



Estudio de la hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolín: efecto del empleo de dos aditivos superplastificantes

L. Y. Gómez-Zamorano¹, G. García-Guillén¹, J. L. Acevedo-Dávila²

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, Ave. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, CP 66450, email: lauren.gomezzm@uanl.edu.mx

²Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, Ciencia y Tecnología No 790 Col. Saltillo 400, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25290.

Información del artículo

Artículo recibido el 16 de Febrero de 2015, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 18 de Julio de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el segundo número del año 2016 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del primer número del año 2016.

© 2015 ALCONPAT Int.

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 3, Septiembre - Diciembre 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: 01 de septiembre 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

Este trabajo de investigación se enfocó en la evaluación del efecto que tienen diferentes materiales de reemplazo y dos aditivos superplastificantes en el desarrollo de las propiedades mecánicas, formación de fases y en la evolución del calor de hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas hasta un 60%. Para esto se empleó ceniza volante, escoria granulada de alto horno, metacaolín y humo de sílice. Las mezclas fueron fabricadas con una relación agua/sólidos de 0.4, 0.3% de aditivo superplastificante e hidratadas durante 60 días. En base a los resultados se confirmó que con el uso de materiales de reemplazo, se redujo la cantidad de hidróxido de calcio, debido a la reacción pozzolánica y se incrementó la resistencia a la compresión.

Palabras clave: Reactividad, materiales cementosos suplementarios.

ABSTRACT

This research was focused on assessing the impact that different replacement materials and two superplasticizers on the development of the mechanical properties, phases formation and heat evolution of portland cement pastes, with replacement levels up to 60%. For this purpose, fly ash, ground granulated blast furnace slag, metakaolin and silica fume were used. The mixtures were manufactured with a water/solid of 0.4, 0.3% of superplasticizer and cured up to 60 days. Results showed that with the use of replacement materials, the calcium hydroxide content was reduced, due to the pozzolanic reaction, and the compressive strength was increased.

Keywords: Reactivity, supplementary cementitious materials.

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo a avaliação do efeito de diferentes adições e de dois aditivos superplastificantes no desenvolvimento das propriedades mecânicas, formação de fases e na evolução do calor de hidratação de pastas de cimento com substituição de até 60%. Para tanto foi empregada cinza volante, escória granulada de alto forno, metacaulim e sílica ativa. Os traços foram elaborados com uma relação água/sólidos de 0,4, com 0,3% de aditivo superplastificante e curadas durante 60 dias. Com base nos resultados obtidos, confirmou-se que com o uso de adições, a quantidade de hidróxido de cálcio foi reduzida, devido à reação pozzolânica e elevou-se a resistência à compressão.

Palavras chave: Reatividade, materiais cimentícios complementares.

Autor de correspondencia: Lauren Y. Gómez-Zamorano

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente gran parte de la investigación científica y tecnológica está enfocada hacia el desarrollo sustentable. Esto involucra el desarrollo de nuevos materiales que se caractericen por ser amigables con el medio ambiente, reduciendo el impacto ambiental que implican los procesos de obtención, transporte, producción, aplicación y reciclaje de los mismos. Uno de los sectores industriales más preocupados en reducir dicho impacto es el de la construcción, en especial la industria cementera. El proceso de producción de cemento requiere de una gran cantidad de energía térmica y eléctrica; además el proceso demanda una enorme cantidad de materia prima no renovable, tal como el uso de calizas, arcillas y combustibles fósiles, necesarios para la producción de clínker. Este proceso emite grandes cantidades de CO₂ (827 kg CO₂/t de clínker) y otros gases (como SO₂ y NO_x) que causan un gran impacto al medio ambiente y los cuales contribuyen al calentamiento global. La producción de cemento portland (CP) emite del 5 al 8% de CO₂ mundial [Cembureau (2014), Damtoft et al (2008), Schneider et al (2011)]; de manera que, el incremento en la demanda de cemento y el impacto ambiental que implica el proceso de elaboración han provocado que sea necesario optar por materiales alternativos y tecnologías que permitan su uso. Durante los últimos años se han utilizado materiales cementosos suplementarios (MCS) como las escorias de alto horno del proceso siderúrgico (EGAH), las cenizas volantes (CV) procedentes de la quema de carbón en las plantas de energía, así como puzolanas naturales o artificiales y caliza para la producción de cementos compuestos. Es posible emplear diferentes tipos de materiales que reemplacen parcialmente al cemento portland, pero el efecto que tiene cada uno por separado sobre el proceso de hidratación del cemento aún sigue en investigación y el efecto que tienen dos o más constituyentes sobre las reacciones todavía está bajo constante investigación [Juenger y Siddique (2015)]. El nivel de reemplazo, la composición química, la fracción amorfa, la actividad puzolánica o hidráulica, el tamaño de partícula y la morfología de cada material son algunos de las variables a tomar en cuenta al diseñar pastas de cemento compuesto con más de un material de reemplazo [Juenger y Siddique (2015)]. Es importante señalar que el desarrollo de las propiedades mecánicas de pastas de cemento compuesto está directamente relacionado con el efecto de los materiales de reemplazo en el proceso de hidratación de pastas de cemento. Para un cemento compuesto, el mecanismo de hidratación involucra la participación de muchas especies en la reacción en estado sólido. Adicionalmente, en cementantes binarios Bentz et al (2011) encontraron que los MCS además de alterar la distribución de las partículas del material cementoso, incrementa la densificación. Yun et al (2013), encontró que para morteros con 60% de EGAH, las propiedades mecánicas incrementaron con la fracción amorfa de la misma. Sharfuddin et al (2008), reportaron que la adición de humo de sílice (HS) redujo la permeabilidad del concreto, debido a la reducción en la porosidad y la densificación de la matriz originada por la reacción puzolánica. Sin embargo, el uso combinado de CV y HS ocasionó una mayor porosidad en la matriz cementante, probablemente causada por la rápida reacción del HS. De esta manera, el HS se debe mantener a un máximo del 10% en peso de material cementante. La adición conjunta de HS y EGAH redujo la resistencia del concreto. Además de acuerdo con Ali et al (2014), el tipo de adiciones modificó la morfología de la etringita y por tanto el calor de reacción. Ping et al (2013) analizaron el contenido de hidróxido de calcio (CH) en cementos con 40% CV y 20% EGAH, reportando una disminución del 65% comparado con el CP puro, debido a las reacciones puzolánicas e hidráulicas. Schöler et al (2015) concluyeron que los tipos de hidratos observados en los sistemas con 50% de sustitución de MCS son similares a aquellos formados en el CP puro, con una reducción en la cantidad de CH y un incremento en el C-S-H y en las fases AFm. Sin embargo, si la CV tiene una fracción amorfa relativamente pequeña, su reactividad disminuirá y por tanto la cantidad de productos formados y la resistencia a la compresión. Cabe resaltar que los

autores mencionan adiciones de hasta 30% de CV no reducen de forma significativa la resistencia a la compresión. Janotka, et al (2010) investigaron el efecto de diferentes tipos de MK en las propiedades mecánicas de pastas parcialmente reemplazadas y reportaron que al incrementar el nivel de reemplazo de MK, la RC de pastas de cemento disminuyó. Snelson et al. (2008), utilizaron MK y CV como materiales de reemplazo del CP para investigar el efecto en la evolución de calor liberado. El proceso de hidratación de las pastas de CP reemplazadas con CV cambió con el nivel de reemplazo, pues un incremento en el nivel de reemplazo de CV disminuyó el calor de hidratación. Los materiales de reemplazo como la CV, MK y HS mejoran el desempeño de pastas de CP, morteros y concreto, pero tienden a reducir la trabajabilidad de las mezclas. La razón más común es que las partículas finas de los materiales de reemplazo poseen mayor área superficial y por lo tanto se incrementa la demanda de agua para diseñar una mezcla. Diversos autores [Mansour et al (2010); Esteves et al (2010)] demostraron que al adicionar HS, CV y MK se incrementó la demanda de agua, de manera que, para mejorar la trabajabilidad, emplearon aditivos químicos superplastificantes (SP).

De esta forma, este artículo aporta investigación sobre el desarrollo de tecnologías y materiales sustentables para el sector de la construcción, con la evaluación del comportamiento de materiales suplementarios en pastas de cemento y el análisis de los resultados con la finalidad de aportar parámetros que hacen factible reemplazar parcialmente al cemento portland. Cabe señalar que este artículo contribuye de forma importante al entendimiento del efecto de diversos materiales sobre la cinética de hidratación del cemento, lo que actualmente se encuentra en investigación en diversos grupos alrededor del mundo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales de partida utilizados fueron: (a) cemento portland que se obtuvo de Cemex México, (b) escoria granulada de alto horno (proveniente de AHMSA y con 97% de fracción amorfa), (c) ceniza volante tipo F (Comisión Federal de Electricidad - México), (d) metacaolín (obtenido por la calcinación a 700°C de caolín mineral, con un tamaño de partícula menor a 75 micras), (e) humo de sílice (descondensado mediante molienda mecánica) y (f) dos aditivos superplastificantes base policarboxilato-éter. La composición química y área superficial son presentadas en la tabla 1. Los patrones de DRX de la materia prima se muestran en la figura 1. Inicialmente se homogeneizaron los materiales en polvo durante 5 minutos para que las partículas tuvieran una distribución homogénea, enseguida se agregó un cuarto de agua con aditivo, cuando se formaron los primeros aglomerados se mezclaron en segunda velocidad y poco a poco se agregó el resto del agua durante 3 minutos. Al obtenerse la trabajabilidad adecuada se dejó mezclar un minuto más y se vació la mezcla a los moldes. Después para dejar salir el aire que se generó durante la mezcla de los materiales se vibraron los moldes cúbicos de 5cm, durante un minuto y subsecuentemente se acondicionaron para que estuvieran a 25°C con 100% de humedad, durante el fraguado y curado. Después de 24h, las probetas se desmoldaron y se colocaron en una solución saturada de hidróxido de calcio (con la finalidad de evitar su lixiviación) para el proceso de curado a 1, 3, 7, 14, 28 y 60 días. Se prepararon diferentes sistemas de pastas de cemento puro y sustituido con un 10% de ceniza volante, diferentes niveles de escoria granulada de alto horno del 25% al 45%, con metacaolín empleando del 5 al 15% y humo de sílice usando 5% y 10%. Las mezclas fueron fabricadas con una relación a/s de 0.4 y 0.3% de aditivo superplastificante.

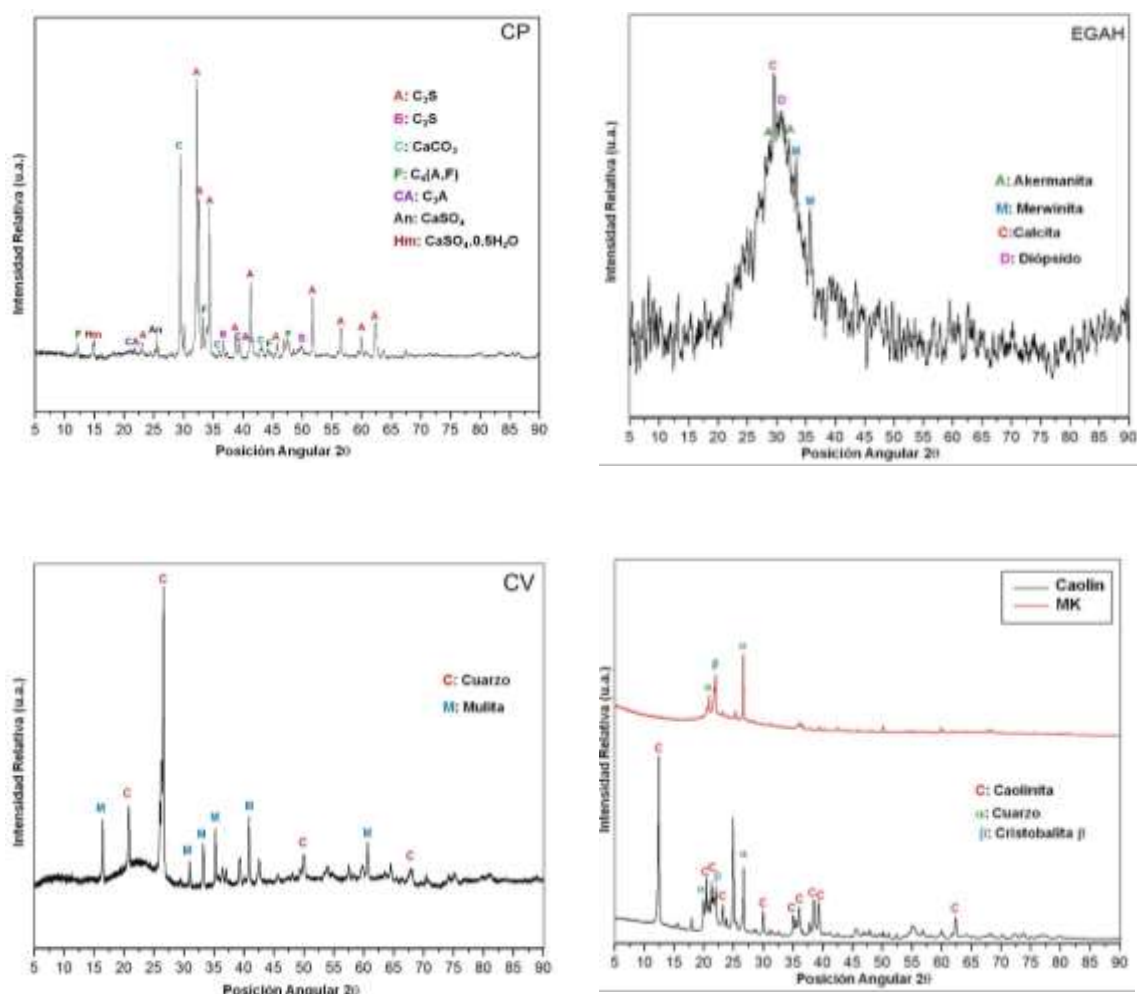


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de la materia prima

Tabla 1. Composición elemental en porcentaje de óxidos de los materiales de partida y área superficial (BET) de los materiales usados

	CP	EGAH	CV	MK
SiO ₂	18.69	38.01	61.17	56.97
Al ₂ O ₃	4.73	9.98	25.14	35.46
Fe ₂ O ₃	2.17	1.85	4.56	1.02
CaO	63.46	34.32	2.42	1.45
MgO	1.78	10.04	0.85	0.03
SO ₃	4.21	2.18	0.18	1.01
Na ₂ O	0.27	0.49	0.27	0.13
K ₂ O	0.67	0.58	1.41	0.54
TiO ₂	0.21	1.21	0.99	1.08
P ₂ O ₅	0.13	0.00	0.00	0.20
Mn ₂ O ₃	0.07	1.03	0.01	0.00
LOI	3.73	0.34	3.02	2.17
Total	100.12	100.13	100.02	100.06
BET* (m ² /kg)	511	491	432	573

* Área superficial

Las muestras se caracterizaron mediante resistencia a la compresión (RC); posteriormente fracciones sólidas de las muestras se sumergieron en acetona y se secaron en vacío a 50°C durante 24h, con el fin de detener las reacciones de hidratación y analizarlas mediante difracción de rayos X (DRX) y calorimetría isotérmica por conducción (CIC).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resistencia a la compresión.

La Figura 2 presenta los resultados de todos los sistemas analizados en este estudio. En la Figura 2A se observa que el uso de los aditivos SP1 y SP2 mejoró el desarrollo de la RC, para todos los tiempos de curado, resultando en una RC a 1 y 60 días de aproximadamente 49 y 76MPa para el sistema fabricado con el aditivo SP1 y de 44 y 76 MPa para la pasta con el SP2. Los aditivos superplastificantes base policarboxilato se adsorben eficazmente en la superficie de las partículas del CP provocando una alta dispersión estérica de los grupos funcionales éter, dando como resultado un aumento en la trabajabilidad y en la resistencia a la compresión. La pasta de CP fabricada con el aditivo SP1 presentó resistencias ligeramente más elevadas que la elaborada con el SP2. Este resultado es posiblemente debido a la presencia del grupo funcional éter que aparece en el espectro FTIR del aditivo SP1. Winnefeld et al (2007), reportaron resistencias a la compresión a 7 días de curado de entre 38.1 a 54.6MPa, indicando que a edades tempranas la RC aumenta con el incremento de la longitud y la densidad de la cadena lateral de los grupos funcionales éter del superplastificante. La Figura 2B muestra los resultados de la RC desarrollada por los sistemas binarios, donde se observa que las pastas 10CV con SP1 y SP2 desarrollaron una resistencia a la compresión a 60 días por encima de los sistemas binarios 45EGAH y 15MK. Golapan (1993); Isaia et al (2003); Slanicka S (1999) han reportado que el incremento de la RC de pastas de cemento parcialmente reemplazadas con CV se debe al tamaño y morfología de las partículas de ceniza volante. Partículas pequeñas y esféricas llenan los huecos y producen una matriz densa, aumentando además la actividad puzolánica del material, lo cual ocasiona un incremento de la RC. Cabe señalar que esta actividad puzolánica no es inmediata, sino que puede tomar de 3 a 7 días, por lo que la mejoría en la RC se ve afectada a tiempos de curado intermedios. Este efecto también se presenta en pastas de cemento con 10 y 15% de CV [Gutteridge et al (1990)]. Las pastas 15MK con ambos aditivos mostraron RC superiores al CP y los demás sistemas binarios a un día de curado. Este comportamiento se atribuyó al tamaño fino del MK. Se ha publicado [Mansour et al (2010); Caldarone et al (1994); Wild et al (1996)] que el uso de MK contribuye al desarrollo de resistencias mecánicas a edades tempranas debido a su tamaño de partícula fino que densifica la microestructura de las pastas, y a su fuerte actividad puzolánica. Khatib et al (1996) analizaron el desarrollo de resistencia de pastas de cemento reemplazadas con 10% de MK a diferentes tiempos de curado y obtuvieron las máximas RC a 14 días, lo que indicó que la actividad puzolánica del MK alcanza su punto máximo de reacción en este período. También se ha reportado [Mansour et al (2010)] que para dispersar al MK en una pasta de cemento se necesita el uso de superplastificantes, lo cual mejora la trabajabilidad, reología y propiedades mecánicas de las pastas. La pasta de CP reemplazada con MK usando el SP2 mostró RC superiores, aproximadamente en un 10%, en comparación con la pasta 15MK con SP1. Los factores que pudieron haber afectado este comportamiento fueron, la relación a/s, la calidad de SP y el efecto de dispersión provocado por el aditivo..

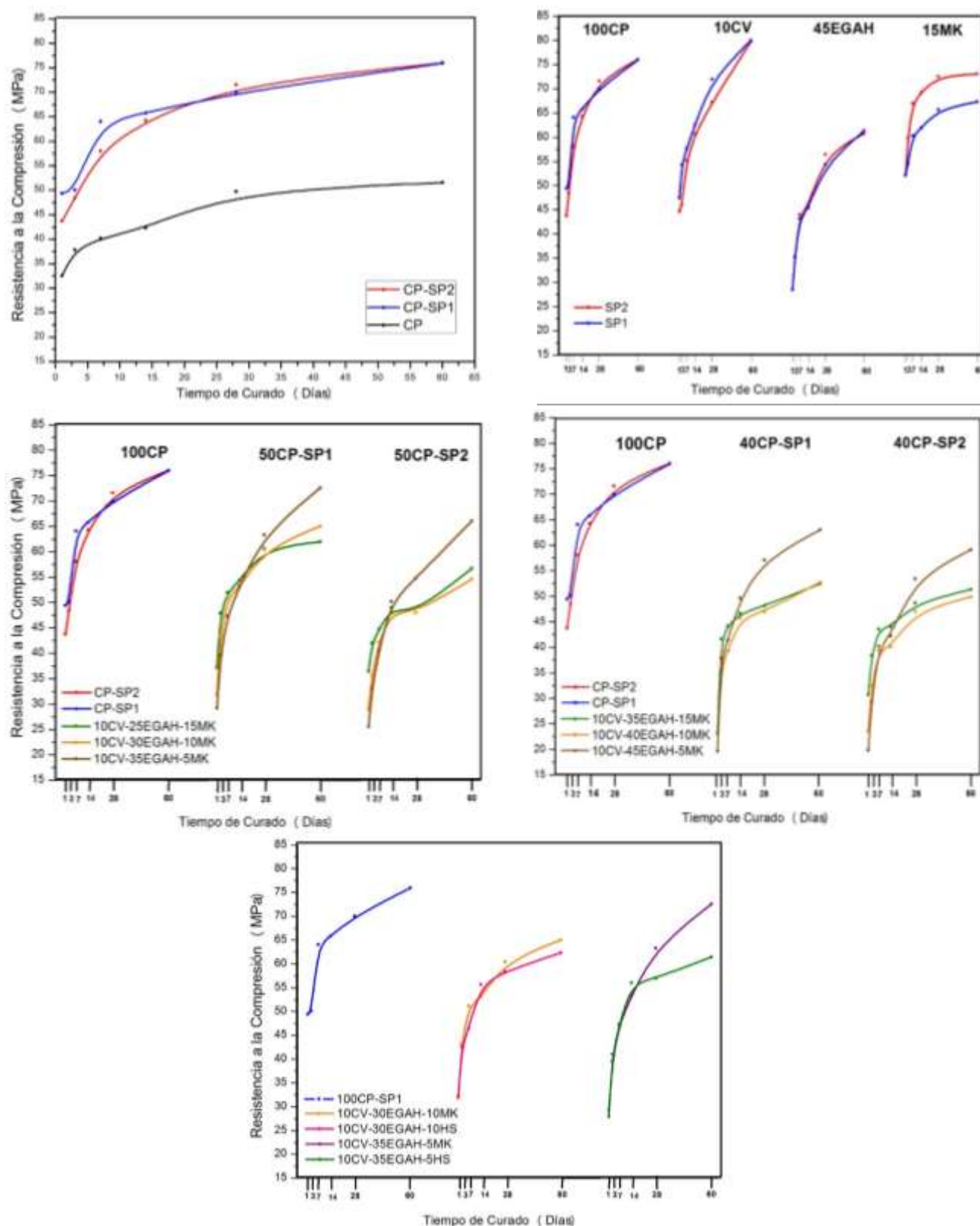


Figura 2. Resistencia a la compresión de los sistemas con los aditivos SP1 y SP2: A) Pastas de CP, B) Sistemas binarios, C) pastas de CP reemplazadas al 50% con CV, EGAH y MK, D) pastas de CP reemplazadas 60% con EGAH, CV y MK, E) pastas de CP reemplazadas en un 50% con CV, EGAH, MK y su comparativa con HS usando el aditivo SP1.

El desarrollo de la RC de los sistemas binarios 45EGAH, a uno y 60 días de curado, estuvo por debajo de la RC de las pastas de 100CP y de los sistemas 10CV y 15MK, este comportamiento se atribuyó a que bajo las condiciones planteadas de relación a/s, nivel de reemplazo de EGAH y dosificación del SP, la fluidez de la pasta de los sistemas binarios 45EGAH se incremento provocando un exceso de agua en la mezcla y por ende un cambio en el proceso de hidratación y en las propiedades mecánicas del sistema.

Los resultados de los ensayos de RC en los cementos cuaternarios con ambos superplastificantes se presentan en Figuras 2 C y D. Es posible apreciar que el sistema 10CV-25EGAH-15MK fue el que desarrolló mejor RC a un día de curado (aproximadamente 37 y 36MPa, para ambos SP). Sin embargo estas resistencias se encontraron por debajo de la RC de las pastas de CP a la misma edad de curado. La pasta 10CV-35EGAH-5MK para los dos aditivos superplastificantes desarrolló la mejor RC a 60 días curado, siendo mayor para SP1 (73 MPa). Este comportamiento se relacionó con el presentado por los sistemas binarios con 10CV y 15MK, ya que fue evidente el efecto de la actividad puzolánica del MK en el desarrollo temprano de RC, en cambio la actividad puzolánica de la CV y la mayor proporción de EGAH benefició el desarrollo de RC a 60 días de curado. Además, se puede observar que las pastas con SP1 desarrollaron RC por encima de las fabricadas con SP2. Los factores que pudieron influir en este comportamiento fueron la relación a/s, la dosificación del superplastificante y la dispersión causada por los aditivos. Por otro lado, el desarrollo de RC de las pastas de CP reemplazadas en un 60% por CV, EGAH y MK muestra una tendencia similar a la de los resultados de RC de las pastas de CP con 50% de reemplazo; sin embargo, el desarrollo de RC a edades tempranas fue menor. Además, la pasta 10CV-35EGAH-15MK con ambos aditivos desarrolló la mejor RC a un día de curado en comparación con la pasta 10CV-45EGAH-5MK que mostró la mejor RC a 60 días de curado. Debido a que la pasta 10CV-35EGAH-5MK fabricada con el SP1 presentó los altos valores de RC a 60 días de curado, se comparó el efecto de reemplazar el 5% de MK por 5% de HS. Además se consideró estudiar el mismo efecto en la pasta 10CV-30EGAH-10MK.

La tendencia de los resultados de la Figura 2E indica que las pastas 10CV-30EGAH-10MK y 10CV-35EGAH-5MK mostraron una mayor RC que las pastas con 10CV-30EGAH-10HS y 10CV-35EGAH-5HS a 60 días de curado, siendo mayor la resistencia en las pastas donde se utilizó MK (~73MPa). Roy (2001) indicó que el HS sólo incrementa la resistencia a edades tempranas, mientras que la RC a edades tardías disminuye con el incremento de reemplazo de CV. Sin embargo, en la presente investigación, el reemplazo de CV se mantuvo fijo. Además, las mejores resistencias fueron en las pastas con mayor reemplazo de EGAH y tiempo de curado de 60 días, lo que concuerda con el estudio hecho por Gesoglu et al (2003), quienes concluyeron que el adicionar un 30% de EGAH y 10% de HS mejora la RC a 28 días de curado.

3.2. Difracción de Rayos X.

Se analizaron muestras representativas de las pastas de cemento reemplazadas en un 50% y 60%, fabricadas con los dos SP y curadas durante 28 días, observando las siguientes fases:

- ✦ - Portlandita (CH). C - Calcita (CaCO_3), α - Cuarzo ($\alpha\text{-SiO}_2$), ★ Alita (C_3S), ▲ Etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), S - Estratlingita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\cdot 8\text{H}_2\text{O}$), β - Belita ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-C}_2\text{S}$),
- - Hidrotalcita ($(\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.33})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$).

En la Figura 3A se muestran los resultados del análisis de DRX de la pasta de CP fabricada con el SP1 (CP-SP1) y en la 3B con el SP2 (CP-SP2) a 28 días de hidratación, donde fue posible observar que para ambas se presentaron las reflexiones características de la portlandita (CH) en la posición angular 2θ de 18.08° y 34.3° . Además en el sistema CP-SP1 se identificó etringita, con reflexiones características en las posiciones angulares 2θ de 9.147° , 23° y 51.784° . La etringita está

directamente relacionada a la cantidad de C_3A y la disponibilidad de iones SO_4^{2-} en la fase líquida (Meredith et al, 2004). Un estudio hecho sobre el efecto de los aditivos superplastificantes base policarboxilato en el proceso de hidratación del C_3A demostró que las moléculas del aditivo superplastificante se adsorben preferentemente en la superficie de la fase C_3A [Plank et al (2006)]. Sin embargo durante la hidratación inicial del C_3A , las moléculas del aditivo superplastificante pueden formar complejos órgano-metálicos al intercalarse entre las capas de las fases hidratadas del C_3A . La intercalación de las moléculas del policarboxilato es un proceso no deseado, pues disminuye el efecto de dispersión de las partículas de cemento. Plank et al (2010) realizaron un estudio sobre el mecanismo de la intercalación de los policarboxilatos entre las capas de las fases hidratadas del C_3A y la función de los iones sulfatos presentes en el cemento y reportaron que a una concentración alta de iones sulfato en la solución acuosa se favorece el mecanismo de intercalación los iones sulfato entre las capas de las fases hidratadas del C_3A dando lugar a la formación de fases AF_t y AF_m .

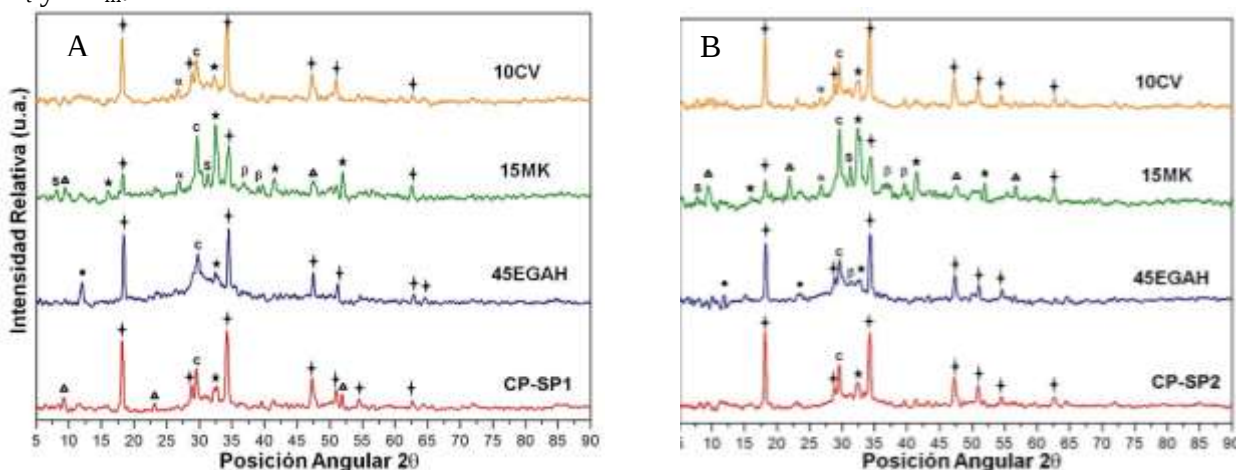


Figura 3. Patrón de difracción de los sistemas binarios a 28 días de curado, fabricadas con (A) aditivo SP1 y (B) aditivo SP2.

En la Figura 3 también se muestran los patrones de DRX de los sistemas binarios 10CV, 15MK y 45EGAH fabricados con los aditivos SP1 y SP2. En esta figura es posible observar que la pasta 15MK mostró una mayor actividad puzolánica, debido a que la intensidad de reflexión del CH en 34.3° de la posición angular 2θ disminuyó en mayor proporción con respecto a las demás pastas, esto se asoció a un mayor consumo de CH. También fue posible identificar la etringita- $Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$ (posición angular 2θ en 7.045° y 31.08°), fase de la familia de fases AF_m y característica de los productos de hidratación de pastas de cemento reemplazadas con MK (Janotka et al, 2010) y de la hidratación de la EGAH (Martinez Alvarado, 2009). También se identificó la fase etringita, cuya intensidad fue ligeramente mayor en la pasta de 15MK del aditivo SP2. La formación de etringita es evidente a causa de la reacción preferencial de los aluminatos del MK con los iones SO_4^{2-} del CP [Talero, (2005)]. En los mismos patrones también se observó la presencia de C_3S y β - C_2S indicando la reacción incompleta de las fases del cemento portland, al menos hasta los primeros 28 días de curado. Otra de las fases identificadas fueron la hidrotalcita (posición angular 2θ de 11.81°), que se presentó en las pastas 45EGAH con ambos aditivos. La intensidad de reflexión del pico característico de esta fase fue ligeramente mayor en la pasta 45EGAH con aditivo SP1. La formación de esta fase se atribuye a la hidratación de la EGAH mediante la activación causada por la presencia del CH. Haha et al (2011), reportó que para una escoria activada alcalinamente se

observa hidrotalcita intermezclada con el C-S-H y el MgO que contenía la escoria, como uno de los productos de reacción.

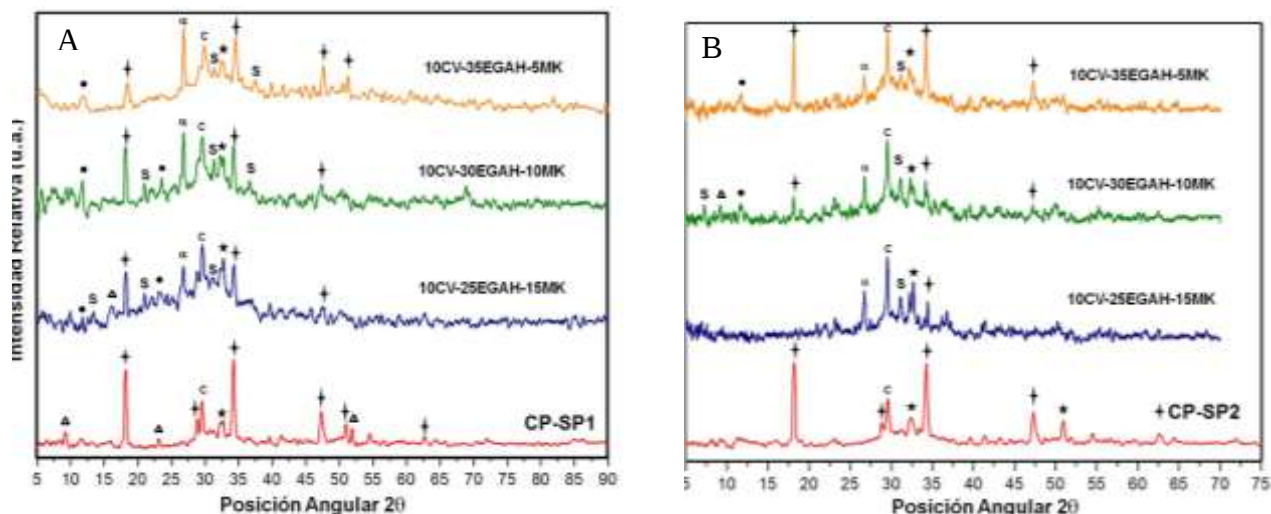


Figura 4. Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 50% con CV, EGAH y MK, usando el aditivo a) SP1 y b) SP2 a 28 días de curado.

La Figura 4A presenta los patrones de difracción de las pastas de CP y las pastas de CP reemplazadas al 50% con CV, MK y EGAH y fabricadas con el SP1 28 días de curado. En base a los resultados, es posible considerar un alto consumo de hidróxido de calcio causado por la reacción puzolánica de la CV y MK y por la hidratación de la EGAH. Se identificaron también fases cristalinas características de los productos de hidratación del MK y la EGAH, como la estratlingita e hidrotalcita, respectivamente. Además, el análisis de las pastas de CP reemplazadas con CV, MK y EGAH indicó que la pasta 10CV-35EGAH-5MK presentó las reflexiones características de estratlingita (posición angular 2θ de 11.65° y 34.88°) e hidrotalcita, y en la pasta 10CV-30EGAH-10MK sólo se presentó estratlingita. En base a estos resultados es posible considerar que con un nivel de reemplazo de 15% de MK en pastas de cemento portland reemplazadas con CV, EGAH y MK se favorece la formación de la estratlingita debido a la actividad puzolánica del MK a edades tempranas. También se sugiere que la formación de la hidrotalcita se debe a la activación de la EGAH con el CH y se favorece a 28 días de curado en el sistema con mayor reemplazo de EGAH.

En la Figura 4B se presentan los patrones de difracción de las pastas de CP y las pastas de CP con 50% de reemplazo de CV, MK y EGAH fabricadas con el SP2 a 28 días de curado; de acuerdo al análisis de esta información, el SP2 tuvo un efecto ligeramente diferente en el proceso de hidratación de las pastas de cemento en comparación con el SP1, donde en los patrones de difracción de las pastas de CP se identificaron reflexiones características de la etringita de intensidad débil, la cual no se presentó en la pasta de CP fabricada con el SP2. En las pastas 10CV-25EGAH-15MK, 10CV-30EGAH-10MK y 10CV-35EGAH-5MK se identificaron las reflexiones características de la estratlingita, pero no de etringita e hidrotalcita. Estos resultados sugieren que el SP2 se adsorbió preferencialmente en la fase C_3A y la reacción de los iones sulfato, calcio y aluminio en la solución acuosa promueven la formación de etringita durante la hidratación inicial. Además la interacción de las moléculas policarboxilato del SP2 con la fracción amorfa silicoaluminosa favorece la formación de estratlingita durante la hidratación inicial de las pastas de cemento. En las pastas 10CV-30EGAH-10MK y 10CV-35EGAH-15MK se observó la presencia de

hidrotalcita. De acuerdo a estos resultados, el aditivo SP2 favorece la formación de la fase estratlingita y un mayor consumo de CH en las pastas de mayor contenido de MK a 28 días de curado.

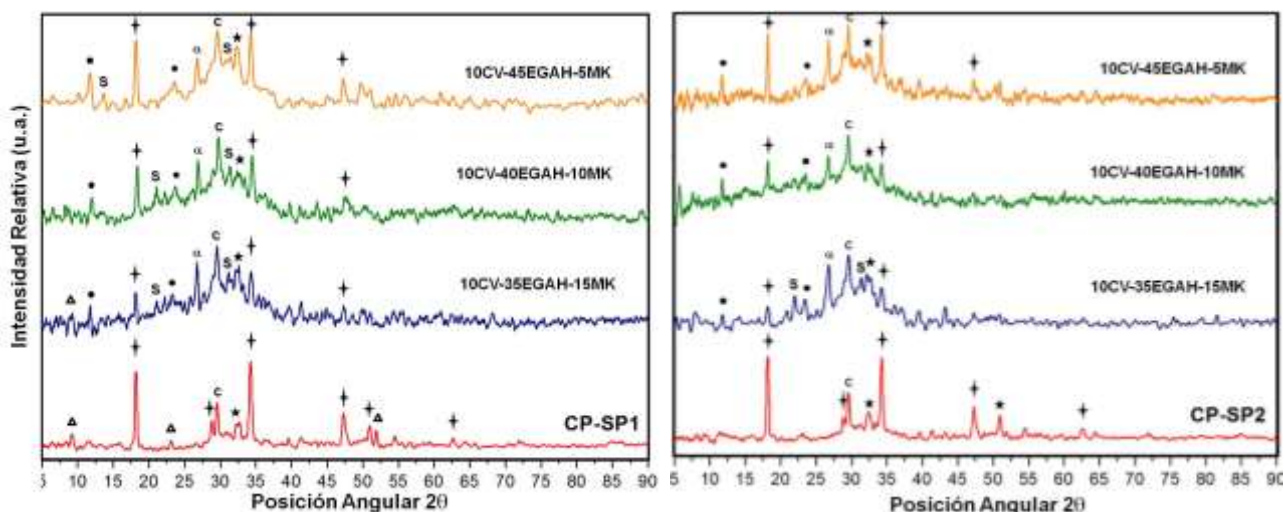


Figura 5. Patrón de difracción para las pastas de CP reemplazadas en un 60% con CV, EGAH y MK, usando el aditivo a) SP1 y b) SP2 a 28 días de curado

En la Figura 5 se presentan los patrones de difracción de las pastas de CP reemplazadas en un 60% con CV, EGAH y MK, a 28 días de curado. En general, la tendencia de los resultados de difracción de Rayos X para el sistema con 60% de CV, EGAH y MK fabricado con SP1 puede describirse como sigue: La intensidad de reflexión del pico característico de la fase CH en la posición angular 2θ de 34.3° disminuyó en mayor proporción en las pastas 10CV-35EGA-15MK y 10CV-40EGA-10MK a uno y 28 días de curado, las cuales contenían un mayor porcentaje de reemplazo de MK, demostrando la fuerte actividad puzolánica del MK. Se identificaron estratlingita, etringita e hidrotalcita a uno y 28 días de curado. La estratlingita presentó una intensidad más débil en la pasta 10CV-45EGA-5MK. Al emplear el aditivo SP1 y comparar los resultados de 50 y 60% de reemplazo se pudo observar en este último la presencia de la fase hidrotalcita. Realizando la misma comparación, pero para las pastas con el SP2, se puede observar que no se identificó etringita a 28 días de curado y que no se presentaron las reflexiones de la estratlingita en las pastas 10CV-40EGA-10MK y 10CV-45EGA-5MK a 28 días de curado.

3.3. Calorimetría Isotérmica por Conducción

Inicialmente se probaron los aditivos superplastificantes en las pastas de CP, después en base al porcentaje de reemplazo y a los resultados de RC se seleccionaron los sistemas 10CV-35EGA-5MK y 10CV-45EGA-5MK fabricados con ambos aditivos. De acuerdo a los resultados de RC, las pastas con el aditivo SP1 desarrollaron las mejores RC, por tal motivo se seleccionó otra pasta para este aditivo, la pasta 10CV-30EGA-10MK. Finalmente se realizó una comparativa entre el efecto de adicionar HS en lugar de MK en las pastas fabricadas con el aditivo SP1. La Figura 6 muestra los resultados del análisis por calorimetría isotérmica de las pastas de CP con y sin aditivos a 25°C .

Se observa que el pico principal de la curva de evolución del calor de hidratación de la pasta de CP sin aditivo, debido a la hidratación del C_3S , correspondió a 9 horas de tiempo de hidratación. Al comparar esta curva con aquellas obtenidas para el CP con ambos aditivos, es posible observar un desplazamiento de las mismas en el pico principal de hidratación, el cual correspondió a 11 horas,

evidenciando un retraso en el proceso de hidratación. Se ha reportado que los aditivos superplastificantes retardan la hidratación de los silicatos (especialmente del C_3S). Lothenbach et al (2007) encontraron que los superplastificantes base policarboxilatos retrasan la disolución del C_3S , y por tanto la formación de portlandita y C-S-H. Además se observó una diferencia en el inicio del período de aceleración entre las pastas de CP sin aditivo y las con que contenían SP1 y SP2. El tiempo de hidratación inicial del período de aceleración para las pastas de CP fue de 2.5 horas, mientras que para las pastas con SP1 fue de 4 horas y para las aquellas con SP2 fue de 3 horas. Esta diferencia se atribuyó a que el período de inducción en presencia de ambos aditivos fue más largo, dando más tiempo a la reacción de hidratación del C_3S para formar C-S-H. También se observa que la evolución de calor de hidratación (J/Kg-h) y la liberación de calor total (Q/Kg) de la pasta de CP con SP2 fue mayor que la pasta de CP sin aditivo y la de SP1. El período de aceleración debido a la nucleación y crecimiento del gel C-S-H y CH para las pastas con SP2 fue más exotérmico.

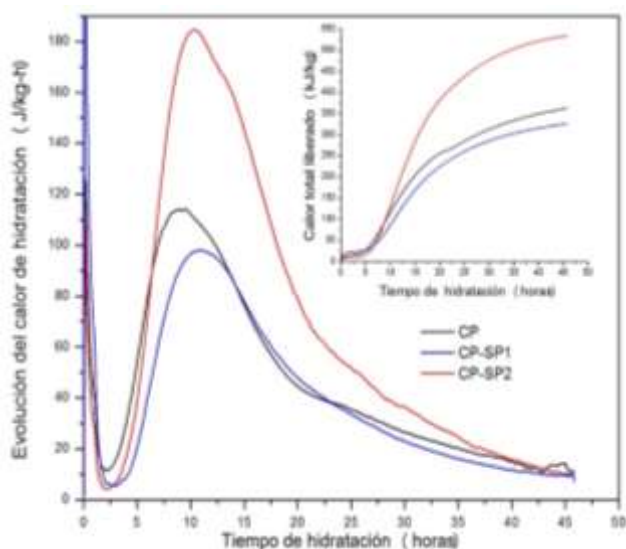


Figura 6. Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de las pastas de CP sin aditivo y con los aditivos SP1 y SP2.

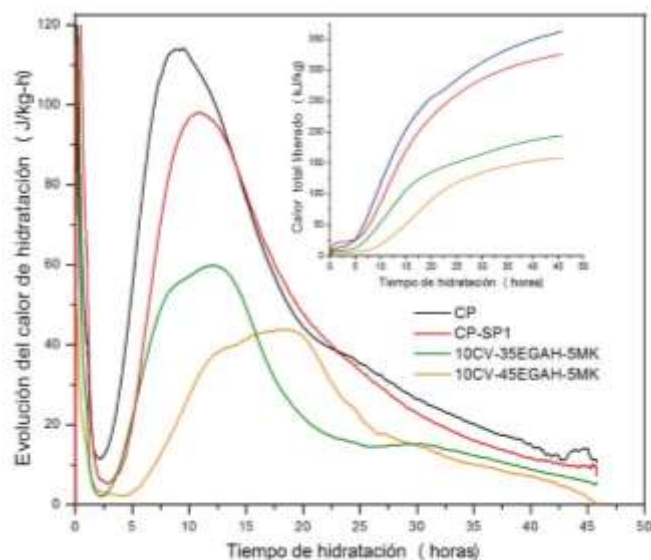


Figura 7. Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de la pasta de CP sin aditivo, con SP1 y las pastas reemplazadas con CV, EGAH y MK fabricadas con el aditivo SP1.

A partir de estos resultados es posible sugerir que los aditivos superplastificantes cambian el mecanismo de hidratación de las pastas de CP, pero además cada aditivo mostró un comportamiento diferente en el cemento puro. De esta manera, el aditivo SP1 influyó en prolongar el período de inducción, lo cual puede estar relacionado con el efecto de dispersión provocado por la repulsión estérica de los grupos funcionales éter de los aditivos superplastificantes base policarboxilato-éter, asociado a la presencia del grupo funcional éter vinílico que presentó el SP1. El aditivo SP2 ocasionó que el período de inducción fuera menor que el de la pasta de CP con el aditivo SP1, lo cual se puede atribuir a la menor adsorción de las moléculas de policarboxilato en la superficie de las partículas de cemento. El aditivo SP2 presentó *dos bandas de absorción adicionales características de las sales de carboxilato*. Se ha reportado que aditivos superplastificantes base policarboxilato de cadena lateral larga y alta densidad disminuyen el retraso del período de inducción debido a que las moléculas de polímero se adsorben en menor proporción en la partícula de cemento. Es posible que la rápida evolución de calor de hidratación durante el período de

aceleración del proceso de hidratación de la pasta de CP con el aditivo SP2 se relacione con la baja adsorción de las moléculas de polímero en la superficie de las partículas de cemento, debido a una mayor difusión de iones Ca^{+} y agua de la fase líquida hacia la fase sólida, lo cual pudo haber generado más sitios de nucleación y crecimiento del gel C-S-H. Mollah et al (2000) propusieron tres mecanismos diferentes para explicar el efecto retardante de los superplastificantes base policarboxilato en la hidratación del cemento, de los cuales es posible asociar el efecto de SP1 y SP2 con dos de ellos: (a) las moléculas del superplastificante son adsorbidas en la superficie de la partícula del cemento y obstaculizan la difusión de agua e iones de calcio en la interfase cemento-solución, sin embargo la adsorción en C_3S es menor que en el C_3A ; (b) la acción dispersante del superplastificante cambia la cinética de crecimiento y la morfología de las fases hidratadas. De acuerdo a los resultados de DRX, uno de los productos de hidratación formados en la pasta CP con el aditivo SP1 a 28 días de curado fue la etringita, esta fase se pudo haber formado durante el período de inducción, debido a que la adsorción de las moléculas de policarboxilato-éter del aditivo SP1 redujo la difusión de iones Ca^{+} y agua de la fase líquida hacia la fase de silicato de calcio hidratada y es posible que se haya favorecido la reacción de la fase de aluminato de calcio hidratada y los iones SO_4^{2-} de la solución acuosa.

En la Figura 7 se comparan las curvas de evolución de calor de hidratación de las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK fabricadas con el SP1. La evolución de calor de hidratación de las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK fue menor que las pastas de CP sin aditivo y con SP1. Se ha reportado [Langan et al (2002); Snelson et al (2008)] que la evolución del calor de hidratación de pastas de cemento compuesto con EGAH, CV y MK es menor que la de la pasta de CP y lo relacionan al mayor requerimiento de agua de los materiales puzolánicos y a la menor disponibilidad de iones Ca^{+} para el crecimiento de CH y C-S-H.

Otra diferencia de las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK con respecto a la pasta de CP es la formación de un pico adicional en la curva de evolución de calor de hidratación durante el período de aceleración. Talero y Rahhal (2009) reportaron un tercer pico en las curvas de evolución de calor de hidratación de pastas de CP reemplazadas con 20% de MK, el cual asociaron actividad puzolánica del Al_2O_3 del MK. Escalante (1996) también reportó la aparición de un tercer pico en la curva de evolución de calor de hidratación debido a la contribución de la EGAH al proceso de hidratación a temperaturas de 10 a 60°C. También es posible relacionar este aumento en la evolución del calor de hidratación con la formación de productos de hidratación como la estratlingita e hidrotalcita, favorecidas por la activación de la EGAH favoreció la formación de hidrotalcita y la actividad puzolánica del MK la formación de estratlingita y en base a los resultados de la RC, que fue más alta para la pasta 10CV-35EGAH-5MK fabricada con SP1.

El retraso en el proceso de hidratación de las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK con respecto a las pastas de CP sin aditivo y con aditivo SP1, puede deberse a una disolución lenta del C_3S para producir C-S-H y CH. Sin embargo este efecto fue más significativo para la pasta 10CV-45EGAH-5MK, pues su pico principal se observó a las 12.5 horas, en comparación con la pasta 10CV-35EGAH-5MK que fue a las 8 horas. Esta diferencia fue probablemente debida al mayor contenido de EGAH y al efecto retardante de la CV. De acuerdo a Hwang y Shen (1991) el incremento en la cantidad de EGAH reduce el calor de hidratación producido por el C_3S y C_3A . Langan et al (2002) encontraron que durante los primeros minutos de hidratación de pastas de CP con 10 y 20% CV se disminuye la concentración de iones en solución en las primeras horas, por lo que se retrasa la nucleación y crecimiento del C-S-H y CH.

Los resultados del análisis de calorimetría isotérmica a 25°C para las pastas 10CV-35EGAH-5MK y 10CV-45EGAH-5MK con el aditivo SP2 se presentan en la Figura 8. La evolución de calor de hidratación de éstas pastas fue menor (60 y 50J/Kg-h, respectivamente) que las de las pastas de CP con aditivo SP1 (190J/Kg-h) y sin éste (115J/Kg-h), por lo discutido anteriormente. Estas curvas

también presentaron un tercer pico debido a la actividad puzolánica del MK y la hidratación de la EGAH. Además el retraso del proceso de hidratación durante el período de inducción fue menor para estos sistemas, lo cual puede estar relacionado con la menor adsorción de las moléculas del SP2 en la superficie de las partículas de cemento.

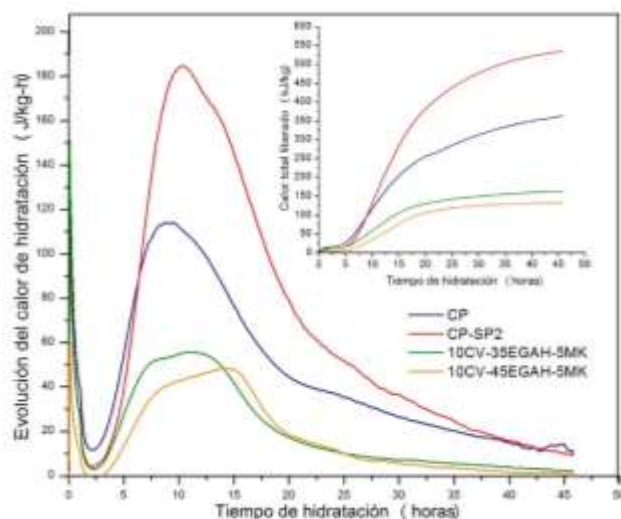


Figura 8. Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado por la pasta de CP sin aditivo, con SP2 y las pastas reemplazadas con CV, EGAH y MK fabricadas con el aditivo SP2.

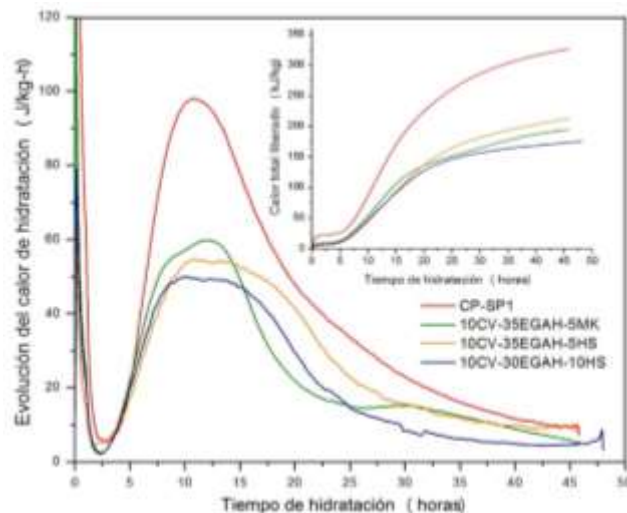


Figura 9. Curvas de evolución de calor de hidratación y del calor total liberado de la pasta de CP con SP1 y las pastas reemplazadas con CV, EGAH, MK y HS fabricadas con el aditivo SP1.

Los resultados del análisis de calorimetría isotérmica para la pasta de CP con el SP1 se presentan en la Figura 9, haciendo una comparación con el comportamiento de un sistema adicional fabricado con 5 y 10% de HS. Se puede observar que las reacción de hidratación de las pastas 10CV-35EGAH-5HS y 10CV-30EGAH-10HS desarrollaron menor calor de hidratación que la pasta 10CV-35EGAH-5MK. Esto se relaciona con los resultados de RC, en la presencia de MK generó los mejores valores a edades tempranas. La disminución en el calor de hidratación puede ser debida a: (1) la precipitación de los productos de reacción en las pastas de CP con MK fue menos exotérmica que en las de las pastas de CP y (2) debido a la menor cantidad de cemento utilizado es posible que exista una menor cantidad de productos de hidratación formados en etapas iniciales [Janotka et al (2010)]. El calor total liberado por la pasta 10CV-30EGAH-5HS fue mayor que el de la pasta 10CV-35EGAH-5MK y se puede asociar a que durante la hidratación de la pasta 10CV-30EGAH-5HS se prolongó el período de desaceleración favoreciendo el proceso de hidratación del CP y a que tanto la reacción puzolánica de la CV y HS como la activación de la EGAH fueron más exotérmicas.

4. CONCLUSIONES

- La adición de 10% de CV mejoró el desarrollo de RC en el sistema binario. El nivel de reemplazo óptimo de la EGAH en pastas que además contenían CV y MK fue de 35% y 45%. Este porcentaje de reemplazo favoreció el desarrollo de RC a edades de 60 días de curado, siendo mayor en el sistema con 10CV-35EGAH-5MK. El aditivo SP1 favoreció el desarrollo de RC del sistema de pasta de cemento compuesto 10CV-35EGAH-5MK. El aditivo SP2 favoreció el desarrollo de RC del sistema binario de pasta de CP reemplazada con 15% de MK.

- La actividad puzolánica del MK se favoreció en las pastas de cemento con mayor nivel de reemplazo de MK a un día de curado, lo que favoreció el desarrollo de RC.
- El proceso de hidratación de la EGAH condujo a la formación de hidrotalcita, favoreciéndose en las pastas con mayor reemplazo de EGAH. La hidratación del MK y la reacción puzolánica con el CH de la hidratación del CP, favorecieron la formación de estratlingita en las pastas de CP con 15% de MK y en las pastas de CP reemplazadas con CV, EGAH y MK.
- En la curva de calor de hidratación de las pastas de CP, los aditivos superplastificantes retrasaron la nucleación y crecimiento del gel C-S-H. En la curva de calor de hidratación de las pastas de CP, el aditivo SP2 aumentó la liberación de calor del pico principal, siendo un proceso más exotérmico. El aditivo SP1 mejoró el proceso de hidratación de los sistemas con CV, EGAH y MK, con reemplazos altos de EGAH y bajos de MK, mostrando mayor calor de hidratación en el pico principal de la curva de evolución de calor de hidratación. El calor liberado por la hidratación de la EGAH en el sistema 10CV- 35EGAH-5MK modificó la curva de evolución de calor de hidratación del CP, presentó un pico adicional, que se prolongaba a mayor nivel de reemplazo de EGAH. Esto implicó un proceso de hidratación más exotérmico para la pasta con el SP1. El calor de hidratación por la actividad puzolánica del MK fue superior al presentado por el HS, ya que el pico principal de la curva de hidratación del sistema 10CV-35EGAH-5MK estuvo por encima del sistema 10CV-35EGAH- 5HS.
- En general, el uso de altas cantidades de materiales puzolánicos e hidráulicos en la formación de los sistemas presentados aquí produce un aumento en las propiedades mecánicas de los sistemas, así como en las reacciones de hidratación mejorando la resistencia a la compresión.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece ampliamente el soporte financiero de CONACYT – México para la realización de este proyecto.

6. REFERENCIAS

- Ali M., Gözde I.N.S., Kambiz R., 2014. Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point., *Construction and Building Materials*, 70: 17–25.
- Bentz D.P., Hansen A.S., Guynn J. M. (2011) “Optimization of cement and fly ash particle sizes to produce sustainable concretes”, *Cement and Concrete Composites*, 33, pp. 824–831.
- Caldarone M. A., Gruber K. A., Burg R.G. (1994) “High-reactivity metakaolin: a new generation minerals admixture”, *Concrete International: design and construction*, pp. 37-40.
- CEMBUREAU (2014), *The European Cement Association Activity Report*.
- Escalante García J. I. (1996); PhD thesis: The effect of temperature on the hydration of Portland cement and composite cement pastes; University of Sheffield.
- Damtoft JS, Lukasik J, Herfort D, Sorrentino D, Gartner EM (2008) “Sustainable development and climate change initiatives”; *Cement and Concrete Research*, 38; pp. 115–127.
- Esteves L. P., Cachim P. B., Ferreira V. M. (2010) “Effect of fine aggregate on the rheology properties of high performance cement-silica systems”; *Construction and Building Materials*, 24, pp. 640-649.
- Gesoglu M., Guneyisi E., Özbay E. (2009) “Properties of self-compacting concretes made with binary, ternary, and quaternary cementitious blends of fly ash, blast furnace slag, and silica fume; *Construction and Building Materials*, 23, pp. 1847-1854.
- Golapan M. K. (1993) “Nucleation and pozzolanic factors in strength development of class F fly ahs concrete”; *ACI Materials Journal*, pp. 117-121.

- Gutteridge W. A., Dalziel J. A. (1990) “The effect of a secondary component on the hydration of Portland cement, Part II: Fine hydraulic binders”; *Cement and Concrete Research*, 20, pp. 853-861.
- Haha M. B, Saout G. Le, Winnefeld F., Lothenbach B. (2011) “Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast furnace slags”; *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 301-310.
- Hwang C. L., Shen D. H. (1991) “The effects of Blastfurnace slag and fly ash on the hydration of Portland cement”; *Cement and Concrete Research*, 21, pp. 410-425.
- Isaia G. C., Gastaldini A.L.G., Morales R., (2003) “Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high performance concrete”; *Cement and Concrete Composites* Vol. 25, pp. 69-76.
- Janotka I., Puertas F., Palacios M., Kuliffayová M., Varga C. (2010) “Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties”; *Construction and Building Materials*, 24, pp. 791-802.
- Juenger M.C.G., Siddique R. (2015) “Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete”, *Cement and Concrete Research* 78, pp. 71–80
- Khatib J. M., Sabir B. B., Wild S. (1996) “Pore size distribution of metakaolin paste”; *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 1545-1553.
- Langan B. W., Weng K., Ward M. A. (2002) “Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement”; *Cement and Concrete research*, 32, pp. 1045-1051.
- Lothenbach B., Winnefeld F., Figi R. (2007) “The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement”; Empa, Dübendorf, Switzerland.
- Mansour S. M., Abadlia M. T., Bekkour K. (2010) “Improvement of Rheological Behaviour of Cement Pastes by Incorporating Metakaolin”; *European Journal of Scientific Research*, 42, pp. 428-438.
- Martínez-Alvarado M. J; (2009); Tesis: Estudio de la hidratación de la escoria granulada de alto horno (EGAH) a diferentes temperaturas; Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica; Escuela Superior de Ingenierías e Industrias Extractivas; Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.
- Meredith P., Donald A.M. Meller N., Hall C. (2004) “Tricalcium aluminate hydration: microstructural observations by in-situ electron microscopy”; *Journal of Materials Science* 39, pp. 997-1005.
- Mollah M. Y. A., Adams W. J., Schennach R., Cocke D. L. (2000) “A review of cement – superplasticizers interactions and their models”; *Advances in Cement Research* 12, pp. 153-161.
- Ping D., Zhonghe S., Wei C. , Chunhua S., 2013. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete., *Construction and Building Materials*, 44: 1–6.
- Plank J., Dai Z., Andres P.R. (2006), “Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides”; *Materials Letters* 60; pp. 3614-3617.
- Plank J., Zhimin D., Keller H., Hössle F. V., Seidl W. (2010) “Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement”; *Cement and Concrete Research*, 40. pp. 45-57.
- Roy D. M., Arjunan P., Silsbee M. R. (2001) “Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete”; *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 1809-1813.
- Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H. (2011), “Sustainable cement production at present and future”, *Cement and Concrete Research*; 41, pp. 642–650.
- Schöler A. , Lothenbach B., Winnefeld F., Zajac M. (2015) “Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder” *Cement and Concrete Composites*, 55, pp.374–382.
- Sharfuddin A., Obada K., Wendy A., 2008. Chloride penetration in binary and ternary blended cement concretes asmeasured by two different rapid methods ., *Cement and Concrete Composite*, 30:576–582
- Slanicka S. (1999) “The influence of fly ash fineness on the strength of concrete”; *Cement and Concrete Research*, 21, pp. 285-96.
- Snelson D.G., Wild S., O’Farrel M. (2008), “Heat of hydration of Portland Cement-Metakaolin-Fly ash (PC-MK-PFA) blends”; *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, pp. 832-840.

- Talero R. (2005), "Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences"; *Cement and Concrete Research*, 35, pp. 1269-1284.
- Talero R., Rahhal V. (2009); "Calorimetric comparison of portland cements containing silica fume and metakaolin"; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96, pp. 383-393.
- Yun G., Geert De S., Guang Y., Zhuqing Y., Zhijun T., Kai W., 2013, A microscopic study on ternary blended cement based composites. *Construction and Building Materials*, 46: 28–38.
- Wild S., Khatib J.M., Jones A. (1996) "Relative strength pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete"; *Cement and Concrete Research*. 26; pp. 1537-1544.
- Winnefeld F., Becker S., Pakusch J., Götz T. (2007) "Effects of the molecular architecture of comb- shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems", *Cement and Concrete Composites*, 29, pp. 251-262.