Estudio de la dinámica del agua confinada en silicato de calcio hidratado mediante espectroscopia dieléctrica.

Silvina Cerveny. *Centro de Física de Materiales (CSIC, UPV/EHU) - Materials Physics Center.*

En este trabajo, se analiza el comportamiento del agua confinada en silicato de calcio hidratado (gel C-S-H) mediante espectroscopia dieléctrica de banda ancha a bajas temperaturas (110-250 K). Se examinaron contenidos de agua entre el 6 % en masa y 15 % en masa, intervalo en el cual agua permanece en un estado amorfo. Por medio de la técnica dieléctrica se revelan tres procesos de relajación (denominados 1, 2 y 3 desde el más rápido hasta el más lento). La dependencia con la temperatura de estos procesos depende fuertemente del contenido de agua, en especial la intensidad dieléctrica y el tiempo de relajación. En este trabajo se discutirán características de estos procesos durante la hidratación del gel C-S-H.

1. Introducción

Nuestra sociedad actual está literalmente construida sobre cemento. Por este motivo este material es y ha sido muy estudiado por la comunidad científica. Cuando agregamos agua a los granos de cemento (hidratación), tienen lugar reacciones químicas exotérmicas que producen un esqueleto sólido llamado `pasta de cemento´ que evoluciona en el tiempo. Durante la hidratación, los constituyentes básicos del cemento (silicato tricálcico C_3S, silicato dicálcico C_2S, aluminato tricálcico C_3A y ferroaluminato tetracálcico C_4FA) reaccionan dando lugar a diversos productos hidratados. Los silicatos cálcicos (C_2S y C_3S) se transforman básicamente en silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) e hidróxido de calcio (CH). En este trabajo, nos ocuparemos de la hidratación de una de estas fases (el gel C-S-H) ya que es el componente mayoritario de los productos de hidratación de la pasta de cemento que representa aproximadamente el 60% del volumen si la hidratación es completa. El gel C-S-H es un material con una estructura con poros de diferentes tamaños y formas. Los tamaños de dichos poros pueden variar entre 1 y 100 nm. Se cree que dicha estructura es decisiva en propiedades tales como la durabilidad.

Durante el proceso de hidratación el agua puede encontrarse en diferentes estados:

1. Agua químicamente ligada (también llamada no evaporable): es aquella que forma parte del sólido generado, o sea, la que se combina con el cemento para producir una nueva fase de agua y cemento.

2. Agua físicamente ligada (también llamada químicamente adsorbida): es aquella que se encuentra adsorbida a la superficie de las partículas de gel.

3. Agua libre: el resto del agua que se encuentra en la pasta y ocupa los poros capilares más grandes.

Por otro lado y para comprender la estructura del gel C-S-H, se han desarrollado en la literatura diferentes modelos microestructurales basados en la formación de poros. De entre los modelos desarrollados el más novedoso, y el que parece explicar la mayor parte de los resultados experimentales acerca de los cementos hidratados, es el modelo coloidal propuesto por Jennings [1, 2]. Según este modelo, la unidad básica del gel C-S-H es una partícula coloidal (glóbulo) que tiene un tamaño de alrededor de 4 nm con una estructura de capas internas. Durante la hidratación, estos glóbulos se agrupan para producir una estructura porosa con dos longitudes características: pequeños poros (dimensiones 1-3 nm) y poros mayores (dimensiones 3-12 nm). En consecuencia, el agua podría localizarse en zonas cuyo tamaño varía entre 1 y 12 nm. Desde este punto de vista el agua en el gel C-S-H estaría localizada en poros nano-métricos. El agua alojada en cavidades nano-métricas se conoce como agua confinada.

La dinámica del agua en geometrías confinadas es uno de los grandes retos que han fascinado a la comunidad científica debido a su repercusión significativa en varios campos de las ciencias biológicas, químicas y físicas. Desde este punto de vista, es importante conocer cómo la dinámica del agua se modifica en presencia de diferentes entornos. En este trabajo pretendemos analizar cómo se modifica la dinámica del agua en un entorno hidrofílico (presencia de grupos hidroxilos) y en áreas reducidas (del tamaño de algunos nano-metros).

A pesar de que los cementos son los materiales más utilizados, persisten algunas preguntas básicas acerca de su estructura interna, el contenido de agua, y su efecto en el comportamiento del gel C-S-H. En este trabajo proponemos una nueva metodología para aproximarnos al estudio del agua contenida en el gel C-S-H basado en la espectroscopia dieléctrica de banda ancha. Para ello, hemos analizado la dependencia de las propiedades dieléctricas con el nivel de hidratación a bajas temperaturas. Como veremos, la variación con el contenido de agua da lugar a cambios en la respuesta dieléctrica de este sistema lo que nos permitirá determinar donde están alojadas las moléculas de agua.

2. Técnicas experimentales

2.1 Muestras

Las muestras analizadas en este estudio fueron preparadas a partir de la hidratación del silicato tricálcico (C_3S). Se mezclaron 5 gramos de C_3S con 1.400 gramos de agua destilada. Estos ingredientes se mezclaron durante 39 días para obtener un sólido que fue secado a 60 ºC durante una hora. El contenido de agua en el gel C-S-H hidratado (expresado en gramos de agua/gramos de cemento seco) fue c_w=28 % en masa. Estas muestras fueron provistas por la empresa Labeín-Tecnalia. Otros detalles pueden observarse en la referencia [3].

A partir de esta mezcla se prepararon muestras experimentales con diferentes niveles de hidratación secando dicha mezcla en un horno de vacío a no más de 100 ºC con el fin de no generar daños estructurales durante la evaporación. En la Tabla 1 se muestra el contenido de agua (c_w) obtenido a partir de mediciones de termo-gravimetría. Las muestras fueron etiquetadas como CSH-06, CSH-09, CSH-11, y CSH-15 de acuerdo con el nivel de agua presente en cada una.

2.2 Medidas

La espectroscopia dieléctrica de banda ancha es una técnica muy versátil que nos permite medir la permitividad dieléctrica en un amplio rango de frecuencias y temperaturas (frecuencias desde 10^{-2} Hz a 10^{8} Hz y temperaturas desde -190 ºC hasta 400 ºC).

Básicamente, el método se basa en medir la interacción de un campo eléctrico externo con el momento dipolar eléctrico de la muestra. Midiendo las fluctuaciones del campo eléctrico, es posible conectarlas con la dinámica de la muestra a escala molecular. Debido al hecho que el agua tiene un momento dipolar alto comparado con el del cemento, esta técnica es muy adecuada para estudiar la dinámica del agua en un amplio rango de frecuencias y temperaturas.

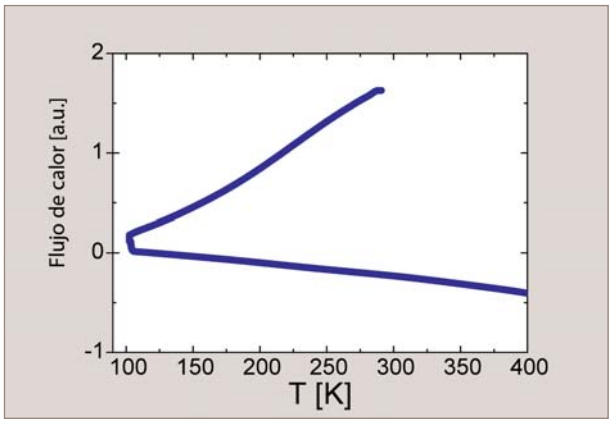
El equipo utilizado fue un espectrómetro Novocontrol Alpha que permite medir la permitividad dieléctrica compleja, $\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon'(\omega) - i\,\varepsilon''(\omega)$, $\omega=2\pi f$, en el rango de frecuencias (f) desde $f=10^{-2}$ Hz hasta $f=10^{6}$ Hz. Las muestras fueron colocadas entre dos electrodos de oro de 30mm de diámetro y con un espesor de aproximadamente 0,4 mm. Se realizaron mediciones isotérmicas cada 5 grados en el rango de temperaturas entre 110 y 300 K.

Adicionalmente se realizaron medidas calorimétricas utilizando un calorímetro diferencial de barrido (Q2000 TA Instruments) a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Para el análisis termogravimétrico se utilizó un TGA-Q500 (TA Instruments). Todas las mediciones se llevaron a cabo bajo flujo de nitrógeno de alta pureza en el rango de temperaturas de 30 a 800 ºC con una rampa de 10 K/min.

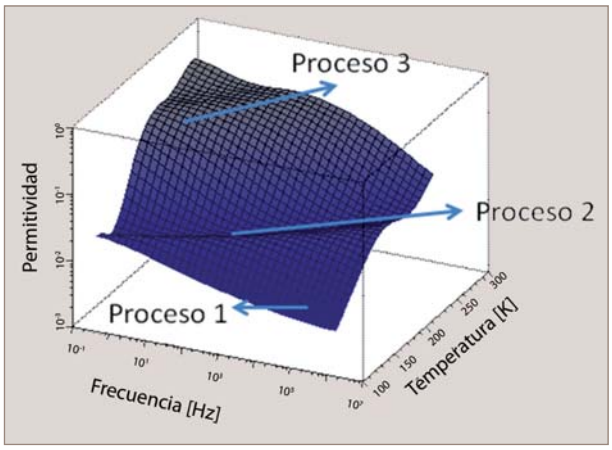
3. Resultados

Ya que las mediciones dieléctricas fueron realizadas a bajas temperaturas, primero necesitamos caracterizar el comportamiento del agua dentro del gel C-S-H por medio de calorimetría diferencial de barrido. De esta manera podemos comprobar si el agua sufre cristalizaciones durante el enfriamiento. La Figura 1 muestra la respuesta calorimétrica para la muestra con mayor contenido de agua (muestra CSH-15). Podemos observar que no existen cristalizaciones o fusiones ni durante el enfriamiento ni durante el calentamiento. Por lo tanto el agua contenida en el gel C-S-H permanece amorfa para todo el rango de temperaturas estudiadas.

■ *Figura 1. Flujo de calor correspondiente a la muestra CSH-15. No se observa ninguna característica calorimétrica a bajas temperaturas.*

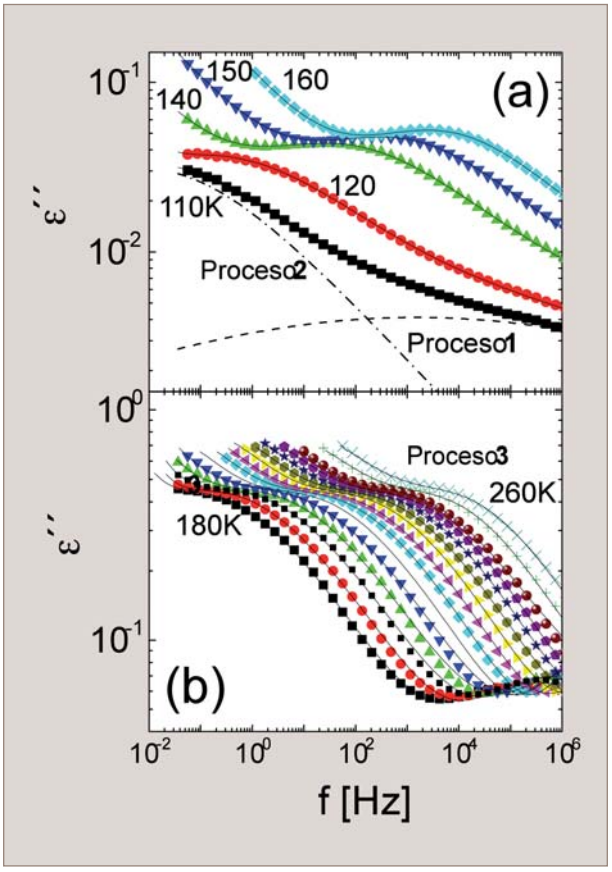


■ *Figura 2. Gráfico tridimensional de la respuesta dieléctrica de la muestra CSH-11. Se muestran tres procesos dieléctricos discutidos en el texto.*



En la Figura 2 se muestra un gráfico tridimensional de la constante dieléctrica $\varepsilon''(\omega)$ en función de la frecuencia y la temperatura para la muestra CSH-11. Además, el mismo conjunto de datos, también se representa como función de la frecuencia a diferentes temperaturas en la Figura 3. Aunque en las figuras sólo se distinguen dos procesos (denominados 2 y 3 respectiva-

■ *Figura 3. (a) Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja (ε´´) en función de la frecuencia para la muestra CSH-11 a diferentes temperaturas (110, 120, 140, 150 y K 160), (b) Espectros de pérdida dieléctrica para la muestra CSH-11 medidos entre 180 y 260 K cada 5 K. La línea continúa a través de los datos experimentales representa el ajuste utilizando la ecuación (1). En (a) la línea de puntos representa la relajación correspondiente al proceso de 1, mientras que la línea discontinua, punteada representa el proceso 2.*



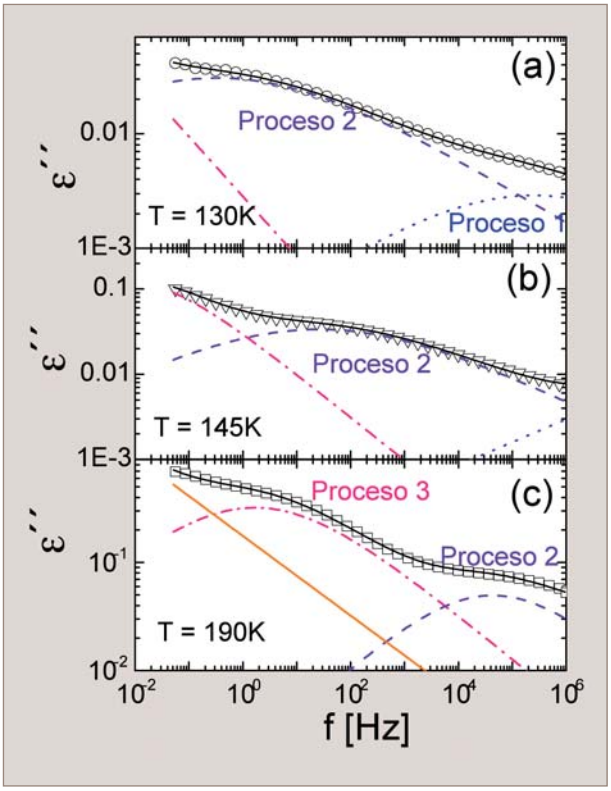
mente), durante el procedimiento de ajuste es necesario tener en cuenta un tercer proceso adicional a altas frecuencias y bajas temperaturas (denominado 1). Por lo tanto, concluimos que la respuesta dieléctrica del gel C-S-H se puede descomponer en tres procesos de relajación. En este trabajo sólo nos centraremos en la discusión de los procesos 2 y 3 que, como veremos, están relacionados con el agua confinada en estos materiales.

Para poder describir los datos dieléctricos, es necesario utilizar función de ajuste. Como los procesos observados son simétricos, para describir los datos dieléctricos se han utilizado una superposición de tres funciones Cole-Cole (CC) [4]

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^{3} \frac{\Delta\varepsilon_j}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha j}]} - i\,\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega^s} \qquad (1)$$

cada una de ellas relacionada con los tres procesos observados en las figuras 2 y 3. En la ecuación (1) (σ/ωs) es la contribución de conductividad generalizada y αj es un parámetro que determina la forma simétrica del pico de relajación (0<α ≤1).

■ *Figura 4. Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja ε*(f) para la muestra CSH-15 a tres temperaturas diferentes 130 K (a), 145 K (b) y 195 (c). La línea continúa a través de los puntos de datos es el ajuste de una superposición de la parte imaginaria de tres Cole-Cole funciones para los procesos de 1, 2 y 3 (ver texto).*



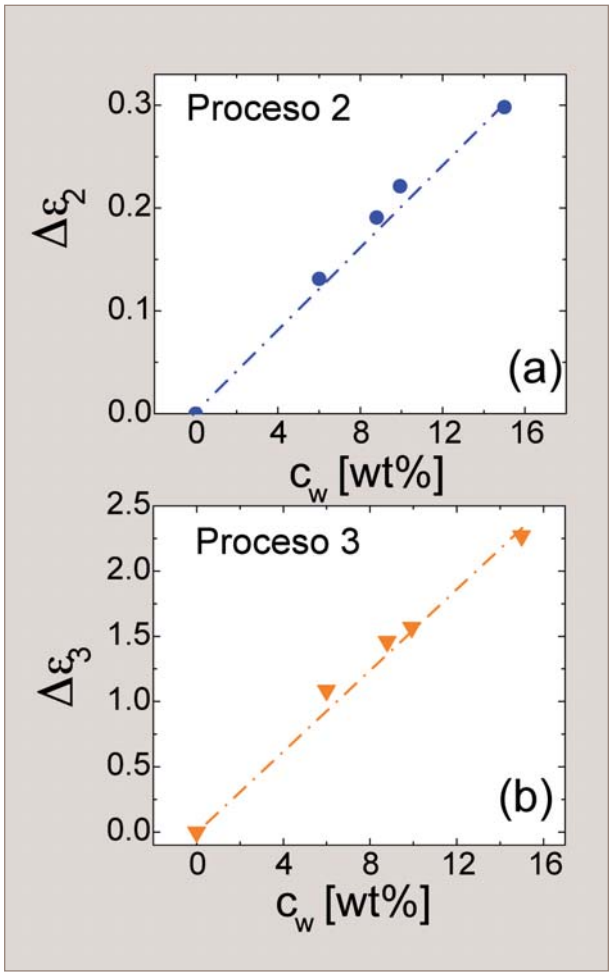
$\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, es la intensidad de la relajación donde ε_∞, y ε_s son los valores de la constante dieléctrica relajada y no-relajada respectivamente , τ_j es un tiempo de relajación característico y ω la frecuencia angular. En las figuras 4(a)–4(c) se muestra un ejemplo del procedimiento de ajuste para la muestra CSH-15 a diferentes temperaturas [T=130, 145, and 190 K in figuras 4(a)–4(c), respectivamente]. La descripción de los datos con este modelo resulta muy satisfactoria.

El procedimiento de ajuste nos permite estudiar las variaciones con la temperatura y con el nivel de hidratación de dos parámetros importantes que describen el pico de pérdida: la intensidad (Δε) y los tiempos de relajación (τ).

La intensidad de la relajación resulta independiente de la temperatura pero está obviamente afectada por la cantidad de agua. En las figuras 5(a) y 5(b) se grafican los valores promedio de $\Delta\varepsilon_j$ como una función de c_w. En todos los casos, se observa un aumento con el contenido de agua.

La dependencia de la temperatura de los tiempos de relajación para las muestras CSH-6 y CSH-15 se muestra en las figuras 6(a)-6(d). Los tiempos de relajación muestran diferente dependencia con la temperatura en función del contenido

■ *Figura 5. Intensidad dieléctrica promedio para los procesos de 2 y 3 observados en gel C-S-H en función del contenido de agua. La intensidad dieléctrica aumenta con la concentración de agua, lo que indica que estas moléculas están involucradas en todos los procesos observados dieléctrica.*



de agua en las muestras. Para las concentraciones de agua inferior al c_w=10 % en masa, todos los procesos (1-3) siguen un comportamiento de Arrhenius en el rango de temperaturas analizado. Sin embargo, cuando se alcanza una concentración del 11 % en masa, el proceso 2 se aparta del comportamiento Arrhenius a T=140 K. Por otra parte, a la mayor concentración de agua analizada (c_w=15 % en masa), el proceso 3 es evidentemente no Arrhenius, mientras que el proceso 2 presenta dos comportamientos diferentes: por debajo de 145 K es Arrhenius mientras que por encima se aparta de este comportamiento (ver Figura 6(b)).

En el intervalo en el cual los tiempos de relajación muestran una dependencia con la temperatura-tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp (E_a / kT)] \qquad (2)$$

se calcularon las energías de activación (Ea) y log (τ0). Ambos valores se muestran en la Tabla 1 para los procesos de 2 y 3, respectivamente.

4. Discusión

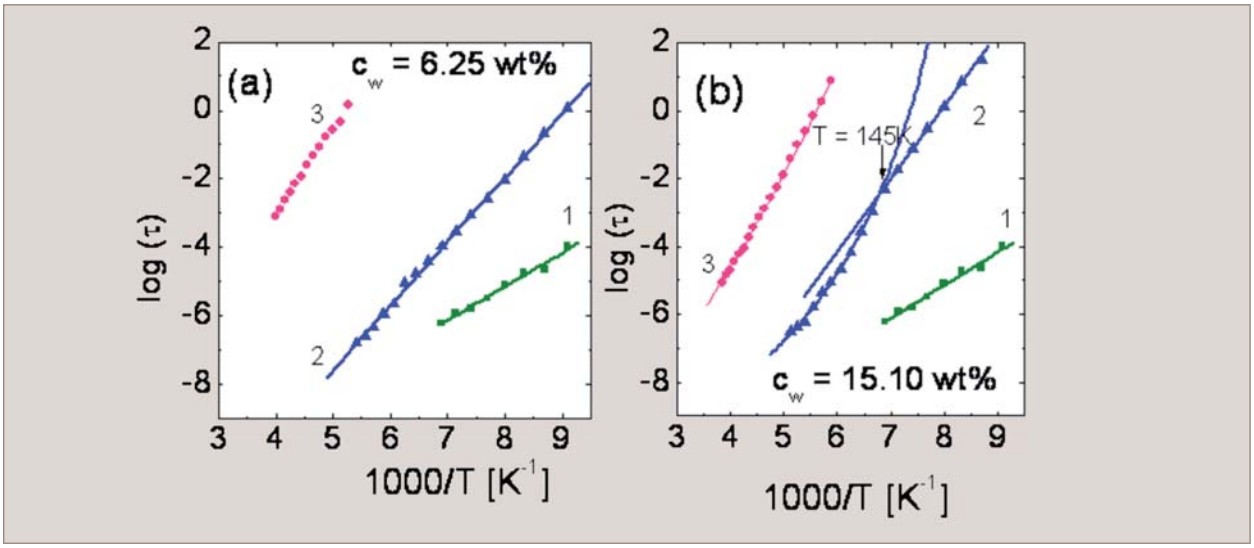
Como se ha mencionado en la introducción, la estructura precisa del gel C-S-H es aún objeto de debate en la literatura. Sin embargo, la mayoría de los modelos actuales describen al gel C-S-H, como una red de pequeñas partículas sólidas (nano-métricas) con agua atrapada en dicha red. La superficie de estas partículas es de tamaño variable y está cubierta de grupos hidroxilo procedente de grupos silanol (SiOH) y grupos de Ca(OH). Además de las superficies, y debido a la naturaleza del gel C-S-H, existen agujeros nano-métricos entre partículas donde el agua también podría alojarse. El tamaño y la forma de las partículas y los canales donde el agua puede estar localizada varía entre 1 y 100 nm. Con estas ideas presentes, intentaremos describir los procesos 2 y 3 que observamos previamente mediante la espectroscopia dieléctrica.

El hecho de que la intensidad dieléctrica de los procesos observados en el gel C-S-H hidratado aumente con la concentración de agua (ver Figura 5), indica que todos los procesos dieléctricos están relacionados con la reorientación de las moléculas de agua. Además, las energías de activación de los procesos 2 y 3 son compatibles con los valores de energías de activación de procesos dieléctricos de agua correspondientes a otros sistemas (por ejemplo soluciones acuosas de polímeros o incluso agua confinada en otros sistemas) [5, 6]. Por lo tanto podemos concluir que los procesos observados en el gel C-S-H están relacionados con las moléculas de agua presentes en las muestras.

4.1 Dinámica del agua a bajos niveles de hidratación

Como se ha mencionado anteriormente, la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura correspondientes a los procesos de 2 y 3 cuando $c_w \leq 10$ % en masa presenta un comportamiento tipo Arrhenius en todo rango de temperaturas estudiado [ver Figura 5 (a) y 5 (b)]. Cabe señalar que para este contenido de agua se detecta (por medio de curvas de absorción) la formación de una monocapa de agua en las paredes de los poros [7, 8]. En consecuencia, podemos concluir que, cuando tenemos menos de una monocapa de agua en la superficie del gel C-S-H, los procesos dieléctricos 2 y 3 muestran una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius. La observación de un comportamiento Arrhenius está de acuerdo con lo previamente observado en soluciones acuosas de polímeros sintéticos (con concentraciones de agua menores que el 30 % en masa) y también con lo observado para soluciones de azúcares (para concentraciones de agua menores que 20 % en masa). Para estas bajas concentraciones de agua, las moléculas de agua establecen pocos enlaces hidrógeno con los sitios hidrofílicos disponibles y, por este motivo, los tiempos de relajación muestran un comportamiento Arrhenius en todo el rango de temperatura. Adicionalmente, los espectros de relajación correspondientes a los procesos de 2 y 3 son simétricos. Todas estas características, junto con la dependencia con la temperatura tipo Arrhenius de los tiempos de relajación, son típicas de relajaciones secundarias (locales). Es decir que las moléculas de agua deberían estar separadas unas de otras y moverse independientemente.

Figura 6. Dependencia con la temperatura del tiempo de relajación τ(T) para las muestras analizadas en este trabajo. A baja hidratación los tres procesos tienen una dependencia tipo Arrhenius [véase (a)] mientras que para altas hidrataciones el proceso 2 presenta un cruce de dos comportamientos a T=145 K y el proceso 3 presenta una dependencia VFT con la temperatura.



Centrémonos ahora en el proceso 2. La energía de activación correspondiente a este proceso es, en promedio, de 0,38 eV (ver Tabla 1). Este valor de energía es similar al encontrado en otras soluciones acuosas a bajo nivel de hidratación. Además, este valor es menor que la energía asociada con la reorientación dieléctrica de moléculas de agua con un gran número de enlaces de hidrógeno (0,54 eV). Por lo tanto, podemos concluir que las moléculas de agua en el gel C-S-H que contribuyen al proceso 2 no están involucradas en una red con un alto número de enlaces de hidrógeno por molécula de agua. En su lugar, estas moléculas establecen un pequeño número de puentes de hidrógeno con grupos hidrofílicos que existen en la superficie del gel C-S-H.

Ahora nos concentraremos en el proceso 3. Este proceso es significativamente más lento que el proceso 2, por lo que se debe a la reorientación de una población diferente de moléculas de agua. Su energía de activación (aproximadamente 0,52 eV, véase la Tabla 1) se corresponde con moléculas de agua que participan en más de un enlace hidrógeno. Sin embargo, la respuesta dinámica continua siendo Arrhenius y por tanto, estas moléculas de agua no pueden estar involucradas en movimientos cooperativos. Consecuentemente, un escenario donde las moléculas de agua responsables del proceso 3 están conectadas por más de un puente de hidrógeno (es decir, las moléculas de agua forman grupos pequeños) es consistente con nuestros resultados.

En resumen, para contenidos de agua menores que 10 % en masa existen dos poblaciones de moléculas de agua. El proceso 2 es compatible con las moléculas de agua ligadas a grupos hidrofílicos, mientras que el proceso 3 es compatible con `pequeños grupos´ de moléculas de agua.

4.2 Dinámica del agua a los altos niveles de hidratación

Finalmente nos centramos en las muestras con mayor contenido de agua (c_w>10 % en masa) donde se observan cambios en el comportamiento dinámico con respecto a los bajos contenidos de agua. En primer lugar nos centraremos en el proceso 2. En contraste con los resultados de bajo contenido de agua, la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación para la muestra con c_w=11 % en masa muestra un alejamiento del comportamiento Arrhenius alrededor de T=(140±5) K. Para la mayor concentración de agua investigada (c_w=15 % en masa) existe un "crossover" a T=145 K entre dos comportamientos diferentes [ver Figura 5b]: la dependencia es tipo Arrhenius a bajas temperaturas y no- Arrhenius a altas temperaturas. La dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura por encima de 145 K puede describirse mediante la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) [9]

$$\tau_a=\tau_0 \exp (D\, T_o/T-T_o) \qquad (3)$$

Tabla 1. Energía de activación E_a y factor pre-exponencial (log (τ_o[s]) correspondiente a los procesos 2 y 3 mostrados en las Figura 6.

Muestra	c_w [wt %]	Proceso 2		Proceso 3	
		log (τo[s])	E_a [eV]	log (τ_o[s])	E_a [eV]
CSH-06	6,00	- 16,9±0,1	0,37±0,02	- 13,2±0,1	0,52 ±0,02
CSH-09	8,80	- 17,3±0,1	0,39±0,02	- 13,6±0,1	0,54±0,02
CSH-10	9,90	- 16,5±0,4	0,39±0,02	- 15,1±0,2	0,54±0,02
CSH-15	15,1	- 17,0±0,2	0,43±0,02	-	-

Con los siguientes parámetros: τ_o=- 11,03 s, T_o=95,9 K y D=10,6. En trabajos anteriores, se relacionó la existencia de tal "crossover" con efectos de confinamiento (efectos de tamaño finito sobre las moléculas de agua). Los efectos de tamaño finito en el comportamiento dinámico de los polímeros se observan generalmente para tamaños de confinamiento (d) entre 1 y 3 nm. En particular, para las moléculas de agua los efectos de confinamiento se han observado para confinamientos de grafito oxidado (d<1 nm) [6], agua confinada en tamices moleculares, "molecular sieves", (d=1 nm) [10] y agua confinada en MCM-41 (d≈3,1 nm) [11]. En el marco de estas ideas, las moléculas de agua responsables del proceso de 2, pueden estar situadas en los poros del gel de pequeño tamaño y por lo tanto, pueden observarse efectos de confinamiento en su comportamiento dinámico. Como se mencionó anteriormente, la aparición del "crossover" en la dinámica del agua a T=145 K, ocurre para una concentración de agua igual a la necesaria para la formación de una mono-capa de agua en las paredes de los poros.

Finalmente nos ocuparemos del proceso 3. En este proceso también se evidencia un cambio en la dependencia con la temperatura para un umbral de alrededor de c_w=10 % en masa ya que la dinámica cambia de Arrhenius (a bajo contenido de agua) a no-Arrhenius (para alto contenido de agua).

Sin embargo, no existe un "crossover" en la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación. En cambio, la dependencia de los tiempos de relajación correspondientes al proceso 3 para el mayor nivel de hidratación [Figura 5b] tiene un comportamiento no-Arrhenius, que puede ser descripto con una ecuación VFT con los parámetros τ_o =-11.7, T_o=70 K, y D=42. Notemos que los parámetros VFT son significativamente diferentes de los obtenidos para el proceso 2. El hecho de que la dependencia de los tiempos de relajación sigua una relación VFT es típico de sistemas formadores de vidrio con una dinámica de naturaleza cooperativa. En otras palabras, cuando tenemos más de una mono-capa de moléculas de agua éstas son capaces de realizar movimientos cooperativos como se observa en la respuesta dieléctrica.

En resumen, podemos concluir que ambos procesos (2 y 3) representan la relajación de las moléculas de agua pero localizadas en diferentes poros. Nosotros atribuimos la relajación más lenta (proceso 3) al comportamiento colectivo de grupos de moléculas de agua dentro de poros relativamente grandes mientras que el proceso 2 se atribuye al agua en los poros pequeños (<1 nm).

5. Conclusiones

Mediante la técnica de espectroscopia dieléctrica hemos detectado la presencia de dos procesos de relajación, cada uno relacionado con moléculas de agua localizadas en diferentes áreas. La dependencia con la concentración de agua y la temperatura correspondientes al proceso 2 da información importante acerca de la naturaleza y la localización de este tipo de agua en el gel C-S-H hidratado. La presencia de efectos de confinamiento (que se manifiesta como un "crossover" en la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación) para las mayores concentraciones de agua estudiadas, indica que las moléculas de agua `sienten´ la restricción de un contorno. Esto implica que las moléculas de agua responsables del proceso 2 se encuentran en poros de escala nanoscópica y, teniendo en cuenta los estudios previos de agua confinada, los tamaños de confinamiento debe ser del orden de unos pocos nanómetros. Por otra parte, teniendo en cuenta que el "crossover" se produce para las concentraciones de agua por encima de la correspondiente a una mono-capa y que, ésta mide aproximadamente 0,35 nm, el agua que produce el proceso 2 debe estar alojada en poros de menos de 1 nm. En cuanto a las moléculas de agua responsables del proceso 3, éstas no presentan ningún efecto de confinamiento lo que indica que para este tipo de agua no existen restricciones topológicas. En este sentido, el proceso 3 es compatible con el agua en los poros más grandes.

Aunque queda mucho trabajo por desarrollar, la técnica parece promisoria para estudiar la distribución de agua en estos materiales y poder relacionar estos resultados con propiedades estructurales de los cementos.

6. Aagradecimientos

Se agradece la colaboración del Dr. Jorge Dolado (Labein-Tecnalia) y la financiación del programa Etortek, el programa DYNACOP y del ministerio de educación español (MAT-22007-63681).

7. Bibliografía

1. H. M. Jennings. "Cem. Concr. Res.". 30, 101 (2000).
2. H. M. Jennings. "Cem. Concr. Res.". 38, 275 (2008).
3. S. Cerveny; S. Arrese-Igor; J. Dolado; J. Gaitero; A. Alegría y J. Colmenero. "J. Chem. Phys". 134, 034509 (2011).
4. R. H. Cole y K. S. Cole. "J. Chem. Phys". 10, 98 (1942).
5. S. Cerveny; A. Alegría y J. Colmenero. "Phys. Rev. E" 77, 031801 (2008).
6. S. Cerveny; F. Barroso-Bujans; A. Alegria y J. Colmenero. "J. Phys. Chem. C"; 114, 2604 (2010).
7. T. C. Powers y T. L. Brownyard. "J. Am. Concr. Inst." 43, 101 (1947); 43, 249 (1947); 43, 469 (1947); 43, 669 (1947); 43, 845 (1947); 43, 865 (1947); 43, 933 (1947); 43, 971 (1947).
8. Kalliopi K.; Aligizaki. "Modern Concrete Technology Series"; v.12, Taylor & Francis, London (2006).
9. H. Vogel; Phys. Z. 22, 645 (1921); G. S. Fulcher. "J. Am. Chem. Soc."; 8, 339 (1925); 8, 789 (1925).
10. J. Sjostrom; J. Swenson; R. Bergman y S. Kittaka. "J. Chem. Phys."; 128, 154503 (2008).
11. H. Jansson y J. Swenson. "Eur. Phys. J. E."; 12, S51 (2003).