration of mixtures and the mean length chain of the C-S-H gels

de las mezclas y la longitud de cadena media de los geles de C-S-H formados. Al igual que en las fases anhidras, las posiciones ocupadas por los átomos de ^{29}Si se encontraron por la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN MAS), utilizando un espectrofotómetro Bruker MSL400 (Bruker España, Madrid, España) que opera a 79,49 MHz. Tetrametilo de silano se utilizó como patrón externo para el espectro de ^{29}Si . Los espectros se analizaron utilizando el programa Winfit (Bruker España). La intensidad de los componentes, posición y ancho de la línea se determinaron con un método estándar interactivo de mínimos cuadrados. Las propiedades micro-mecánicas fueron estudiadas mediante la técnica de nanoindentación. Se utilizó un G200 Nanoindentador (Agilent Technologies) equipado con un indentador Berkovich. Basándose en una experiencia anterior (22) y un ensayo exhaustivo, se utilizaron muestras impregnadas en resina epoxi y pulidas.

2.2. Preparación de las muestras

Triclínico (T1), tri-silicato de calcio ($\text{T1-Ca}_3\text{SiO}_5$, C_3S) y silicato dicálcico ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, C_2S) fueron suministrados por Italcementi (CTG). Los detalles del procedimiento de síntesis se pueden consultar en las referencias (24, 25). Las pastas se prepararon mezclando el polvo de C_3S y $\beta\text{-C}_2\text{S}$ en diferentes proporciones en peso, con agua destilada y descarbonatada en una relación agua/sólido de 0,4. Las mezclas fueron llamadas 100-0, 70-30, 30-70 y 0-100 para las diferentes proporciones de C_3S y $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Las pastas fueron enmoldadas en prismas de $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$. Todas estas operaciones se llevaron a cabo en una atmósfera inerte de N_2 dentro de un "Atmosbag".

Las muestras fueron retiradas de los moldes a las 24 horas después del amasado, se envolvieron en papel de aluminio y se almacenaron en recipientes con agua destilada y descarbonatada en $\sim 99\%$ de humedad relativa durante diferentes períodos de tiempo. Después de cada tiempo de hidratación, una parte de las muestras se cortaron en piezas monolíticas de aproximadamente 7 mm. La caracterización del gel a una escala nanoscópica (1-100 nm) se realizó mediante el área superficial BET y análisis del volumen de poros. Las piezas monolíticas se secaron en primer lugar para eliminar el agua libre (agua evaporable), de acuerdo con la norma internacional ISO 9277 y 8213, a temperatura ambiente en desecador con gel de sílice, hasta que se registró un peso constante, y luego alrededor de 0,5 g de la muestra fue desgasificada a 50 °C (para evitar la descomposición del gel C-S-H) en vacío (hasta 5 mm Hg) y una trampa fría de nitrógeno líquido.

formed. As in the anhydrous phases, the positions occupied by the ^{29}Si atoms were found with solid nuclear magnetic resonance (MAS NMR) techniques, using a Bruker MSL400 spectrophotometer (Bruker España, Madrid, Spain) operating at 79.49 MHz. Tetramethyl silane was used as the external standard for the ^{29}Si spectra. Spectral analyses were performed using Winfit software (Bruker España). Component intensity, position and line width were determined with a standard interactive least squares method. Micro-mechanical properties were studied using the statistical or grid-mapping nanoindentation technique. A Nanoindenter G200 (Agilent Technologies) fitted with a Berkovich indenter was used. Based on previous experience (22) and an extensive trial, well polished epoxy resin impregnated specimens were used.

2.2. Sample preparation

Triclinic (T1) tri-calcium silicate, ($\text{T1-Ca}_3\text{SiO}_5$, C_3S), and di-calcium silicate ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, C_2S) were supplied by Italcementi (CTG). Details of the synthesis procedure can be consulted in references 24 and 25. Pastes were prepared by mixing, the powder of C_3S and $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in different proportions by weight, with distilled and decarbonised water using water to solid ratio of 0.4. The mixtures were called 100-0; 70-30; 30-70 and 0-100 for the different C_3S and $\beta\text{-C}_2\text{S}$ proportions. Pastes were cast in $1 \times 1 \times 6\text{-cm}^3$ moulds and consolidated by tapping. All these operations were conducted in an inert N_2 atmosphere inside an "Atmosbag".

The specimens were removed from the moulds 24 hours after casting, wrapped in aluminium foil and stored in containers with distilled and decarbonated water at $\sim 99\%$ relative humidity for different period of times. After each hydration time, a portion of the samples were then cut into approximately 7 mm monolithic pieces. Nanoscale (1–100 nm) gel characterization was performed using the BET surface area and pore volume analysis. The monolithic pieces were first dried, according to the international standard ISO 9277 and 8213, at room temperature in desiccators with silica gel, until a constant weight was recorded, to eliminate free water (evaporable water), and then about 0.5 g of sample was degasified at 50 °C (to prevent decomposition of C–S–H gel) under vacuum (up to 5 mm Hg) and a cold trap of liquid nitrogen.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. BET-N₂ Área superficial y distribución de tamaño de poros

Las isotermas de las pastas son como las de la Figura 1, correspondientes a pastas hidratadas durante 1 día y 28 días de 100-0 T1C₃S-C₂S. Según la clasificación de la IUPAC, las isotermas son de tipo IV, típicas de los materiales mesoporosos, donde se asocia el bucle de histéresis con la aparición de condensación en los poros. El bucle de histéresis es de tipo H2, típico de los sistemas de poro conectados desordenadamente con una distribución de poros de tamaño y forma, poco definida (29, 30). Como se puede observar en la Figura 1, el volumen de N₂ adsorbido aumenta con el tiempo de hidratación (comparar un día y 28 días). Este comportamiento está relacionado con la cantidad y el tipo de productos de hidratación, principalmente la formación de geles C-S-H.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. BET-N₂ Surface area and pore-size distribution

The isotherms of the pastes are like that of Figure 1, which correspond to 100-0 T1C₃S-C₂S pastes hydrated for 1 day and 28 days. According to the IUPAC classification, the isotherms are type IV, which are typical for mesoporous materials, where the hysteresis loop is associated with the occurrence of pore condensation. The hysteresis loop is type H2, which is typical of disordered connected pore systems with distribution of pore-size and shape not well defined.(29, 30) As can be seen in Figure 1, the volume of N₂ adsorbed increases with hydration time (compared 1 day and 28 days). This behavior is related to the amount and type of hydration products, mainly the C-S-H gel formation.

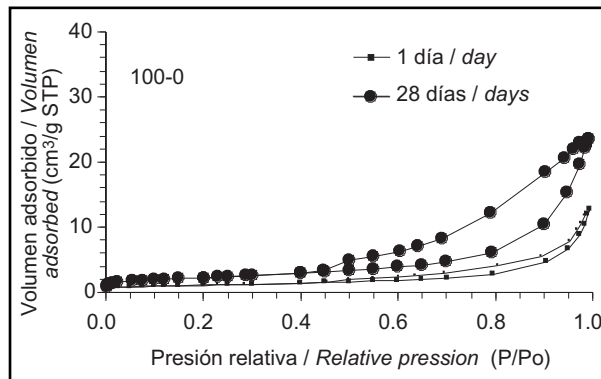


Figura 1. Isotermas de sorción de N₂ de pastas 100-0 (T1C₃S-βC₂S) a diferentes tiempos de hidratación.

Figure 1. Sorption isotherms of 100-0 pastes at different hydration times.

En la Figura 2a se presenta el porcentaje de gel C-S-H de las diferentes mezclas, en función del tiempo. Estos porcentajes han sido cuantitativamente calculados a partir de los resultados de TGA (24). Como puede verse, la sinergia, anteriormente citada, es claramente visible, ya que tanto las mezclas de 70-30 y 30-70, dan porcentajes de gel C-S-H mucho más altos que los esperados en vista de los porcentajes de las muestras puras. También hemos ajustado los valores experimentales a la ecuación de cuatro parámetros-tipo- Avrami [2] (31)

In Figure 2a we present the percentage of C-S-H gel for the different mixtures as a function of time. These percentages have been quantitatively calculated from TGA measurements (24). As can be seen, the aforementioned synergy is clearly visible, since both the 70-30 and 30-70 mixtures give percentages of C-S-H gel much higher than those presumably expected in view of the percentages of the pure samples. We have also fitted the experimental values with a four-parameter Avrami-like equation [2] (31)

$$\%C - S - H = (\%C - S - H)_{\infty} [1 - \exp(kt^n)] \quad [2]$$

donde (% C-S-H)_∞ es el valor asintótico de la cantidad de C-S-H, k es la constante de velocidad y n se relaciona con la naturaleza del proceso de crecimiento. Los valores de los ajustes se recogen en la Tabla 1. Como puede verse, la existencia de la sinergia se refleja claramente en los valores encontrados para la velocidad k, donde los valores de las mezclas de 70-30 y 30-70 son muy cercanos a

where (% C-S-H)_∞ is the asymptotic value of the amount of C-S-H, k is the rate constant and n is related to the nature of the growth process. The values of the fittings are collected in Table 1. As can be seen, the existence of the synergy is clearly reflected in the values found for the rate k, where the value of the mixtures 70-30 and 30-70 are quite close to the values of the rate of alite

los valores de la velocidad de la alita (100-0). Lo mismo sucede con los valores de n . Tanto las mezclas como la alita pura tienen valores similares entorno a $n \sim 0,5$. Estos valores podrían ser compatibles con un modelo de crecimiento de difusión en una dirección. En este sentido, cabe destacar que el valor de n para el caso de la belita ($n \sim 1$) sugiere claramente que el proceso de crecimiento de belita es cualitativamente diferente.

Los cambios, con el tiempo de hidratación, del área superficial y el porcentaje de volumen de poros en el rango de 1 a 100 nm de diámetro, se dan en las Figuras 2b y 2c, respectivamente. Como puede verse, tanto el área superficial como la porosidad aumentan con el tiempo de hidratación. Observen que los valores de la AS correspondientes a la mezcla de 70-30 se encuentran prácticamente en la línea de regresión de la mezcla 100-0, mientras que los de la porosidad se encuentran ligeramente por encima. Esto parece indicar que las características texturales de los geles C-S-H para ambas mezclas 100-0 y 70-30, son muy cercanas.

Curiosamente, la mezcla 30-70 exhibe valores de área superficial y porcentajes de volumen de poros más cercano al caso de la mezcla 0-100. Esto parece indicar que la sinergia encontrada para la cantidad de gel C-S-H, no tiene lugar cuando se analizan los aspectos texturales.

(100-0). The same happens when looking at the values of n . Both the mixtures and the pure alite case have similar values around $n \sim 0.5$. These values might be consistent with a one dimensional diffusive growth. In this sense, it is noteworthy that the value of n for the Belite case ($n \sim 1$) clearly suggests that the growth process of Belite is qualitatively different.

The changes with hydration time of the surface area and percentage of pore volume in the range from 1 to 100 nm of diameter are given in Figure 2b and Figure 2c respectively. As can be seen, both the surface area and porosity values increase with hydration time. Lets note that the surface area values corresponding to the 70-30 mixture are located practically on the regression line of the 100-0 one while those of the porosity are located lightly for above. This seems to indicate close textural characteristics of C-S-H gels for both 100-0 and 70-30 mixtures.

Interestingly, the 30-70 mixture exhibits surface areas and pore- percentage volumes closer to the pure 0-100 case. This seems to indicate that the synergy found for the amount of C-S-H gel does not apply when analyzing textural aspects. In fact, this evidences that the texture

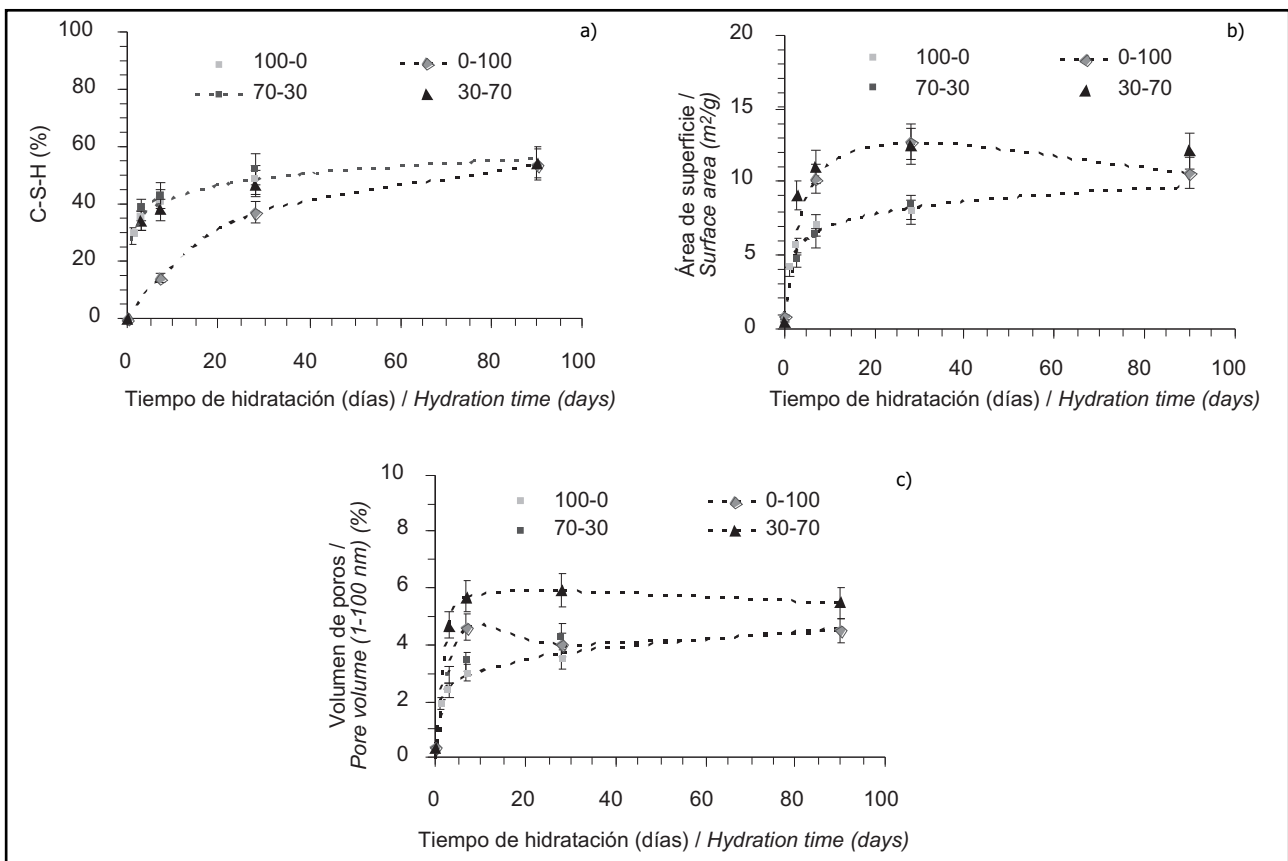


Figura 2. Cambios con el tiempo de hidratación del contenido de gel C-S-H, área superficial y volumen de poros.
 Figure 2. Changes with hydration time of the C-S-H gel content, surface area and pore volume.

Tabla 1 / Table 1
 Parámetros de la ecuación de Avrami para la formación del gel C-S-H con el tiempo de hidratación.
Parameters of Avrami equation for C-S-H evolution with hydration time.

	%CSH(∞)	k	n§	r ²
100-0	52.3	0.69	0.53	0.98
70-30	55.4	0.59	0.67	0.99
30-70	57.5	0.46	0.55	0.99
0-100	49.1	0.038	1.08	1

§ Por razones físicas, se consideraron sólo valores de n mayores de 0,5 / Only values of n bigger than 0.5 were considered for physical reasons.

De hecho, esto evidencia que la textura de los geles C-S-H procedentes de la hidratación de la alita y belita es cualitativamente diferente. Como puede verse en la Figuras 2b y 2c, cuando la proporción de C₂S aumenta en las mezclas, los valores del área superficial y de porosidad también aumentan. Este hecho es especialmente relevante en edades tempranas de hidratación, donde la cantidad de C-S-H es notablemente inferior para el caso de la proporción de 0-100. Estos valores disminuyen a edades avanzadas de la hidratación y se igualan a los de la mezcla 100-0. Este comportamiento sugiere que el tipo de geles C-S-H de las mezclas 30-70 y 0-100 son más porosos, experimentando una densificación a través del tiempo, sobre todo en este último caso.

Correlaciones cuantitativas entre el contenido de gel C-S-H y el área superficial y porosidad del gel se presentan en las Figuras 3a y 3b, respectivamente. Como puede verse, en el caso de mezcla 100-0 hay una buena correlación lineal directa, lo que indica que a medida que aumenta la cantidad de gel C-S-H, el área superficial y porosidad (poros de 1-100 nm de diámetro) aumentan: como se esperaba, los puntos correspondientes a la mezcla 70-30 se encuentran en la regresión de la 100-0. A medida que la proporción de β-C₂S aumenta, los puntos se dispersan y se encuentran a la derecha de la regresión 100-0. Este hecho indica, una vez más, que los valores del área superficial y porosidad del gel C-S-H de las mezclas 30-70 y 0-100 son más altos en comparación

of C-S-H gels coming from hydration of alite or belite are qualitatively different. In fact, as can be seen in Figure 2b and Figure 2c, when the proportion of C₂S in the mixtures increases, the surface area and porosity values also increase. This fact is especially relevant at early ages of hydration, where the amount of C-S-H is markedly lower for the 0-100 proportion. These values diminish at later ages of hydration and they spread to be equaled to those of the 100-0 mixture. This behavior suggests that the type of C-S-H gels of the 30-70 and 0-100 mixtures are more porous, undergoing a densification over time, mainly in the later case.

Quantitative correlations among the content of C-S-H gel and the surface areas and gel porosities are presented in Figures 3a and 3b respectively. As can be seen, in the case of 100-0 mixture there is a good direct linear correlation, which indicates that as C-S-H gel amount increases, the surface area and porosity (pores of 1-100 nm of diameter) increases; as expected, the points corresponding to the 70-30 mixture are located in the regression of the 100-0. As the proportion of β-C₂S increases, the points disperse and are located to the right of the 100-0 regression. This fact indicates again that the surface area and porosity values of the C-S-H gel of the 30-70 and 0-100 mixtures are higher compared with those of 100-0 and 70-30 ones, in other

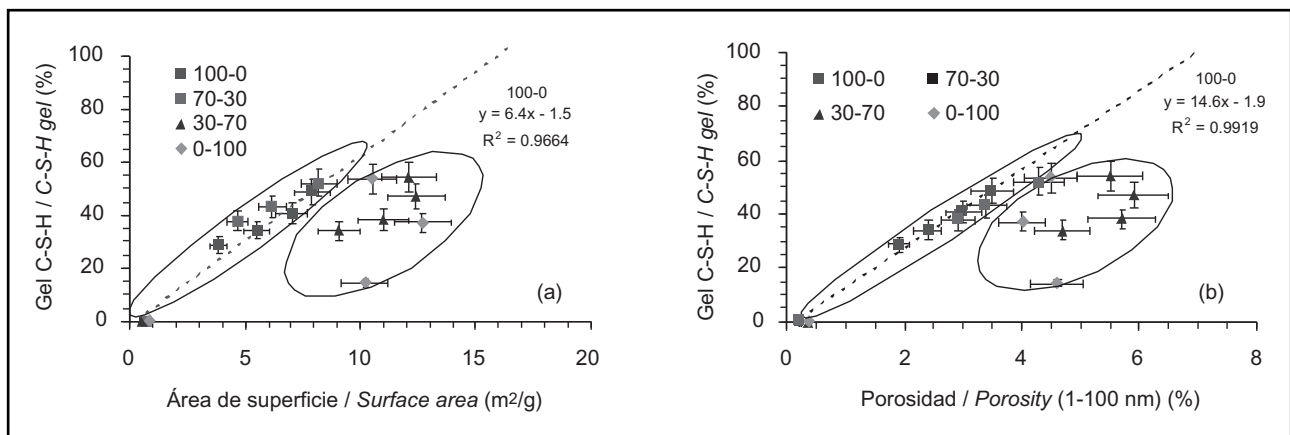


Figura 3. Correlaciones cuantitativas obtenidas entre el gel C-S-H, (a) área superficial y (b) porosidad de 1-100 nm de diámetro.
Figure 3. Quantitative correlations obtained among the C-S-H gel, (a) surface area and (b) porosity of 1-100 nm of diameter.

con los de 100-0 y 70-30, es decir, la textura de los geles C-S-H es diferente debido a la contribución del $\beta\text{C}_2\text{S}$.

La distribución de tamaño de poros, en el rango de 1 a 100 nm de diámetro (Figura 4) muestra, en todos los casos, una distribución quasi-bi-modal con dos máximos centrados a 10-25 nm y 3-5 nm. La existencia de esta población bimodal de tamaño de los poros de geles C-S-H es coincidente con los resultados de Jennings *et al.* (17) para cementos Portland ordinarios y los de Guerrero *et al.* (20) para el caso de los cementos belíticos. Según estos trabajos, las dos poblaciones de poros pueden corresponder al gel tipo LP y LD, respectivamente. En general, un aumento de la intensidad de los picos se produce con el tiempo de hidratación (Figura 4), junto con un desplazamiento de sus máximos hacia valores menores, lo que parece indicar una densificación a lo largo del tiempo de hidratación.

En el caso de las proporciones de 0-100 y 30-70, las intensidades son superiores a los de 100-0 y 70-30, lo que parece sugerir una estructura más densa de los geles C-S-H formados a partir de las mezclas 100-0 y 70-30.

words the texture of the C-S-H gels are different due to the contribution of the $\beta\text{C}_2\text{S}$.

The pore-size distribution, in the range of pores from 1 to 100 nm of diameter (Figure 4) shows, in all the cases, a quasi-bi-modal distribution with two maxima centered at 10-25 nm and 3-5 nm. The existence of this bimodal population of size of pores of C-S-H gels matches well with the findings already reported by Jennings *et al.* (17) for ordinary Portland cements and those reported by Guerrero *et al.* (20) for belite cements. According to these works the two populations of pores might correspond to the LP C-S-H and the LD C-S-H states respectively. In general, an increase of the intensity of the peaks is produced with hydration time (Figure 4), together with a shift of their maxima towards lowers values, which seems to indicate a densification along the hydration time

In the case of the 0-100 and 30-70 proportions, the intensities are higher than those of 100-0 and 70-30, which seems to suggest a denser structure of the C-S-H gels formed from the later mixtures.

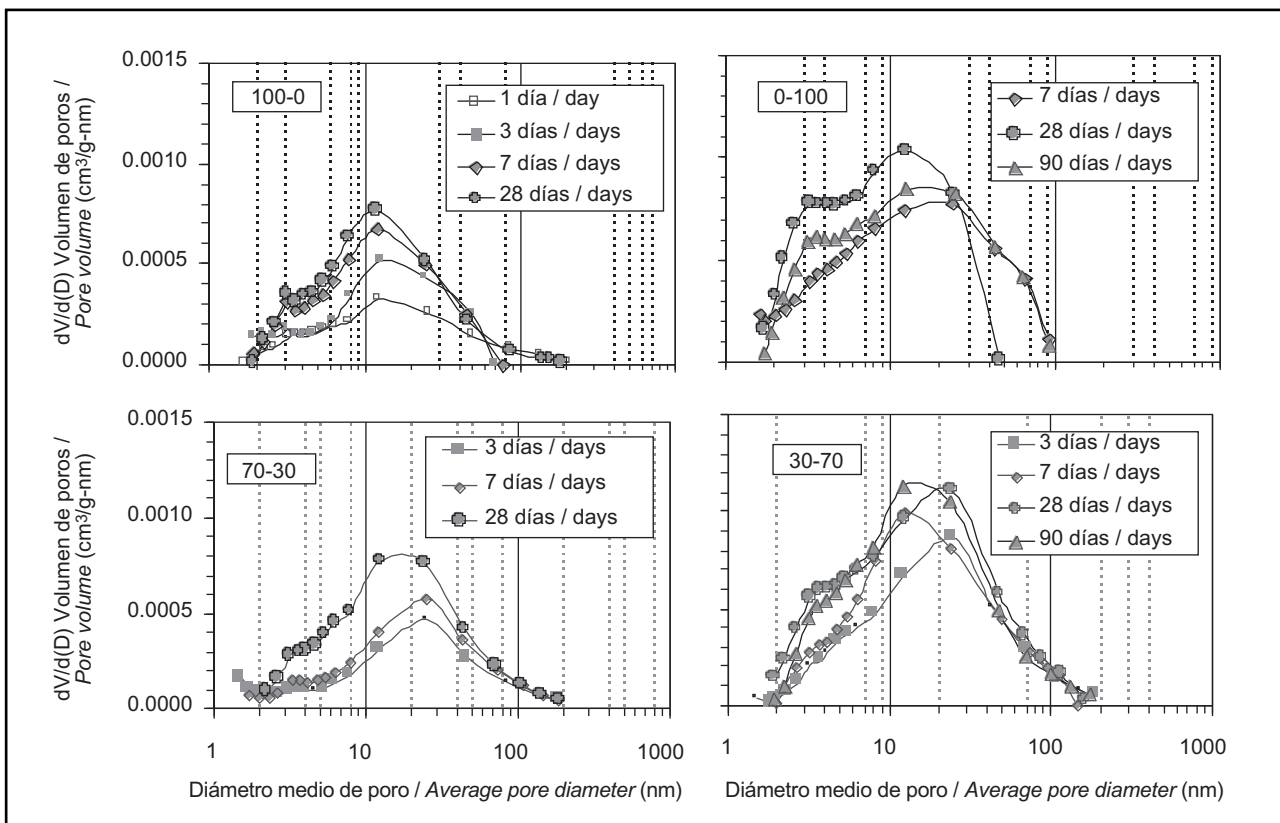


Figura 4. Evolución de las curvas de distribución de tamaño de poros con el tiempo de hidratación de las mezclas de $\text{T1C}_3\text{S}-\beta\text{C}_2\text{S}$: 100-0; 70-30; 30-70 y 0-100.

Figure 4. Evolution of pore-size distribution curves with hydration time of the $\text{T1C}_3\text{S}-\beta\text{C}_2\text{S}$ mixtures: 100-0; 70-30; 30-70 and 0-100.

3.2. ²⁹Si MAS RMN

En las Tablas 2-5 se muestran los datos de la deconvolución de espectros ²⁹Si MAS RMN de las pastas hidratadas y de las fases anhidras. Las señales que van desde -69,0 ppm a -75,0 ppm son atribuibles a tetraedros aislados tipo Q⁰ presentes en el C₃S y C₂S anhidros (32). Además, en las pastas hidratadas se detectan tres señales alrededor de -79,0; -82,0 y -85,0 ppm debidas a unidades de Si del gel, tipo Q¹, Q² y Q^{2B}, respectivamente (33). Se observa un aumento del porcentaje de dichas unidades con el tiempo de hidratación, lo que confirma el aumento del porcentaje de gel C-S-H% descrito anteriormente en la Figura 2.

La longitud de cadena media (LCM) del gel C-S-H se calculó de acuerdo a la ecuación matemática [3] (34).

$$LCM = [(2(Q^1 + Q^2(OAI) + Q^{2B}(OAI)) / Q^1] \quad [3]$$

Como puede verse, los valores de LCM del gel aumentan con el tiempo de hidratación. Como la cantidad de C-S-H y el grado de polimerización del gel C-S-H, generalmente medido a través de la longitud de cadena media (LCM), aumentan a lo largo del proceso de hidratación, parece obvio que debe haber una relación lineal entre ellos. En la Figura 5a se evidencia que esta correlación existe realmente. Aunque no se muestra, la misma correlación se puede establecer entre la LCM y el área superficial y porosidad del gel.

3.2 ²⁹Si MAS NMR

Tables 2-5 show the deconvolution data of the ²⁹Si MAS NMR spectra of the anhydrous and hydrated pastes. Signals ranging from -69.0 ppm to -75.0 ppm are attributable to isolated Q⁰ tetrahedron present in anhydrous C₃S and C₂S (32). Additionally, in the hydrated pastes the three signals are detected at around -79.0, -82.0 and -85.0 ppm and they were attributed, to Q¹, Q^{2B} and Q² Si units in the C-S-H gel, respectively (33). An increase of the percentage of the units associated to the C-S-H gel with the curing time is observed, confirming the increase of the % C-S-H gel previously described in Figure 2.

The mean chain length (MCL) of the C-S-H gel was calculated according to the mathematical equation [3] (34).

As can be seen, the MCL values of the C-S-H gels increase with hydration time. As the amount of C-S-H and the degree of polymerization of C-S-H gel, usually measured through the mean chain length (MCL), increase along the hydration process, it seems obvious that there must be linear relation between them. Figure 5a shows that this correlation actually exists. Though not shown, the same correlation can be established between the MCLs and the surface area and the gel porosity.

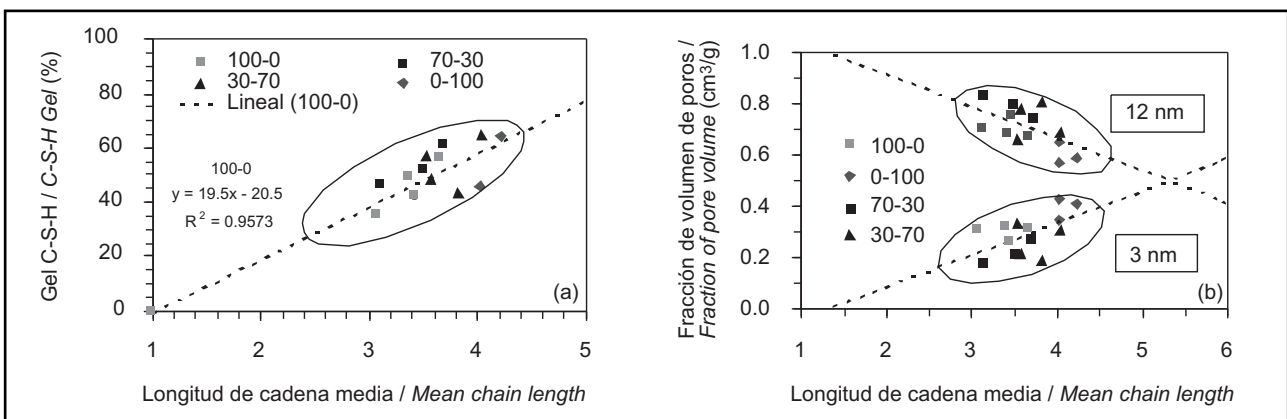


Figura 5. Correlaciones cuantitativas obtenidas entre la longitud de cadena media, área superficial, fracción de volumen de poros de 3 nm y 12 nm de diámetro y cantidad de gel C-S-H.

Figure 5. Quantitative correlations obtained among the mean chain length, surface area, fraction of volume of pores of 3 nm and 12 nm of diameter and amount of C-S-H gel..

Uno podría especular que el proceso de densificación del gel, antes discutido, también está relacionado con la longitud de cadena media (LCM) de los geles C-S-H. En la Figura 5b se representan los valores de LCM frente a la fracción de poros de ≈ 3 nm y ≈ 12 nm de diámetro (calculada a partir de las intensidades de la Figura 4). Como puede verse, una correlación directa se obtiene

One might speculate that the above discussed densification process is likewise related to the mean chain length (MCL) of the C-S-H gels. In Figure 5b the MCL values are displayed vs the fraction of pores of ≈ 3 nm and ≈ 12 nm of diameter (calculated from the intensities of Figure 4). As can be seen, a direct correlation is obtained for the 3 nm family while an

para la familia de poros de 3 nm, mientras que una relación inversa se encuentra en el caso de los poros de 12 nm de diámetro. En vista de esto parece claro que, debido al proceso de polimerización del gel C-S-H, una reorganización de la porosidad se produce que transforma el gel de poros grandes (12 nm) en los más pequeños (3 nm). Es interesante observar el comportamiento del gel C-S-H de la mezcla de 0-100, que tiene valores más altos LCM y de empaquetamiento de partículas.

inverse relationship is found in the case of the 12 nm pores. In view of this it seems clear that due to the polymerization process of C-S-H gel, a reorganization of the porosity is produced that transforms the large gel pores (12 nm) into the smallest ones (3 nm). It is interesting to note the behavior of the C-S-H gel of the 0-100 mixture, which has the higher MCL values and the higher packing of particles.

Tabla 2 / Table 2
Resultados de ^{29}Si MAS RMN de las fases anhidra e hidratada de T1-C₃S. Deconvolución y longitud de cadena media.
 ^{29}Si MAS NMR results for anhydrous and hydrated T1-C₃S. Deconvolution and mean chain length data.

Tiempo / Time (Días / Days)		Q ^o						Q ¹	Q ^{2B}	Q ²	LCM / MCL
0	ppm	69.2	-71.9	-72.9	-73.7	-74.1	-74.7				
	I (%)	22.3	8.9	9.8	29.4	16.9	12.7				
1	ppm	-69.4	-72.2	-73.2	-73.9	-74.3	-75.0	-79.5	82.3	85.5	
	I (%)	8.8	5.7	5.5	11.8	7.7	5.6	35.8	6.6	12.5	3.07
3	ppm	-69.3	-72.0	-73.0	-73.8	-74.2	-74.8	-79.2	82.3	85.3	
	I (%)	7.6	4.2	4.4	9.3	5.3	4.5	37.7	9.1	17.9	3.43
7	ppm	-69.3	-72.0	-73.0	-73.8	-74.2	-74.8	-79.2	82.0	85.3	
	I (%)	6.0	3.6	3.9	8.1	4.7	3.8	41.3	9.9	18.7	3.39
28	ppm	-69.2	-71.9	-72.9	-73.7	-74.1	-74.7	-79.0	81.7	85.3	
	I (%)	3.8	2.0	2.5	4.8	2.8	2.5	44.8	12.3	24.5	3.64

I: Integral (%); LCM: longitud de cadena media / MCL: mean chain length.

Tabla 3 / Table 3
Resultados de ^{29}Si MAS RMN de las fases anhidra e hidratada de β -C₂S. Deconvolución y longitud de cadena media.
 ^{29}Si MAS NMR results for anhydrous and hydrated β -C₂S. Deconvolution and mean chain length data.

Tiempo / Time (Días / Days)		Q ^o	Q ¹	Q ^{2B}	Q ²	LCM / MCL
0	ppm	-71.6				
	I (%)	100				
7	ppm	71.8	-79.8	-82.8	85.6	
	I (%)	28.2	35.7	12.4	23.7	4.02
28	ppm	71.7	-79.4	-82.3	85.7	
	I (%)	9.6	44.9	11.9	33.6	4.03
90	ppm	71.8	-79.3	-82.3	85.8	
	I (%)	9.1	43.1	12.5	35.3	4.22

I: Integral (%); LCM: longitud de cadena media / MCL: mean chain length.

Tabla 4 / Table 4
Resultados de ^{29}Si MAS RMN de las fases anhidra e hidratada de la mezcla 70-30 C₃S- β -C₂S. Deconvolución y longitud de cadena media.
 ^{29}Si MAS NMR results for anhydrous and hydrated 70-30 C₃S- β -C₂S mixtures. Deconvolution and mean chain length data.

Tiempo / Time (Días / Days)		Q ^o									Q ¹	Q ^{2B}	Q ²	LCM / MCL
0	ppm	69.2	-69.3	-71.7	-72.0	73.0	-73.7	-74.0	74.2	-74.8				
	I (%)	8.4	11.8	10.2	10.1	9.5	18.8	11.5	9.8	9.8				
3	ppm	-69.6	-71.9	-72.3	73.3	-74.0	-74.3	74.5	-75.1	-79.6	-82.2	85.5	3.13	
	I (%)	6.6	7.7	4.5	3.5	7.8	2.8	4.8	3.7	37.5	7.45	13.7		
7	ppm	-69.8	-72.2	-72.5	73.5	-74.3	74.7	-75.3	-79.8	-82.7	85.7	3.52		
	I (%)	6.6	7.7	4.5	3.5	2.8	4.8	3.7	38.9	9.8	19.8			
28	ppm	-69.5	-72.1		73.2	-74.1	74.4		-79.2	-82.0	85.3	3.69		
	I (%)	3.0	6.4		2.3	4.4	2.3		44.7	13.1	24.7			

I: Integral (%); LCM: longitud de cadena media / MCL: mean chain length.

Tabla 5 / Table 5

Resultados de ²⁹Si MAS RMN de las fases anhidra e hidratada de la mezcla 30-70 C₃S-β-C₂S. Deconvolución y longitud de cadena media.
²⁹Si MAS NMR results for anhydrous and hydrated 30-70 C₃S-β-C₂S mixtures. Deconvolution and mean chain length data.

Tiempo / Time (Días / Days)		Q ^o									Q ¹	Q ^{2B}	Q ²	LCM / MCL
		ppm												
0	ppm	-69.2	-69.3	-71.7	-72.0	-73.0	-73.7	-74.0	-74.2	-74.8				
	I (%)	8.4%	11.8	34.1	7.7	7.8	14.3	7.9	6.8	7.8				
3	ppm		-69.7	-72.1					-74.3	-74.7	-80.4	-82.7	-85.8	
	I (%)		2.4	27.3					3.8	2.9	33.3	9.3	21.0	3.81
7	ppm		-69.8	-72.2					-74.2	-74.5	-79.9	-82.7	-85.8	
	I (%)		2.4	23.9					2.3	2.2	38.8	10.1	20.3	3.57
28	ppm		-72.1								-79.7	-82.9	-85.9	
	I (%)		16.0								47.6	11.9	24.5	3.53
90	ppm			-72.2							-80.0	-82.5	-85.9	
	I (%)			9.7							44.8	8.8	36.7	4.03

I: Integral; LCM: longitud de cadena media / MCL: mean chain length.

3.3. Estudio de nanoindentación

El ensayo de nanoindentación se basó en la medida de un total de 320 puntos de la malla con un espaciado de 20 micras para cada muestra, como se ve en la Figura 6. La selección de la red de las medidas se hizo para cubrir un área amplia y representativa y, al mismo tiempo obtener los detalles suficientemente bien. En cada punto del ensayo se llevaron a cabo dos ciclos progresivos de carga-descarga con una carga máxima de 1 mN. El módulo E y valores de dureza en el punto ensayado se calcularon utilizando el 2º ciclo de descarga, con una profundidad de penetración máxima de cerca de 200-250 nm. El análisis estadístico de los resultados de las medidas de las 320 indentaciones obtenidas se llevó a cabo para extraer las propiedades micromecánicas de cada fase individual utilizando la técnica de deconvolución, presentada con anterioridad (22, 35, 36). En la Figura 7 se presenta un ejemplo de la técnica utilizada.

3.3. Nanoindentation study

The nanoindentation test in this study was based on testing a total of 320 grid points with an indent spacing of 20 μm for each specimen, as shown in Figure 6. The selection of such a test grid is to cover a large and representative area and at the same time provide sufficiently fine details. At each testing point, a progressive two-step load-unload cycles with a maximum load 1 mN were carried out. The E modulus and hardness values at the test point were calculated using the 2nd unloading cycle, with a maximum indentation depth about 200 – 250 nm. Statistical analysis of all the test results from the 320 indents obtained was undertaken to extract the micromechanical properties of each individual phases in the tested area using the deconvolution technique presented previously (22, 35, 36). Figure 7 presents an illustration of the technique used.

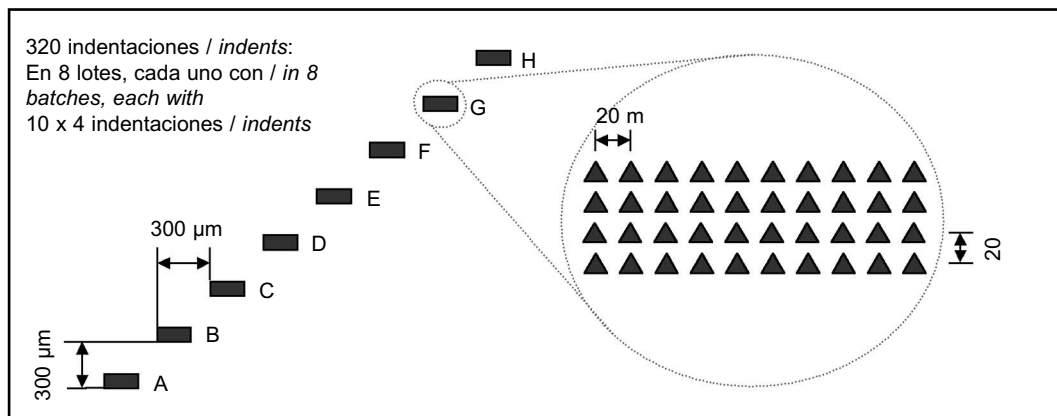


Figura 6. Disposiciones de los puntos tomados en la red para realizar las medidas de nanoindentación.
 Figure 6. Test points arrangement for the grid nanoindentation testing.

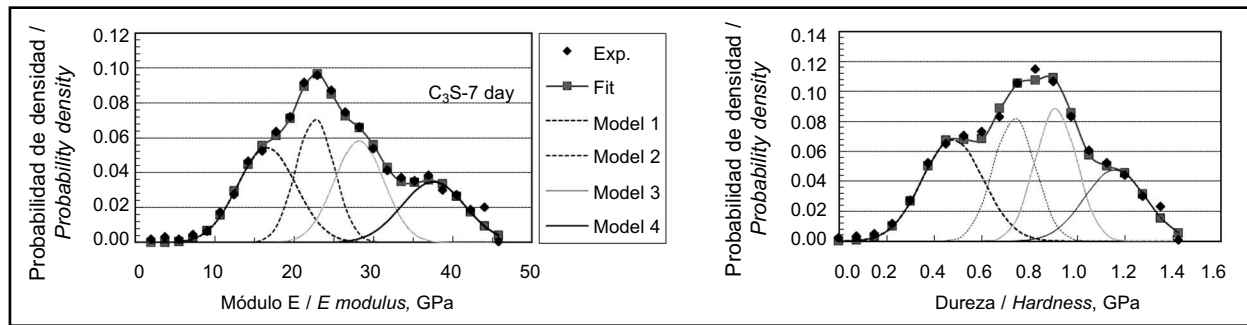


Figura 7. Distribución estadística de los resultados de nanoindentación y posibles ajustes con curvas multi-modales de distribución Gaussiana de las propiedades mecánicas medidas en las fases hidratadas. Modelo con 4 modos 1, 2, 3 y 4 que representan a las fases LP C-S-H, LD C-S-H, HD C-S-H y CH, respectivamente.

Figure 7. Statistical distribution of the test results and the possible model fits with multi-modal Gaussian distribution curves within the range of mechanical properties for the hydration phases. Model fits 1, 2, 3 and 4 representing the LP C-S-H, LD C-S-H, HD C-S-H and CH phases respectively.

En la Tabla 6 se presenta un resumen de los resultados de las propiedades mecánicas de las fases individuales de las pastas ensayadas de 100-0, 70-30, 30-70 y 0-100, a diferentes edades. Las proporciones de volumen relativo de las fases individuales de estas pastas, extraídas también del análisis estadístico, se presentan en la Figura 8. El valor de las propiedades mecánicas de cada fase hidratada de la Tabla 6 está en buen acuerdo con los valores recogidos en la bibliografía para la pasta de cemento (22, 23, 35, 36). Esto sugiere que las fases C-S-H y CH formadas en la hidratación del C₃S y C₂S son esencialmente las mismas que las que se forman en la pasta de cemento Portland. Los resultados de la Figura 8 parecen indicar que el HD-C-S-H y LD-C-S-H son fases dominantes en la pasta 100-0, mientras que en la pasta 0-100, dominan los geles tipo LP- C-S-H y LD-C-S-H. Por otra parte, se ha encontrado que cuando el tiempo de hidratación aumenta, la proporción del volumen de las diferentes fases de C-S-H se desplaza desde la LP hacia la LD (para pastas de 0-100 y 30-70) y de LD a HD-CSH (en el caso de la pasta 100-0). Estos resultados apoyan claramente el proceso de densificación de las fases C-S-H con el envejecimiento, discutidas anteriormente.

Table 6 presents a summary of results of the mechanical properties of individual phases for the tested 100-0, 70-30, 30-70 and 0-100 pastes at different ages. The relative volume proportions of the individual phases for these pastes, extracted also from the statistical analysis, are presented in Figure 8. The mechanical property values for the individual hydrate phases in Table 6 are in good agreement with the values reported for those phases in cement paste specimens (22, 23, 35, 36). This suggests that the C-S-H and CH phases formed in hydrated C₃S and C₂S are essentially the same as those formed in Portland cement paste. Results in Figure 8 appear to indicate that the HD C-S-H and LD C-S-H were dominant phases in the 100-0 paste whereas in the 0-100 paste LP C-S-H and LD C-S-H dominated. Furthermore, the volume proportions of the different C-S-H phases were found to shift from the loose-packed to LD (for 0-100 and 30-70 pastes) and from LD to HD-C-S-H (for 100-0 paste) when the age of hydration increased. These findings clearly support the densification process of the C-S-H phases with ageing, discussed earlier.

Tabla 6 / Table 6
Resumen de los resultados estadísticos de los ensayos de nanoindentación.
Summary of the statistical nanoindentation test results.

Propiedades de las fases hidratadas / Properties of hydrated phases	Muestras / Specimens	100-0		0-100		70-30	30-70	
	Edad / Age	7d	28d	28d	90d	28d	28d	90d
LP-CSH	Módulo / Modulus, GPa	17 ± 4	17 ± 3	14 ± 4	14 ± 3	18 ± 3	15 ± 3	11 ± 3
	Dureza / Hardness, GPa	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.2
LD-CSH	Módulo / Modulus, GPa	23 ± 2	23 ± 3	22 ± 4	20 ± 3	25 ± 3	22 ± 4	21 ± 3
	Dureza / Hardness, GPa	0.73 ± 0.09	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.90 ± 0.09	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1
HD-CSH	Módulo / Modulus, GPa	28 ± 3	30 ± 4	30 ± 5	27 ± 4	32 ± 4	30 ± 4	30 ± 3
	Dureza / Hardness, GPa	0.91 ± 0.09	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.92 ± 0.08
CH	Módulo / Modulus, GPa	38 ± 3	40 ± 4	37 ± 2	39 ± 2	42 ± 4	37 ± 2	36 ± 4
	Dureza / Hardness, GPa	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.8 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.6 ± 0.3	1.3 ± 0.1	1.2 ± 0.1

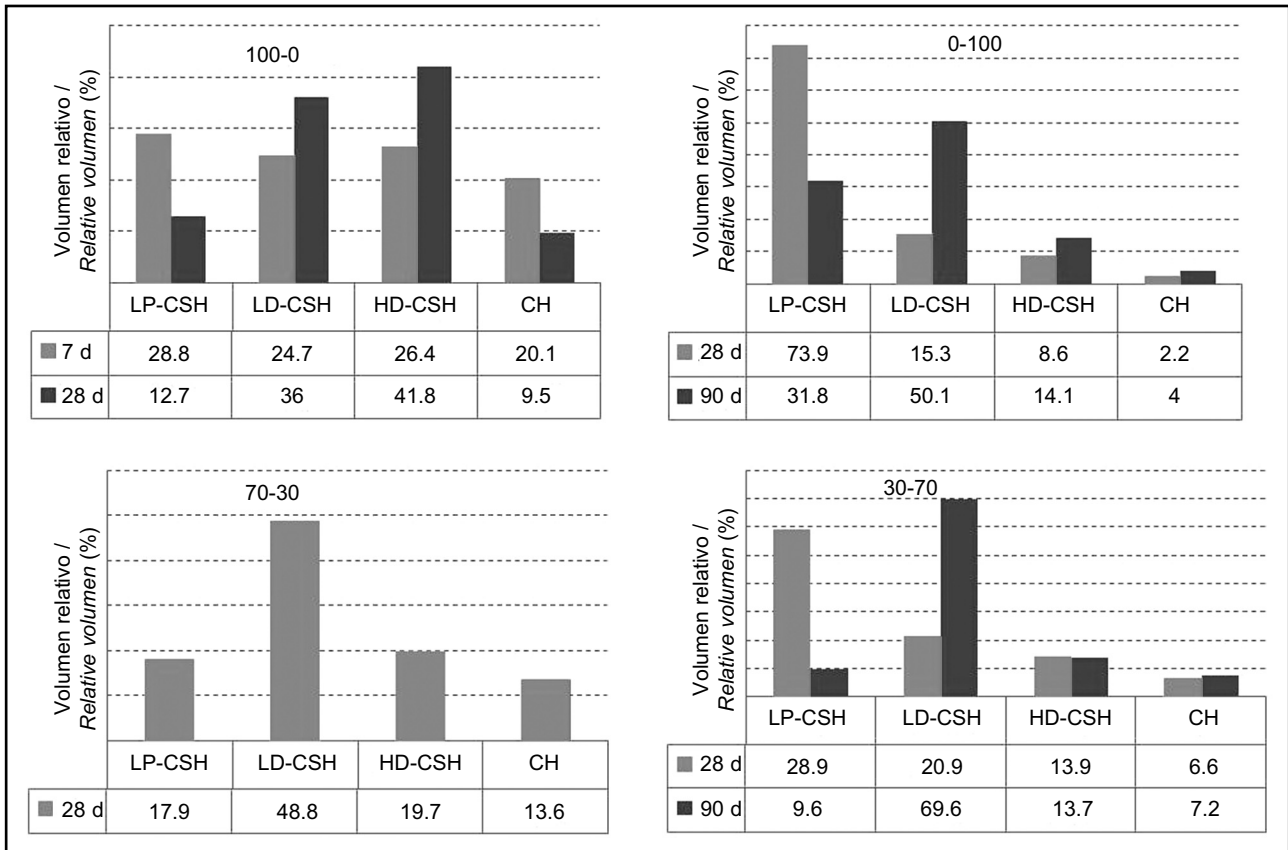


Figura 8. Proporciones de volumen relativo de las fases hidratadas obtenidas a partir de la técnica estadística de nanoindentación.
 Figure 8. Relative volume proportions of the individual hydrate phases, obtained from the statistical nanoindentation technique.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, la textura y las propiedades mecánicas de los geles C-S-H obtenidos a partir de la hidratación de muestras sintéticas T1-C₃S, β-C₂S y sus mezclas han sido presentados. Se ha encontrado que hay una sinergia evidente en la velocidad de formación del gel C-S-H. Sin embargo, nuestros resultados, inesperadamente, revelan que esta sinergia no tiene lugar en las características texturales del gel C-S-H. En efecto, factores como la textura de la superficie o la nano-porosidad se rigen por el peso relativo de la T1-C₃S y el contenido de β-C₂S. De hecho, se puede concluir que el proceso de crecimiento de los geles C-S-H de las mezclas C₃S es cualitativamente diferente a la de sus homólogos de β-C₂S. Mientras que los primeros producen estructuras densas de C-S-H, los segundos producen geles C-S-H porosos con una estructura abierta. Esto se constata por los datos de nanoindentación en los que se evidencia que los sistemas LP- y LD -C-S-H dominan en las muestras de β-C₂S (0-100, 30-70), mientras que los de LD y HD dominan en las mezclas C₃S (100-0 70-30). Por último, nuestros resultados también apuntan que, cuando el tiempo de hidratación aumenta, se produce un proceso de densificación por el que las muestras se desplazan de la LP a la

4. CONCLUSIONS

In this work, the texture and mechanical properties of C-S-H gels obtained from hydration of synthetic T1-C₃S, β-C₂S and their blends have been reported. We find that there is an evident synergy in the rate of formation of C-S-H gel. However, our measurements unexpectedly reveal that this synergy does not apply when analyzing the texture of the C-S-H gel. Indeed, textural factors like the surface area or the nano-porosity are governed by the relative weight of T1-C₃S and β-C₂S content. In fact, in view of our measurements we can conclude that the growth process of C-S-H gels of the C₃S mixtures is qualitatively different to this of their β-C₂S counterparts. While the formers produce dense C-S-H structures, the latest yield porous C-S-H gels with an open structure. This can be evidenced from our nanoindentation measurements from which it is clear that the LP and LD C-S-H gels dominate in β-C₂S samples (0-100,30-70) while the LD and HD ones do in the C₃S mixtures (100-0 70-30). Finally, our results also point to the existence of a densification process which make samples shift from the LP to LD (for 0-100 and 30-70 pastes) and from LD to HD-C-S-H (for 100-0 paste) when the age of hydration increased. This densification has in time which seems to

LD (para las pastas 0-100 y 30-70) y de la LD a la HD-C-S-H (en el caso de la pasta 100-0). Esta densificación parece estar relacionada con la polimerización de las cadenas de silicato.

be correlated with the polymerization of the silicate chains.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de la UE a través del proyecto NMP3-SL-2008-214030. La Dra. Palacios trabajó bajo un contrato postdoctoral concedido por el CSIC. Los autores desean agradecer a la Dra. Sobrados por los análisis de RMN y al grupo Italcementi por los materiales suministrados.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support by the EU-contract NMP3-SL-2008-214030. M. Palacios worked under a postdoctoral contract awarded by the Spanish National Research Council. The authors wish to thank Dr I. Sobrados for collecting the NMR spectra and to Italcementi group for the materials supplied.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Taylor, H. F.: "Proposed structure for calcium silicate hydrate gel", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [6] (1986), pp. 464-467. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x
- (2) Richardson, I. G.; Groves, G. W.: "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes", *Cem. Conc. Res.*, 22 (1992), pp. 1001-1010. doi:10.1016/0008-8846(92)90030-Y
- (3) Cong, X.; Kirkpatrick, R. J.: "29Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate", *Adv. Cem. Based Mater.*, 3 (1996), pp. 144-146. doi:10.1016/S1065-7355(96)90046-2
- (4) Nonat, A.; Lecoq, X.: "The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C3S hydration under controlled conditions"; pp. 197-207 in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*. Edited by P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni and P. Sozzani. Springer, Berlin, 1998.
- (5) Chen, J. J.; Thomas, J. T.; Taylor, H. F.; Jennings, H. M.: "Solubility and structure of calcium silicate hydrate", *Cem. Conc. Res.*, 34 (2004), pp. 1499-1519. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.034
- (6) Aligizaki, K. K.: "Pore structure of cement-based materials" (Taylor & Francis, Oxon, 2006).
- (7) Powers, T. C.; Brownyard, T. L.: "Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste", *J. Amer. Concr. Inst.*, 18 (2) (1946), pp. 101-132 and 8 (5) (1948), pp. 549-602.
- (8) Powers, T. C.: "The Physical Structure and Engineering Properties of Concrete", *Portland Cement Association R&D Bull.*, 90, Chicago (1958).
- (9) Brunauer, S.: "Tobermorite gel-The heart of concrete" *Am. Scientist*, 50 (1)(1962), pp. 211-229.
- (10) Feldman, R. F.; Sereda, P. J.: "A Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deduced from Sorption Length Change and Mechanical Properties", *Mater. Struct.*, 1(6) (1968), pp. 509-520.
- (11) Feldman, R. F.; Sereda, P. J.: "A New Model for Hydrated Portland Cement and its Practical Implications", *Eng. J. Can.*, 53(8/9) (1970), pp. 53-59.
- (12) Jennings, H. M.: "A Model for the Microstructure of Calcium Silicate Hydrate in Cement Paste", *Cem. Concr. Res.*, 30 (2000), pp. 101-116. doi:10.1016/S0008-8846(99)00209-4
- (13) Tennis, P. D.; Jennings, H. M.: "A Model for Two Types of C-S-H in the Microstructure of Portland Cement Pastes", *Cem. Concr. Res.*, 30 (2000), pp. 855-863. doi:10.1016/S0008-8846(00)00257-X
- (14) Garci Juenger, M. C.; Jennings, H. M.: "The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste", *Cem. Concr. Res.*, 31 (2001), pp. 883-892. doi:10.1016/S0008-8846(01)00493-8
- (15) Constantinides, G.; Ulm, F.-J.: "The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement based materials: results from nanoindentation and micromechanical modelling", *Cem. Concr. Res.*, 34 (2004), pp. 67-80. doi:10.1016/S0008-8846(03)00230-8
- (16) Jennings, H. M.; Thomas, J. J.; Gevrenov, J. S.; Constantinides, G.; Ulm, J.: "Nanostructure of C-S-H gel in cement paste as a function of curing conditions and relative humidity, in Creep, Shrinkage and Durability of Concrete and Concrete Structures", *Proceedings of CONCREEP-7* (Hermes Science, London, 2005), pp. 19-37.
- (17) Jennings, H. M.; Thomas, J. J.; Gevrenov, J. S.; Constantinides, G.; Ulm, F.-J.: "Relating the nanostructure of concrete to engineering properties, in Proceedings of the 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction", ed. A. Porro, Y. de Miguel and P. J. M. Bartos (RILEM, Bilbao 2005).
- (18) Thomas, J. J.; Jennings, H. M.: "A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste", *Cem. Concr. Res.*, 36 (2006), pp. 30-38. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.022

- (19) Jennings, H. M.; Thomas, J. J.; Gevrenov, J. S.; Constantinides, G.; Ulm, F.-J.: "A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste", *Cem. Concr. Res.*, 37(3)(2007), pp. 329-336. doi:10.1016/j.cemconres.2006.03.021
- (20) Guerrero, A.; Goñi, S.; Dolado, J. S.: "Modifications of the C-S-H gel by alkaline hydrothermal activation", *ACI Materials Journal*, abril, (2009), pp. 138-143.
- (21) Costoya, Fernández, M. M.: "Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate". Ph.D. Thesis Work no 4102, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2008.
- (22) Zhu, W.; Fontyeyn, M. T. J.; Hughes, J.; Pearce, C.: "Nanoindentation study of resin impregnated sandstone and early-age cement paste specimens", *Proceedings of NICOM3*, pp 403-408, 2009.
- (23) Constantinides, G.; Ulm, F. J., The nanogranular nature of C-S-H. *J. Mechanics and Physics of Solids*, 55 (2007), pp. 64-90. doi:10.1016/j.jmps.2006.06.003
- (24) Goñi, S.; Puertas, F.; Hernández, M. S.; Palacios, M.; Guerrero, A.; Dolado, J. S.; Zanga, B.; Baroni, F.: "Quantitative study of hydration of C3S and C2S by thermal analysis. Evolution and composition of C-S-H gels formed", *J Therm Anal Calorim.*, 102 (2010), pp. 965-973. doi:10.1007/s10973-010-0816-7
- (25) Hernández, M. S.; Goñi, S.; Puertas, F.; Guerrero, A.; Palacios, M.; Dolado, J. S.: "Synergy of T1-C3S and β-C2S hydration reactions", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2010 (on line). doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04214.x.
- (26) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.: "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940), pp. 723.
- (27) Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.: "The determination of pore volume and area distributions in porous substances", *J. Amer. Chem. Soc.*, 73(1951), pp. 373-381. doi:10.1021/ja01145a126
- (28) Harkins, W. D.; Jura, G.: "Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid", *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944), pp. 1366-1373. doi:10.1021/ja01236a048
- (29) Rarick, R. L.; Bhatti, J. I.; Jennings, H. M., in: J. Skalny and S. Mindess (eds.), *Materials Science of Concrete IV, Surface area measurements using gas sorption: Application to cement paste*. The American Ceramic Society, 1995, pp 1-39.
- (30) Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Eds. S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas and Matthias Thommes. Kluwer Academic Publishers (2004).
- (31) Livingston, R. A.: "Fractal nucleation and growth model for the hydration of tricalcium silicate", *Cem. Concr. Res.*, 36 (2000), pp.1853-1860. doi:10.1016/S0008-8846(00)00457-9
- (32) Skibsted, J.; Hjorth, J.; Jakobsen, H.: "Correlation between ²⁹Si NMR chemical shifts and mean Si—O bond lengths for calcium silicates", *J. Chem. Phys. Lett.*, 172 (3-4) (1990), pp. 279-283. doi:10.1016/0009-2614(90)85403-Y
- (33) Kirkpatrick, R. J.; Cong, X.: "An introduction to ²⁷Al and ²⁹Si NMR spectroscopy of cements and concretes"; pp. 55-76 in *Application of NMR spectroscopy to cement science*, Edited by. P.Colombet and A. Grimmer. Gordon and Breach science Publishers, Switzerland 1994.
- (34) García-Lodeiro, I.: "Compatibilidad de geles cementantes C-S-H y N-A-S-H. Estudios en muestras reales y en polvos sintéticos", *Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma de Madrid, 2008.
- (35) Ulm, F.-J.; Vandamme, M.; Bobko, C.; Ortega, J. A.: "Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites: concrete, bones and shale", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(9) (2007), pp. 2677-2692. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02012.x
- (36) Zhu, W.; Hughes, J. J.; Bicanic, N.; Pearce, C.: "Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks", *Mater. Charact.*, 58(11-12) (2007), pp.1189-1198. doi:10.1016/j.matchar.2007.05.018

* * *