

Synthesis by supercritical fluids methods of advanced additions for cementitious materials

PhD Thesis by
Marta Díez García
2017

Directed by:
Dr. Juan José Gaitero
Dr. Cyril Aymonier

“Le imprese più ardite vanno vissute con l'animo più semplice.”

Italo Calvino. Il barone rampante.

ACKNOWLEDGMENTS

This thesis is not an individual work, is the result of the hard work and support of many people to whom I'd like to thanks.

First of all to my directors Jontxu and Cyril who have given me the possibility to make this possible, sharing with me their knowledge and for helping me to develop my career as scientist. I'd like to thank Jontxu for the long conversations about the thesis and many other general aspects where you tried to put me the feet in the floor when I pretended to fight against the system. I know I'm more hardheaded than cement and I'm not easy to convince or to correct but we have finally arrived to a "methastable equilibria" in many "supercritical" situations and nevertheless, this thesis has come to fruition.

My thanks to Basque Government Research Group (IT781-13) directed by Dr. José T. San-José for their support on cement related experimental activities. I'd like to thank Tomás for helping me with the most ungrateful work, the administrative processes. I'd also like to thank the members of the tribunal who have valued my work and attend to my defense. Also to everyone who have given me scientific advice during these years: Jorge, Edurne, Sam, Silvina, Guido, Andrés, Hegoi, Marta, Alex, Josean...

En segundo lugar querría agradecer a mi familia, especialmente mis padres, mi hermana y Jaime, por apoyarme en todo momento. Habéis sido mi sustento emocional y económico durante muchos años, eso sí que es una beca. Gracias y siento haber pagado muchas veces con vosotros mis frustraciones por la tesis. A mis abuelas, tíos y primos por su apoyo cuando en navidad y verano estaba enfrascada con la tesis y no poder pasar todo el tiempo que hubiese querido con ellos. Quiero agradecer especialmente a Bruno, quien ha sido mi mayor apoyo y quien me ha hecho seguir adelante siempre. Creo que has sido más de ayuda tú para mi tesis de lo que yo lo fui para la tuya, pero lo importante es que los dos hemos llegado al final. Las tres semanas que pasé contigo en Nueva York fue el aporte de energía que necesité para escribir la parte más ardua, la introducción. Tu experiencia reciente con la tesis y tú visión más ingenieril me ha ayudado mucho a enfocar ciertos aspectos que no tenía claros. Muito obligada.

Querría reservar un agradecimiento muy especial a todos mis compañeros de Tecnalia con quienes me he sentido muy a gusto para trabajar y de quien he aprendido

muchas cosas. Se trabaja muy bien con vosotros, y me habéis ayudado mucho en todo tipo de situaciones. Sólo he pasado con vosotros la mitad del tiempo de la tesis pero os habéis convertido en mi familia laboral. Gracias especialmente a mis compañeros de oficina y laboratorio Marta, Jone, Alex, Ana y Tamara, ha sido un placer compartir con vosotros todo tipo de situaciones desde risas hasta lagrimas, habéis sido un gran apoyo. También querría agradecer especialmente a Edurne con quién compartí mis primeros pasos en Burdeos y juntas nos peleamos con todos los reactores y las bombas hasta poder sacar algo en claro.

Esta cotutela no ha sido para nada fácil por temas administrativos y desacuerdos varios entre las dos universidades pero para ello estaban los “confusers” para ayudarme cuando necesitaba saber cómo resolver algunos papeles o con quien contactar para esto otro. Los problemas administrativos han sido desmoralizantes y nos han llevado muchos disgustos y quebraderos de cabeza, pero a pesar de todo es posible y poco a poco vamos saliendo hornadas (más o menos chamuscadas) de cotutelados UPV-UBX. Muchas gracias Aitor, Ainara, Ane, Ana y Olaia, creo que ya estamos capacitados para escribir la guía “cómo hacer una cotutela y no morir en el intento” para ayudar a los nuevos pupilos en este mar de burocracia.

El periplo en Burdeos tuvo muchos altibajos pero allí conocí gente maravillosa que me ayudó mucho a acentuar los altos y olvidar los bajos. Querría agradecer especialmente a Ester, Agustín, Ana, Aitor y Alicia porque esos pic-nic junto a la Garonne fueron lo mejor de ese año. También destacar divertidísimas clases de francés con Agustín y Ester. Querría agradecer a Blanca, Alicia y Suchittra que fueron mi gran apoyo en el ICMCB. También al resto de compañeros del ICMCB por ayudarme cuando lo necesité. Quisiera dar las gracias a Marie y a Charles (y mimi) porque fueron unos compañeros de piso maravillosos. Son de lo mejor que me llevo de mi estancia en Burdeos, ese piso en Sainte-Marie era mi refugio. *Merci pour votre patience avec mon français et pour être mes maîtres, désolé pour n’être pas une bonne élève (au moins mimi m’entendait).*

Por último agradecer a mis amigos por su constante apoyo y su paciencia conmigo cuando les posponía quedar una y otra vez por estar ocupada con la tesis: Naiara, Damián, Ortzi, Javi, Iciar, Ane, Amara, Izaskun, Olivia, Sandra.... Querría agradecer especialmente a Naiara por su ayuda con el diseño de la portada, ¡tienes mucho talento! Quiero agradecer a Tatiana y Raúl porque ellos son el motivo por el que

estoy haciendo la tesis ; aquella tarde en Etxebarri sí que fue un “ yo solo iba a tomar un café y me lié”.

INDEX

GLOSSARY	12
RESUMEN	14
RÉSUMÉ	19
ABSTRACT	25
GENERAL INTRODUCTION	31
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	35
<i>I.1 Introduction to cementitious materials.....</i>	<i>35</i>
I.1.1 History of cementitious materials.....	35
I.1.2 Manufacturing.....	39
(a) Industrial process.....	39
(b) Chemical synthesis.....	40
I.1.3 Hydration Process.....	41
I.1.4 Cement matrix.....	45
I.1.5 Mechanical Properties of Cement Matrix.....	48
I.1.6 Concrete Admixtures/Additions.....	49
<i>I.2 Tobermorite and xonotlite.....</i>	<i>53</i>
I.2.1 Tobermorite.....	53
(a) Structure of tobermorite polymorphs.....	54
I.2.2 Xonotlite.....	61
<i>I.3 Hydrothermal Synthesis.....</i>	<i>63</i>
I.3.1 Hydrothermal methods.....	63
I.3.2 Hydrothermal stability of the crystalline phases that compose the CaO-SiO ₂ -H ₂ O System.....	66
(a) Hydrothermal synthesis of xonotlite.....	70
(b) Hydrothermal synthesis of tobermorite.....	71
I.3.3 Synthesis in Supercritical Water.....	75
(a) History of supercritical state.....	75
(b) Physical and thermodynamic properties.....	76
<i>I.4 Conclusions.....</i>	<i>78</i>
CHAPTER II: EXPERIMENTAL TECHNIQUES.....	81
<i>II.1 Synthesis reactors.....</i>	<i>81</i>
II.1.1 Subcritical hydrothermal batch reactor.....	81
II.1.2 Supercritical continuous reactor.....	82
II.1.3 Supercritical batch reactor.....	84
<i>II.2 Cement paste preparation tools.....</i>	<i>86</i>
<i>II.3 Characterization Techniques.....</i>	<i>87</i>

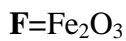
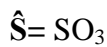
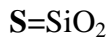
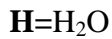
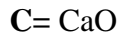
II.3.1	X-Ray Diffraction:	87
II.3.2	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	88
II.3.3	Scanning Electron Microscopy	88
II.3.4	Transmission Electron Microscopy:.....	89
II.3.5	Infra-Red Spectroscopy:	89
II.3.6	X-Ray fluorescence:	89
II.3.7	Calorimetry	90
II.3.8	Electromechanical Test Machine	90
CHAPTER III: SYNTHESIS OF TOBERMORITE AND XONOTLITE		91
III.1	<i>Subcritical hydrothermal synthesis</i>	91
III.1.1	Subcritical synthesis of xonotlite	91
III.1.2	Subcritical hydrothermal synthesis of tobermorite	97
(a)	For the 6% Al:	102
(b)	For the 10%Al:.....	105
(c)	For the 15%Al:	107
(d)	For the 20%Al:.....	109
III.2	<i>Supercritical hydrothermal synthesis</i>	117
III.2.1	Supercritical hydrothermal synthesis of xonotlite	117
III.2.2	Supercritical hydrothermal synthesis of tobermorite	130
III.3	<i>Conclusions</i>	144
CHAPTER IV: SEEDING EFFECT		147
IV.1	<i>Xonotlite seeding effect</i>	147
IV.1.1	Calorimetric test	148
IV.1.2	Mechanical test.....	149
IV.2	<i>Tobermorite seeding effect</i>	152
IV.2.1	Calorimetric test	155
(a)	Study of the Tobermorite %Al:.....	156
(b)	Seed dosage study	158
(c)	Study of the seed synthesis method:	159
IV.2.2	Mechanical test.....	160
(a)	Study of the Tobermorite %Al:.....	161
(b)	Seed dosage study	164
(c)	Study of the seeds pretreatment:	165
IV.3	<i>Comparison between xonotlite and tobermorite seeding effects</i>	167
IV.4	<i>Conclusions</i>	170
CHAPTER V: GENERAL CONCLUSIONS AND FUTURE WORK		173
BIBLIOGRAPHY		177
APPENDIX		185
<i>Appendix I: Xonotlite hydrothermal synthesis</i>		186
<i>Appendix II: Tobermorite hydrothermal synthesis</i>		194

<i>Appendix III: Tobermorite not-dried seeds at different dosages and Al content calorimetries.</i>	<i>218</i>
<i>Appendix IV: Tobermorite seed dosage calorimetric study</i>	<i>219</i>

GLOSSARY

CEMENT NOTATION

In cement chemistry there is a notation which is based on the following principles:



Based on this notation, several compounds are formulated as follows during this thesis:

$\mathbf{C-S-H}$ = Calcium silicate hydrate

$\mathbf{C}_2\mathbf{S}$ = Ca_2SiO_4 → Belite

$\mathbf{C}_3\mathbf{S}$ = Ca_3SiO_5 → Alite

$\mathbf{C}_3\mathbf{A}$ = $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

$\mathbf{C}_6\mathbf{ASH}_{32}$ = $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ → Ettringite

\mathbf{AFt} = $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where X represents a doubly charged anion or, sometimes, two singly charged anions.)

\mathbf{AFm} = $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where X represents a singly charged anion or 'half' a doubly charged anion.)

ANALYSIS TECHNIQUES

XRD: X-Ray diffraction

NMR: Nuclear magnetic resonance

SEM: Scanning electron microscopy

TEM: Transmission electron microscopy

FTIR: Fourier-transformed infra red

XRF: X-Ray fluorescence

RESUMEN

El cemento es el material más utilizado en el mundo actualmente. Éste, fue utilizado por primera vez en tiempos de los romanos para argamasar las piedras en sus construcciones. Esta nueva técnica proporcionaba más durabilidad a las edificaciones y, en parte, gracias a ello aun podemos disfrutar de numerosos edificios construidos en aquella época. Tras un periodo oscuro durante la edad media, el conocimiento se perdió y hasta bien entrado el siglo XVIII no volvió a usarse algo similar al cemento romano. Entonces, se desarrolló lo que hoy en día conocemos como cemento Portland. Este nuevo material pronto se convirtió en un material imprescindible en la construcción por diversos motivos: su bajo coste, su fluidez y fácil trabajabilidad durante los primeros minutos de fraguado y su fácil uso. Sin embargo el cemento es frágil cuando es sometido a altas cargas de compresión, y también es susceptible a la degradación por agentes externos. Por este motivo se emplean diferentes adiciones en el cemento que modifican algunas propiedades finales o durante el proceso de fraguado. Entre ellas se encuentran los aceleradores del fraguado los cuales consiguen que la estructura de la matriz cementicia se desarrolle antes, consiguiendo una estructura más densa y resistente en menos tiempo. Entre los acelerantes existe un tipo de adiciones que actúan de semilla, que son puntos de nucleación para la formación de gel C-S-H en torno a ellos. La última generación de adiciones desarrolladas se basa en nanopartículas de silicato cálcico hidratado.

En este trabajo se estudiará la síntesis y el uso de dos nuevos tipos de nano-adiciones, la tobermorita y la xonotlita. La tobermorita es un silicato cálcico hidratado con $Ca/Si=0,83$. La elección de este compuesto se basa en las teorías que explican que el gel C-S-H, a pesar de su estructura amorfa, contiene algunos pequeños dominios cristalinos que presentan una estructura semejante al de la tobermorita. Así mismo, el descubrimiento de tobermorita cristalina en estructuras de cemento romanas sostiene la elección realizada. Ignoramos si esta tobermorita se introdujo junto con las pozzolanas o si fue un producto de hidratación posterior. En este último caso se desconoce en qué momento de los ~2000 años que tienen las estructuras llegó a cristalizarse la tobermorita. Existe la posibilidad de que la durabilidad del cemento romano venga proporcionado por este compuesto singular. La xonotlita es

también un silicato cálcico hidratado con una relación Ca/Si=1, su utilización como nano-adición también ha sido propuesta.

Tanto la tobermorita como la xonotlita son minerales poco comunes por lo que para su empleo industrial es necesario diseñar una ruta de síntesis efectiva. Hasta el momento la síntesis más común ha sido la hidrotermal a temperaturas en torno a los 130°C para la tobermorita y 220°C para la xonotlita. Sin embargo existe una gran controversia en torno a las condiciones de reacción de la tobermorita, ya que ésta es metaestable a altas temperaturas y puede transformarse en xonotlita. A pesar de ello aun no se conocen del todo las condiciones de equilibrio de estas dos fases.

En este trabajo presentamos un nuevo método de síntesis hidrotermal bajo condiciones supercríticas, es decir, por encima de 374°C y 22,1MPa. El motivo de sintetizar xonotlita y tobermorita bajo estas condiciones es que el agua supercrítica tiene unas propiedades específicas que puede acelerar la cinética de la reacción. El estado supercrítico tiene propiedades de los líquidos y de los gases. La difusividad en este estado es muy alta y la viscosidad muy baja, por lo que favorece las reacciones. Este método de síntesis está empezando a despuntar debido a su versatilidad y se usa para la síntesis de multitud de materiales inorgánicos de tamaño nanométrico.

En primer lugar, tras una exhaustiva búsqueda bibliográfica, se realizó la síntesis de ambos productos en condiciones hidrotermales subcríticas. Esto nos sirvió para poder familiarizarnos con los compuestos y conocer cuáles son las condiciones más óptimas de trabajo para llevar a cabo las síntesis y de este modo enfrentarnos a la síntesis en estado supercrítico de mejor manera.

Para la síntesis de xonotlita se estudiaron varios reactivos para conocer cuáles son mejores para producir xonotlita cristalina. Las condiciones de reacción empleadas fueron 225°C y presión autógena durante 4 horas. Se pudo obtener xonotlita cristalina en todos los casos, obteniendo calcita (CaCO_3) o nitrato (NaNO_3) como producto secundario. En un segundo paso, una vez decididos los reactivos más adecuados, se llevó a cabo un estudio sobre el efecto de la temperatura y del tiempo de reacción sobre la síntesis. Se concluyó que el incremento de la temperatura de reacción de 215°C a 250°C favorecía la cristalización de la xonotlita y que el uso de tiempos de reacción más largos también favorecía la formación de xonotlita.

En el caso de la tobermorita, según la bibliografía, la introducción de una proporción pequeña de Al sustituyendo al Si en las cadenas de la estructura, proporciona estabilidad al compuesto. En este trabajo quisimos estudiar más a fondo este caso y conocer más en profundidad el efecto del Aluminio en la formación de la tobermorita. Por ese motivo se estudiaron cinco dosificaciones de Al: 0%, 6%, 10%, 15% y 20% respecto al silicio substituido. Se usaron como reactivos CaO, nano-SiO₂ (amorfo) y nano-Al₂O₃ en relación $Ca/(Si+Al)=0,83$. Todas las síntesis se realizaron a 215°C durante 4 horas. Los análisis efectuados mediante difracción de rayos X destacaron el efecto del aluminio en la cristalización de la tobermorita. Se observó que cuanto mayor es la concentración de aluminio introducida, mayor es la cristalinidad del producto. La tobermorita cristaliza con dos morfologías diferentes, planar y fibrilar. Según lo descrito en la literatura, en las síntesis hidrotermales generalmente se obtienen partículas planas y aglomeradas a no ser que se empleen modificadores orgánicos que actúen de plantilla favoreciendo la formación de fibras. Así mismo la tobermorita tiene tres estructuras diferentes en función del grado de hidratación. Estas tres se diferencian por la distancia entre los planos de CaO siendo 14Å en la fase más hidratada, 11Å en la intermedia y 9Å en la menos hidratada. Mediante la síntesis hidrotermal obtuvimos en todos los casos 11Å tobermorita. Es posible deshidratar esta tobermorita sometiénola durante al menos 24h a 300°C. Existen dos tipos de 11Å tobermorita, la que se transforma en la de 9Å tras el tratamiento térmico, la cual recibe el nombre de normal y a la que no se transforma se le llama anómala. Efectuamos este proceso para diversas síntesis con diferentes %Al. Tras el tratamiento se encontró que en muestras con el mismo contenido de Al algunas presentaban un comportamiento anómalo mientras que en otras muestras era normal sin llevar un patrón definido y bajo las mismas condiciones de reacción. Se observó que, generalmente, las muestras con mayor cristalinidad eran las que se deshidrataban hasta 9Å. Sin embargo sería necesario hacer un estudio estructural más en profundidad para poder distinguir el comportamiento anómalo y normal.

Tras la síntesis hidrotermal se desarrollaron las síntesis en estado supercrítico con dos reactores diferentes, en continuo y en discontinuo. Para el caso del reactor en continuo fue necesario diseñar y realizar nuestro propio sistema, adaptándolo a la naturaleza de nuestro producto y modificándolo según se iban presentando problemas. Un sistema de reacción en continuo para agua supercrítica se compone principalmente de las bombas que controlan el flujo de entrada de los reactivos, un reactor (que consiste

en un tubo de inconel de longitud y tamaño variable), un controlador de la temperatura y un sistema de calentamiento para el reactor, un filtro, un sistema de enfriado (para parar la reacción) y una válvula que nos permita regular la presión del sistema. Para la síntesis en este sistema es necesario emplear productos que sean solubles para no bloquear las bombas, por ese motivo se empleó nitrato de calcio, metasilicato sódico y nitrato de aluminio (para la tobermorita). Tras varias pruebas y modificaciones fue posible conseguir xonotlita pura a 400°C y 23,5 MPa y un tiempo de reacción apenas 20 segundos. El producto obtenido es muy cristalino y tiene morfología fibrilar.

Para la síntesis de tobermorita se añadió un porcentaje de 15%Al sustituyendo el Si. La reacción se llevo a cabo a 400°C y 23,5 MPa durante 7 segundos obteniendo tobermorita pura. Si se aumenta el tiempo de reacción se obtiene xonotlita como producto secundario. Este reactor en continuo nos permite controlar la cinética de la reacción con alta precisión para poder parar la reacción antes de que se forme xonotlita. La tobermorita que se obtiene es muy cristalina y tiene una dirección preferente de crecimiento hacia la dirección (0,0,1). Tiene morfología fibrilar, al contrario de la obtenida con métodos subcríticos, por lo que se parecería más a la tobermorita mineral que es fibrilar. El agua supercrítica al ser altamente energética permitiría la formación de la morfología más estable; pero, para ratificar esto, sería necesario hacer estudios de modelización. En último lugar se estudió el tipo de 11Å tobermorita obtenida sometándolo a un tratamiento térmico a 300°C durante 24 horas. En este caso el producto obtenido es anómalo. Con el objetivo de saber si la morfología en forma de fibras obtenida estaba relacionada con el hecho de realizarse la reacción en estado supercrítico, o si era debido a que se trataba de un reactor en continuo, se llevó a cabo la reacción supecrítica en un reactor discontinuo bajo condiciones supercríticas. Mediante este nueva vía de síntesis también se pudo obtener tobermorita cristalina. Sin embargo, dado que la reacción no ha sido optimizada y la dificultad en controlar la cinética mediante este modo, el producto no es puro. El análisis de microscopía electrónica demostró que el producto también era fibrilar por lo que se comprobó que la morfología viene dada por las condiciones supercrítica y no por el modelo de reactor.

De este modo queda demostrado que, a paesar de lo descrito en la literatura, es posible sintetizar tobermorita a altas temperaturas en condiciones metaestables si se controla la cinética de la reacción. Por otra parte se ha conseguido obtener dos nuevas

rutas sintéticas para tobermorita y xonotlita mediante las cuales se obtiene el producto final en cuestión de segundos en vez de horas como figura en la literatura.

El objetivo de sintetizar este tipo de partículas era emplearlas como semilla en pasta de cemento para comprobar si tienen un efecto acelerante en el fraguado. Para comprobarlo se hicieron medidas calorimétricas y test de resistencia. Para la xonotlita se comprobó su efecto acelerante en las primeras horas de fraguado, llegando a obtener resultados de resistencia a la compresión dos veces más alto que la referencia a las seis horas de fraguado. Para la tobermorita se midieron más parámetros, como la influencia del Al en la estructura, el modo de incorporación de las semillas en la pasta y por último la dosificación. Se comprobó que en todos los casos la tobermorita tiene un efecto acelerante con respecto a la referencia durante las primeras 24 horas de fraguado. Se vio que el % de Al en la muestra (y consecuentemente la cristalinidad de la muestra) no afecta al efecto semilla. En segundo lugar se comprobó que se obtenían mejores resultados añadiendo una dosis de 5% de tobermorita que cualquier otra dosis más bajas, obteniendo en este caso datos de resistencia a compresión hasta tres veces más que la referencia tras tan solo 6 horas de fraguado. En último lugar se comprobó que el modo de adicionar las semillas en la pasta de cemento. Dado que el producto hidrotermal es secado tras la síntesis, las partículas tienden a agregarse de manera que, cuando se adicionan a la pasta de cemento, los puntos de nucleación son más grandes y menos numerosos, y por lo tanto menor efecto semilla. Sin embargo si las semillas están dispersas en el agua de la síntesis (sin secar), están más dispersas y el efecto semilla es más acentuado debido al mayor número de puntos de nucleación. La resistencia mecánica a la compresión tras seis horas de fraguado para muestras usando semillas dispersas en una dosis del 2%, es seis veces mayor que la referencia y dos veces mayor respecto a la muestra con semillas secas. En este caso el agua está tan embebida en las partículas que resulta imposible añadir una dosificación de semillas mayor al 2% porque la trabajabilidad de la pasta de cemento.

Con todo esto podemos concluir que en esta tesis se ha estudiado el efecto del Al en la estructura de la tobermorita. También se ha desarrollado un nuevo método para la síntesis de xonotlita y tobermorita basado en la técnica de los fluidos supercríticos pudiendo reducir los tiempos de reacción descritos en la literatura de varias horas hasta apenas unos pocos segundos. También se ha comprobado la eficacia de estos dos compuestos como semilla en pastas de cemento y acelerar el proceso de fraguado.

RÉSUMÉ

Le ciment est le matériau le plus utilisé dans le monde de nos jours. Il fut d'abord utilisé à l'époque romaine comme mortier dans les constructions. Cette nouvelle technique donna plus de durabilité aux bâtiments et c'est en partie grâce à cela que nous pouvons encore profiter des nombreux bâtiments construits à cette époque. Après une période sombre au Moyen Âge, la maîtrise de cette technique fut perdue et il a fallu attendre le XVIII^{ème} siècle pour redécouvrir un ciment semblable au romain. Ensuite, le matériau connu actuellement comme ciment Portland fut développé. Ce nouveau matériau est vite devenu indispensable dans la construction pour plusieurs raisons: son faible coût, sa fluidité et sa bonne maniabilité pendant les premières minutes du montage et son utilisation facile. Cependant, le ciment est fragile lorsqu'il est soumis à des charges élevées et il est susceptible d'être dégradé par des agents externes. Pour cette raison, différentes additions sont utilisées pour modifier le processus de prise ou les propriétés finales de la pâte de ciment. Parmi ces additions on y trouve les «accélérateurs de mise en place» qui développent la matrice de ciment plus rapidement. Il existe un type d'additions accélératrices qui agissent comme des graines; ce sont des points de nucléation pour la formation de gel C-S-H autour d'eux. La dernière génération d'additions accélératrices développées repose sur des nanoparticules de silicate de calcium hydraté.

Dans ce travail, on étudiera la synthèse et l'utilisation de deux nouveaux types de nano-additions, la tobermorite et la xonotlite. La tobermorite est un silicate de calcium hydraté avec un rapport Ca / Si de 0,83. Nous avons choisi ce composé car certaines théories soutiennent que le gel C-S-H, malgré sa structure amorphe, contient quelques petits domaines cristallins qui ont une structure semblable à la tobermorite. Aussi, la découverte de tobermorite cristalline dans les structures cimentaires de l'époque romaine soutient notre choix d'étudier ce composé. On ignore encore l'origine de cette tobermorite et si elle fut introduite avec les roches pouzzolanes employées dans la fabrication du béton ou si elle fut le résultat d'un produit d'hydratation postérieur. Dans ce dernier cas, on ne sait pas à quel moment, au cours des ~ 2000 ans de ces structures, la tobermorite s'est-elle cristallisée. On pense que la longue durée de vie des structures en ciment romaines pourrait s'expliquer par ce composé. La xonotlite est également un

hydrate de silicate de calcium avec un rapport Ca / Si de 1, et son utilisation comme nano-addition a également été proposée.

Aussi bien la tobermorite comme la xonotlite sont des minéraux rares. Il est donc obligatoire de concevoir une voie de synthèse efficace et rentable pour leur utilisation industrielle. Jusqu'à présent, la méthode de synthèse la plus courante a été la méthode hydrothermale, avec des températures atteignant 130 °C pour la tobermorite et 220 °C pour la xonotlite. Cependant, il existe une grande controverse concernant les conditions de réaction de la tobermorite, car ce composé est métastable à haute température et peut se transformer en xonotlite. Néanmoins, on ignore encore les conditions d'équilibre entre ces deux phases.

Dans ce travail nous introduisons une nouvelle méthode de synthèse qui repose sur la technologie de l'eau supercritique, c'est-à-dire au-delà de 374°C et 22,1MPa. La raison pour synthétiser la xonotlite et la tobermorite dans ces conditions est que l'eau supercritique a certaines propriétés spécifiques qui peuvent accélérer la cinétique de la réaction. L'état supercritique a des propriétés similaires aux liquides et aux gaz. La diffusivité est très élevée alors que la viscosité est très faible, ce qui favorise les réactions. Cette méthode de synthèse est de nos jours de plus en plus utilisée en raison de sa polyvalence et elle est utilisée pour la synthèse de multiples types de matériaux à l'échelle nanométrique.

D'abord, après une recherche bibliographique exhaustive, nous avons réalisé la synthèse des deux produits dans des conditions hydrothermales sous-critiques. Cette première étape nous a permis de nous familiariser avec les produits et de connaître les conditions de travail optimales pour la synthèse. De cette façon, il serait plus facile de faire face à la synthèse supercritique.

Pour la synthèse de la xonotlite, plusieurs précurseurs ont été étudiés afin de savoir lesquels étaient les plus convenables pour produire la xonotlite cristalline. Les conditions de synthèse utilisées étaient: 225°C et la pression autogène pendant 4 heures. Il a été possible d'obtenir la xonotlite cristalline dans chaque cas, obtenant aussi calcite (CaCO_3) ou nitritine (NaNO_3) comme sous-produits (selon les précurseurs utilisés dans chaque cas). Deuxièmement, une fois qu'il a été décidé quel précurseur était le plus convenable, nous avons réalisé une étude sur l'effet de la température et du temps de réaction dans la synthèse. Il a été conclu qu'augmenter la température de 215°C à 250°C favorise la cristallisation de la xonotlite. Nous avons aussi remarqué qu'à basses

températures, des temps de réaction plus longs favorisent également la cristallisation de la xonotlite.

Dans le cas de la tobermorite, selon la bibliographie, le remplacement d'une petite portion de Si par Al dans les chaînes donne une certaine stabilité au composé. Dans ce travail nous avons voulu approfondir l'étude de ce cas ainsi que le rôle de l'aluminium dans la cristallisation de la tobermorite. Pour cette raison, cinq doses d'Al ont été étudiées: 0%, 6%, 10%, 15% et 20% par rapport au Si atomique substitué. Comme précurseurs nous avons utilisé: CaO, nano-SiO₂ (amorphe) et nano-Al₂O₃ avec un rapport Ca/(Si + Al) = 0,83. Toutes les synthèses ont été effectuées à 215 ° C pendant quatre heures. Les analyses aux rayons X mettent en évidence l'effet de l'aluminium dans la cristallisation de la tobermorite. Ainsi, nous avons observé que la cristallinité du produit augmentait avec la teneur en aluminium. La tobermorite cristalline a deux morphologies, plaquettes et fibres. Il est décrit dans la littérature que, dans des procédés hydrothermiques sous-critiques, on obtient généralement des morphologies de plaquettes agrégées, à moins qu'un modificateur organique qui agisse comme patron ne soit utilisé pour favoriser la forme fibreuse. Aussi, la tobermorite a trois polytypes différents en fonction de son degré d'hydratation. Ce qui différencie ces trois polytypes est la distance entre les plans CaO: 14Å pour la phase la plus hydratée, 11Å pour l'intermédiaire et 9Å pour la moins hydratée. Grâce à la méthode hydrothermique sous-critique, nous avons obtenu dans tous les cas tobermorite 11Å. Il est possible de déshydrater cette tobermorite en la soumettant à 300°C pendant au moins 24 heures. Il y a deux types de tobermorite 11Å: celle qui se transforme en tobermorite 9Å après le traitement thermique, qui est appelé normale, et celle qui ne se transforme pas, qui reçoit le nom de anormale. Ce traitement thermique a été appliqué pour plusieurs synthèses avec différents % d'Al. Après le traitement nous avons remarqué que, pour la même teneur en Al, certains échantillons présentaient un comportement anormal tandis que d'autres avaient un comportement normal sans motif apparent étant donné qu'ils étaient tous synthétisés dans les mêmes conditions. Nous avons observé que, généralement, les échantillons ayant une plus grande cristallinité étaient ceux qui se déshydratent à 9 Å. Cependant, il faudrait faire une étude plus approfondie afin de pouvoir distinguer entre le comportement anormal et le comportement normal.

Après la synthèse hydrothermale sous-critique, nous avons développé une nouvelle voie synthétique dans des conditions supercritiques avec deux réacteurs

différents, continu et batch. Dans le cas du réacteur continu, il a fallu concevoir et fabriquer notre propre réacteur, en l'adaptant à la nature de notre produit. Une synthèse supercritique continue pour l'eau se compose de pompes qui contrôlent le flux de revenu des précurseurs, le réacteur (un tube inconel de taille et longueur variables), un régulateur de température et un système de chauffage, un filtre, un système de trempage et une valve pour contrôler la pression. Pour la synthèse dans ce réacteur, il est nécessaire d'utiliser des précurseurs solubles afin de ne pas boucher les pompes, c'est pour cela que nous avons utilisé du nitrate de calcium, du métasilicate de sodium et du nitrate d'aluminium (dans le cas de la tobermorite). Après plusieurs essais et modifications, il a été possible d'obtenir de la xonotlite pure à 400°C et 23,5 MPa en seulement 20 secondes. Le produit obtenu est très cristallin et d'une morphologie fibreuse.

Pour la synthèse de la tobermorite, nous avons ajouté une dose atomique de 15% d'Al substituant le Si. La réaction a été effectuée à 400 ° C et à 23,5 MPa pendant 7 secondes pour obtenir de la tobermorite pure. Lorsqu'on augmente le temps de réaction, la xonotlite se forme comme produit secondaire. Ce réacteur continu permet de contrôler la cinétique de la réaction avec une grande précision afin d'arrêter la réaction avant la formation de la xonotlite. La tobermorite obtenue est très cristalline et elle a une croissance préférentielle dans la direction (0,0,1). Elle a une morphologie fibreuse, contrairement à la plaquette obtenue avec des méthodes sous-critiques; ainsi elle est plus semblable à la morphologie fibreuse de la tobermorite minérale. L'eau supercritique est très énergique et cela permettrait la formation de la phase la plus stable; Cependant, pour prouver cela, il faudrait faire quelques études de modélisation. Pour compléter l'étude, la tobermorite 11Å obtenue a subi un traitement thermique sur l'échantillon à 300°C pendant 24 heures. Le produit est anormal. Afin de prouver si la morphologie obtenue était liée à l'état supercritique ou due au système d'écoulement continu, nous avons réalisé la réaction également dans un réacteur discontinu dans des conditions supercritiques. Nous avons pu obtenir de la tobermorite; Cependant, la synthèse n'est pas optimisée et le produit n'est pas pur. L'analyse d'image a montré que le produit est fibreux. Il a donc été prouvé que cette morphologie est liée à l'état supercritique et non au système continu.

Avec ces synthèses il a été démontré que, malgré ce qu'y est décrit dans la littérature, il est possible de synthétiser la tobermorite à des températures élevées dans

des conditions métastables si la cinétique est contrôlée. De plus, il a été possible de trouver deux nouvelles voies de synthèse pour la xonotlite et la tobermorite, obtenant le produit final en quelques secondes au lieu d'heures ou de semaines comme il est décrit dans la littérature.

L'objectif de synthèse de ce type de particules était de les utiliser comme germes de cristallisation dans des pâtes de ciment afin de vérifier si elles ont un effet accélérant pendant le processus de mise en place. Pour cela des mesures calorimétriques et des essais de résistance ont été effectués. Pour la xonotlite, son effet accélérant a été prouvé pendant les premières heures du réglage, obtenant des forces de compression deux fois supérieures à la référence après six heures de réglage. Pour la tobermorite nous avons mesuré plus de paramètres, tels que l'influence de la dose d'Al du produit, la façon dont les graines ont été introduites dans la pâte de ciment et le dosage. Il a été prouvé que dans tous les cas la tobermorite a un effet accélérant pendant les premières 24 heures de prise prenant comme référence une pâte de ciment sans additions. Nous avons observé que les différents % d'Al dans la tobermorite (et par conséquent la cristallinité de l'échantillon) n'ont aucune influence sur l'effet de semis. Deuxièmement, il a été prouvé que pour des dosages plus élevés (5%) on obtient de meilleurs résultats que pour des dosages plus faibles, ce qui donne des valeurs de résistance à la compression jusqu'à trois fois supérieures à la référence. Enfin, nous avons testé la méthode d'ajout des graines dans la pâte de ciment. Lorsque le produit hydrothermique suit un processus de séchage, les particules ont tendance à s'agréger de sorte que lorsqu'elles sont ajoutées à la pâte de ciment, les points de nucléation sont grands et moins nombreux, et l'effet d'accélération est plus faible. Cependant, lorsque les graines sont dispersées dans l'eau de synthèse, elles ne sont pas très agglomérées et l'effet d'ensemencement est plus élevé en raison de l'augmentation des points de nucléation. La force mécanique de compression après six heures de prise, lors de l'utilisation de graines non séchées, est six fois supérieure à celle de la référence, tandis que pour les graines séchées elle est deux fois plus élevée. Malheureusement, cette méthode ne peut être utilisée que pour des doses faibles (inférieures à 2%), car la pâte à ciment est très peu usinable.

Tenant compte de tout cela on peut conclure que dans cette thèse l'effet de l'Al dans la structure de la tobermorite a été étudié. Nous avons également développé une nouvelle méthode de synthèse pour la xonotlite et la tobermorite qui repose sur la technologie de l'eau supercritique et il a été possible de réduire les temps de réaction des

synthèses décrites dans la littérature de quelques heures à quelques secondes seulement. L'efficacité des deux composés comme graines dans les pâtes de ciment et leur effet accélérant pendant la prise ont été également démontrés.

ABSTRACT

Cement is the most widely used material in the world today. It was used for the first time by the Romans to mortar the stones in their constructions. This new technique provided more durability to the buildings and, partly, thanks to it we can still enjoy many buildings built at that time. After a dark period during the Middle Ages, the knowledge was lost and only in the eighteenth century it was used again something similar to Roman cement. Then it was developed what we know as Portland cement. This new material soon became an essential material in the construction for diverse reasons: its low cost, its fluidity and easy workability during the first minutes of setting and its easy use. However, the cement is brittle when subjected to high compression loads, and is also susceptible to degradation by external agents. For this reason different additions are used in the cement to modify some final properties or the setting process. One type of these additions are the accelerators of the setting which develop the structure of the cementitious matrix earlier, achieving a structure more dense and resistant in less time. Among the accelerants there is a type of seed-acting additions, which are nucleation points for the formation of C-S-H gel around them. The latest generation of additions developed is based on hydrated calcium silicate nanoparticles.

In this work we will study the synthesis and the use of two new types of nano-additions, tobermorite and xonotlite. The tobermorite is a calcium silicate hydrated with $\text{Ca/Si}=0.83$. The first reason for the use of this compound is based on theories that explain that the C-S-H gel, despite its amorphous structure, contains some small crystalline domains that have a structure similar to that of tobermorite. The second reason is given by the discovery of crystalline tobermorite in Roman cement structures. The origin of this one is not known nor if it was introduced together with the pozzolanes or if it was a product of hydration later; And, if so, it is unknown at what point in the 2000 years that the structures have, did it crystallize the tobermorite. There is a possibility that the durability of the Roman cement is provided by this unique compound. Secondly it was also studied the possibility of using xonotlite, another type of hydrated calcium silicate with $\text{Ca} / \text{Si} = 1$, as nano-addition.

Both tobermorite and xonotlite are rare minerals so, for industrial use, it is necessary to design an effective synthetic route. So far the most common synthesis has been the hydrothermal at temperatures around 130°C for the tobermorite and 220°C for

the xonotlite. However, there is great controversy about the reaction conditions of the tobermorite, since it is metastable at high temperatures and can be transformed into xonotlite. However, the equilibrium conditions of these two phases are not yet fully known.

In this work we present a new method of hydrothermal synthesis under supercritical conditions, that is, above 374°C and 22.1MPa. The reason for synthesizing xonotlite and tobermorite under these conditions is that supercritical water has specific properties that can accelerate the kinetics of the reaction. The supercritical state has properties of liquids and gases. The diffusivity in this state is very high and the viscosity very low, so it favors the reactions. This method of synthesis is beginning to emerge due to its versatility and is used for the synthesis of multitude of inorganic materials of nanometric size.

First, after an exhaustive bibliographical search, the synthesis of both products was carried out under subcritical hydrothermal conditions. This helped us to become familiar with the compounds and to know the optimal conditions of work to carry out the synthesis and thus to face the synthesis in a supercritical state in a better way. For the synthesis of xonotlite several reagents were studied to know which precursors are better to obtain crystalline xonotlite. The reaction conditions employed were 225 °C and autogenous pressure for 4 hours. It was possible to obtain crystalline xonotlite in all cases, obtaining calcite (CaCO₃) or nitratina (NaNO₃) as secondary product. In a second step, once the most suitable reagents were decided, a study was carried out on the effect of temperature and reaction time on the synthesis. It was concluded that increasing the reaction temperature from 215 °C to 250 °C favored the crystallization of xonotlite and that the use of longer reaction times also favored the formation of xonotlite.

In the case of tobermorite, according to the literature, the introduction of a small proportion of Al replacing the Si in the chains of the structure provides stability to the compound. In this work we wanted to study this case more thoroughly and to know more in depth the effect of the aluminum in the formation of the tobermorite. For this reason 5 dosages of Al: 0%, 6%, 10%, 15% and 20% with respect to the substituted silicon were studied. CaO, nano-SiO₂ (amorphous) and nano-Al₂O₃ were used as Ca/(Si+Al) reactants=0.83. All syntheses were run at 215°C for 4 hours. The X-ray diffraction analysis highlighted the effect of aluminum on the crystallization of the

tobermorite. It was observed that the higher the concentration of aluminum introduced, the greater the crystallinity of the product. The tobermorite crystallizes with two different morphologies, planar and fibrillar. In hydrothermal syntheses, generally, flat and agglomerated particles are obtained unless organic modifiers are used which act as a template favoring the formation of fibers. Also the tobermorite has three different structures depending on the degree of hydration. These three are differentiated by the distance between the planes of CaO being 14Å in the most hydrated phase, 11Å in the intermediate and 9Å in the least hydrated. By hydrothermal synthesis we obtained in all cases 11 tobermorite. It is possible to dehydrate this tobermorite by subjecting it for at least 24 hours at 300 ° C. There are two types of 11Å tobermorite, the one which is transformed into 9Å after the heat treatment is called normal, and the one which is not transformed is called anomalous. We performed this process for various syntheses with different %Al. After the treatment it was found that in samples with the same Al content some showed an anomalous behavior while for others was normal without a defined pattern and under the same reaction conditions. It was observed that, generally, the samples with greater crystallinity were those that were dehydrated up to 9Å. However, a more in-depth structural study would be necessary to distinguish anomalous and normal behavior.

After the hydrothermal synthesis, the syntheses were developed in supercritical state with two different reactors, continuous and in discontinuous. For the case of the continuous reactor it was necessary to design and realize our own system, adapting it to the nature of our product and modifying it as problems were presented. A continuous reaction system for supercritical water consists mainly of the pumps that control the inlet flow of the reactants, a reactor consisting of a tube of inconel (being possible to vary the volume as a function of the tube used and the length), a temperature controller, a heating system for the reactor, a filter, a cooling system (to quench de reaction) and finally a valve that allows us to regulate the pressure of the system. For the synthesis in this system it is necessary to use products that are soluble so as not to clog the pumps, for that reason calcium nitrate, sodium metasilicate and aluminum nitrate (for the tobermorita) were used. After several tests and modifications it was possible to obtain pure xonotlite at 400 ° C and 23.5 MPa and a reaction time of only 20 seconds. The obtained product is very crystalline and has fibrillar morphology.

For the synthesis of tobermorite was added a percentage of 15% Al substituting Si. The reaction was carried out at 400 ° C and 23.5 MPa for 7 seconds to obtain pure tobermorite. If the reaction time is increased xonotlite is obtained as by-product. This continuous reactor allows us to control the kinetics of the reaction with high precision in order to stop the reaction before xonotlite is formed. The tobermorite obtained is very crystalline and has a preferential direction of growth towards the direction (0,0,1). It has fibrous morphology, unlike that obtained with subcritical methods, so it would look more like mineral tobermorite which is composed of fibers. The supercritical water, being highly energetic, would allow the formation of the more stable morphology, but to ratify this would be necessary to do modeling studies. Finally the type of 11Å tobermorite obtained was subjected to a heat treatment at 300 ° C for 24 hours. In this case the obtained product is anomalous. In order to know whether the fiber-like morphology obtained was related to the fact that the reaction was carried out in the supercritical state, or if it was due to a continuous reactor, the supercritical reaction was carried out in a batch reactor under supercritical conditions. By means of this new route of synthesis also it was possible to obtain crystalline tobermorite. However, since the reaction was not optimized and due to the difficulty to control the kinetics, the product obtained was not pure. Among other things, xonotlite was obtained as a by-product. The electron microscopy analysis showed that the product was also fibrillar, so it was found that the morphology is given by the supercritical conditions and not by the reactor model.

Thus, the possibility of synthesizing tobermorite at high temperatures under metastable conditions is demonstrated if the kinetics of the reaction is controlled, although the literature up to now said that it was not possible due to its metastability. On the other hand, it has been possible to obtain two new synthetic routes for tobermorite and xonotlite by means of which the final product is obtained in a matter of seconds instead of hours as it appears in the literature.

The objective of synthesizing this type of particles was to use them as seed in cement paste to check if they have an accelerating effect on the setting. Calorimetric measurements and strength tests were performed to verify this. For the xonotlite, it was verified its accelerating effect in the first hours of setting, obtaining results of compression strength two times higher than the reference to the 6 hours of setting. For tobermorite, more parameters were measured, such as the influence of Al in the

structure, the mode of incorporation of the seeds in the paste and finally the dosage. It was verified that in all cases the tobermorite has an accelerating effect with respect to the reference during the first 24 hours of setting. It was found that the % Al in the sample (and consequently the crystallinity of the sample) does not affect the seed effect. Secondly, it was found that better results were obtained by adding a dose of 5% tobermorite than any other lower dose; obtaining in this case compression strengths up to three times more than the reference after only six hours of setting. Finally, it was verified that the way of adding the seeds in the cement paste affects considerably the mechanical resistance to compression. When the seeds are dried and added to the paste in this way, there are fewer and bigger nucleation points, and therefore less seed effect. However if the seeds are included without having previously dried them, they are more dispersed and the seeding effect is more pronounced. The mechanical strength at compression after six hours of setting for samples with a dose of 2% of the seeds without drying, is six times higher than the reference and two times higher than the sample with dry seeds. In this case the water is so embedded in the particles that it is impossible to add a higher seed dose than 2% because the workability of the cement paste.

With all this, we can conclude that in this thesis the effect of Al in the structure of the tobermorite has been studied. Also, a new method has been developed for the synthesis of xonotlite and tobermorite based on the technique of supercritical fluids which can reduce the reaction times described in the literature from several hours to only a few seconds. The accelerating effectiveness of these two compounds as seed in cement pastes has also been proved.

GENERAL INTRODUCTION

Cement is the most used material in the world just after water. The society nowadays demands more and more fast and cheap civil structures and houses and cement is a very versatile material and can satisfy this demand. The advances in this technology have optimized the building industry, improving the mechanical resistances, the durability, the construction times... Nowadays many houses and constructions are built from precast pieces made of concrete that considerably reduce the time required to rise a building, or to do a civil structure and therefore, the cost is also reduced. However, the cement industry is also one of the most pollutant ones in the world due to the high production volumes annually. In spite of the construction crisis in Europe, the global production and consumption of cement has been increased during the last year and it is estimated to keep on growing during the following years.

Given the importance of this industry, it is very important to propose innovative solutions in order to fulfill the necessities of the society and remediate the weak points of this material. Some are made to change esthetic character such as the texture or the color, others search to improve the durability of the cement, others try to assess the workability of the cement paste and others regulate the setting times of the concrete. This work is framed in this last case as the objective of this work is to synthesize and test the performance of new accelerating additives in cement pastes. The objective is to shorten the setting process; this is required for cold climates where the hydration water can freeze, in the precast concrete industry to produce faster and also, in the civil structures or in the classic house building industry to gain strength at short times. The last generation of accelerating additives are based on nanometric calcium silicate hydrates. This trend is based on the good compatibility of these materials with the cement paste. In this PhD we have mainly worked on two calcium silicate hydrates: xonotlite and tobermorite and proposed a new synthesis method using supercritical water. The aim is to find a new synthesis route that can optimize and make more profitable the hydrothermal routes that exist nowadays which generally are very long. The synthesis in supercritical conditions can reduce drastically the reaction times and the continuous technology that will be developed also makes the reaction more sustainable.

In the first chapter of the thesis we introduce the main concepts that are going to be developed during the whole work. First, it is introduced the cement material explaining the history and evolution of this compound up to nowadays and the properties that make it so special and demanded. It will be explained the chemistry that involves the hydration process of the cement and it will be explained the function of the accelerating additives and which are the most used nowadays. In the second part of this chapter it will be done an extensive structural description of xonotlite and tobermorite and their politypes. In the last part of the chapter it will be introduced the hydrothermal synthesis, the history of this kind of process and the advantages derived from it in comparison with other methods. Then, it will be described what the literature tells about the hydrothermal synthesis of xonotlite and tobermorite. This information is completed with an extended summary of the syntheses in Annexes 1 and 2. To conclude it will be introduced the supercritical water system, the special properties in this domain of the phase diagram and the advantages of using it for hydrothermal syntheses.

In the second chapter is described all the equipments and materials used for the synthesis of the material under sub and supercritical hydrothermal methods and the characterization techniques for the product. It is also described the equipment employed to prepare the cement paste and the machines used in the mechanical tests.

In the third chapter is described the experimental work done related to the synthesis of xonotlite and tobermorite. The first part explains the subcritical hydrothermal syntheses carried out, the reaction conditions and the variables studied for both xonotlite and tobermorite. Then there is a long characterization of the phases produced in order to throw some light about some aspects that were still not clear about these two phases. In the second part it is described the supercritical hydrothermal synthesis. As it is carried out in a home-made continuous system, the first step was to adapt a generic continuous set-up to our necessities, as function of the problems found during the optimization process. Once the optimal reactor was obtained, both the synthesis of xonotlite and tobermorite were carried out and their product was carefully characterized as it had never been synthesized before under these conditions.

In the last chapter it is described the accelerating effect of the xonotlite and the tobermorite synthesized under subcritical hydrothermal methods. This seeding effect was studied both with calorimetric measurements and with mechanical test.

To summarize, this thesis follows the complete path from the hypothesis that xonotlite and tobermorite could work as acceleration additions in cement paste, up to the test of their effect in cement paste, passing through the development of a new synthesis route to produce them.

