

Materiales base cemento con agentes curativos

*Cement based materials with healing agents***

Isabel MiñanoBelmonte^a, Carlos J. Parra Costa^a, Francisco J. Benito Saorin^a, Carlos Rodríguez López^b, Pilar Hidalgo Torrano^c, Mariano Calabuig Soler^a.

^aDepartment of Architecture and Building Technologies, Technical/Polytechnic University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 30203 Cartagena, Spain.

^bDepartment of ConstructionMaterials, Centro Tecnológico de la Construcción, Polg. Oeste, 3082011 Alcantarilla, Spain.

^cDepartment of Innovation and Environment, Cementos La Cruz, S.L., Paraje Tres Santos s/n, 30640 Abanilla, Spain.

RESUMEN

La investigación consiste en el diseño de unos nuevos materiales cementantes con capacidad de mitigación de daños microfisurativos mediante curación autónoma. Esta radica en la caracterización de los materiales a emplear, estudio de los agentes expansivos (silicato de sodio y nitrato de calcio); análisis de sus propiedades mecánicas y durabilidad. Los resultados revelaron que bajo condiciones de laboratorio, los agentes reparadores aplicados, demostraron ser capaces de producir un aumento del contenido de etringita favoreciendo el sellado de la fisura, conduciendo a una mejora en la durabilidad y en las prestaciones mecánicas.

ABSTRACT

The research consists in the design of the new cementitious materials capable of mitigating microfissurative damage through autonomous healing. This lies in the characterization of the materials to employees, study of the expanding agents (sodium silicate and calcium nitrate); Analysis of its mechanical properties and durability. The results revealed that under laboratory conditions, the applied repair agents proved to be powerful in producing an increase in the content of etringite, favoring the sealing of the fissure. When they heal themselves they lead to an improvement in durability and mechanical performance.

PALABRAS CLAVE: materiales base cemento, silicato de sodio, nitrato de calcio, reparación, fisuras.

KEYWORDS: cement based materials, sodium silicate, calcium nitrate, repair, cracks.

1. Introducción

El diseño, así como la producción del hormigón autocurativo, es un tema de gran interés en la actualidad. La gran propiedad de este tipo de hormigón radica en la capacidad de mitigar los problemas relacionados con el agrietamiento sin intervención externa, lo que conlleva a prolongar la vida útil de las estructuras y mermar los costos de mantenimiento.

Las curaciones pueden ser de dos tipos: autógena y autónoma o autocurativa. Cuando se llenan las fisuras de manera posterior a la hidratación secundaria de partículas anhidras recibe el nombre de curación autógena, mientras que la curación autónoma se obtiene mediante la adición de bacterias, agentes expansivos polímeros, etc[1-13].

De manera directa el empleo de este tipo de material contribuye a mejorar el medio

ambiente, disminuyendo el consumo de cemento por el incremento de la vida útil de las estructuras de hormigón.

Este estudio experimental realizado implica la ejecución de un ambicioso programa de ensayos, empezando por la identificación individual de los principales componentes. Seguidamente, en una segunda etapa, se ejecutan ensayos de caracterización de los morteros autoreparables para conocer sus propiedades mecánicas, microestructura y durabilidad.

2. Materiales y métodos

2.1. Caracterización de los materiales

Se usó Cemento Portland tipo I 52,5R, silicato de sodio (MSS) y nitrato de calcio (NC), cuya composición química de los principales componentes, expresados como óxidos, se obtuvo por Fluorescencia de Rayos X, cuyos resultados viene recogido en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los componentes mayoritarios

	Cemento	MSS	NC
ÓXIDOS	COMPOSICIÓN (%)		
CO ₂	1,21	4,36	
Na ₂ O	0,372	32,13	
MgO	2,52		0,06
Al ₂ O ₃	4,09	0,12	0,017
SiO ₂	16,89	27,84	0,035
P ₂ O ₅	0,176		
SO ₃	4,061	0,022	0,0053
Cl	0,142	0,011	
K ₂ O	1,33	0,147	
CaO	64,74	0,014	
TiO ₂	0,259		
V ₂ O ₅	0,022		
Cr ₂ O ₃	0,011		
MnO	0,0361		
Fe ₂ O ₃	3,507	0,0209	0,0064
CoO	0,001		
NiO	0,009		
CuO	0,0901	0,0045	0,0039
ZnO	0,0764		
Br	0,0017		
Rb ₂ O	0,00497		
SrO	0,104		0,1577
ZrO ₂	0,0027	0,001	0,00536
MoO ₃	0,0115		
BaO	0,053		
PbO	0,015	0,015	
Ca(NO ₃) ₂			75,85

El análisis del cemento CEM I 52,5R para identificar las principales fases mineralógicas se recoge en la Figura 1, donde se aprecia que a 11°~2θ tiene un pico de yeso (CaSO₄·2H₂O), en el pico 12 y 34°~2θ tiene un pico de Calcium manganese aluminium iron oxide (Ca₂MnO₂FeO·8AlO₃), y a 23 y 26°~2θ se tiene los picos de Anhidrita (CaSO₄), a 29, 30 y a 33°~2θ se tienen los picos de carbonato cálcico (CaCO₃). Los silicatos de sodio se producen fundiendo a altas temperaturas carbonato de sodio (Na₂CO₃) con arena sílice especialmente seleccionada. En el difractograma se puede observar como el componente mayoritario aparece con diversos picos marcados de color rojo “SodiumSilicateHydrate” acompañados de

HydrogenSodiumSilicateHydrate ($H_2Na_2[SiO_4][H_2O]_5$) (marcado en color azul). Los picos son muy esbeltos y de gran intensidad, lo que indica que la muestra está formado por partículas con estructura cristalina ordenada. Y finalmente en el análisis del NC por difracción de Rayos X podemos ver que se trata de un material fundamentalmente amorfo, por la desviación observada en la línea base. El componente mayoritario surge en el pico de Nitrocalcite (marcado en color rojo) acompañados de CalciumNitrate (marcado en color verde) y CalciumNitrateHydrate (marcado en color azul).

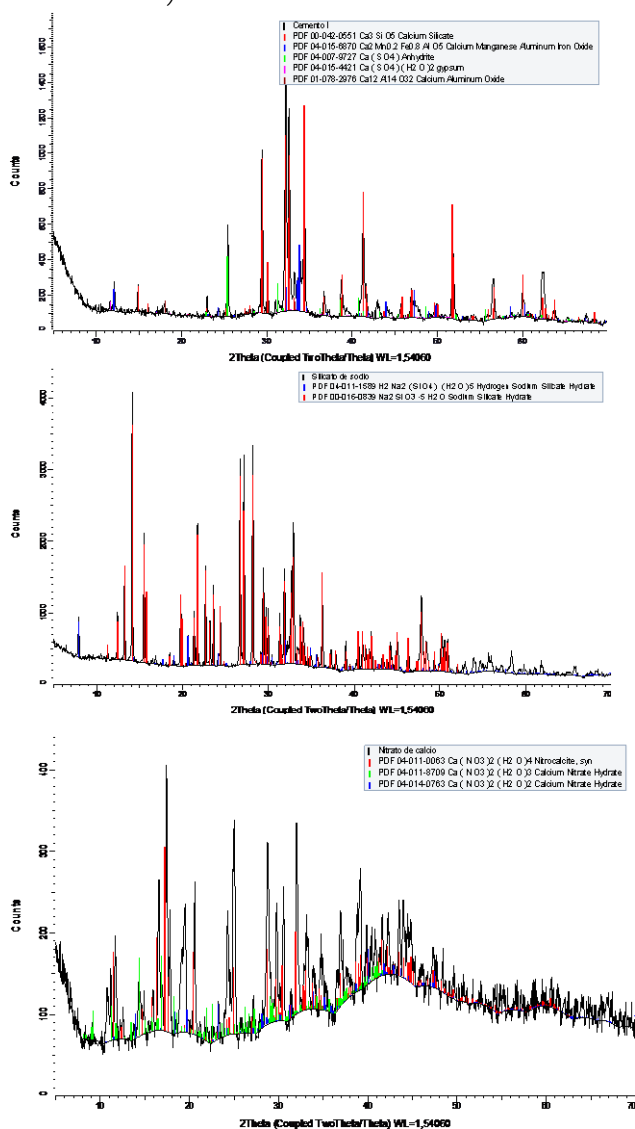


Figura 1. Difractograma de rayos X del CEM I, MSS y NC

2.2. Programa experimental

Para analizar el comportamiento de los morteros autorreparables se prepararon las siguientes mezclas: 450g de cemento, 1350g de arena normalizada y 225g de agua. El contenido del NC y MSS respecto al peso del cemento fue de 3% y 6%.

La prueba para determinar la resistencia a compresión se realizó según establece la Norma UNE-EN196-1, a edades de 7, 28 y 90 días

La profundidad de carbonatación se ha ejecutado en una cámara de carbonatación que consiste en un recipiente hermético al que se ha conectado una bala de CO_2 con flujo continuo. Para acelerar el proceso de carbonatación, la atmósfera generada en la cámara ha sido del 100% de CO_2 . La temperatura se ha mantenido entre 20 y 25°C, y HR entre el 60 y 70%. Se emplean probetas prismáticas 40x40x80mm. Después de 90 días de curado, las probetas se acondicionan a temperatura y humedad ambiente durante 28 días. De las seis caras del prisma, se protegen 4 con cinta adhesiva de aluminio para dirigir la difusión sólo en dos caras. La carbonatación se mide por contraste de solución de fenolftaleína (UNE-112011) realizando mediciones a 3 y 7 días. Previo a la pulverización de la fenolftaleína las probetas se parten en dos mitades. El resultado será el valor medio de al menos dos secciones distintas.

Para el análisis de cloruros se emplea el método colorimétrico. Las probetas para este ensayo son cúbicas de 40mm. Se pintan de manera impermeable y estanca cinco de las caras para obligar la difusión de cloruros en una única cara. Estas permanecen sumergidas en una disolución con el 3% de cloruro sódico hasta la edad de 14 y 28 días.

El análisis de la microestructura se efectuó por microscopio electrónico de barrido (SEM, FEI Quanta 650 FEG), microscopio óptico y la porosidad, mediante porosimetría de intrusión de mercurio (MIP, AutoPore IV9500) siguiendo la norma ASTM D4404-84 (2004).

3. Resultados y discusión

3.1. Efecto del NC y MSS en la resistencia a compresión.

La influencia de diferentes cantidades de NC y MSS en las propiedades mecánicas de la pasta de cemento, y los resultados de la prueba se presentan en la Figura 2. Con la adición de 3% en peso y 6% en peso de NC, la resistencia a compresión de pasta de cemento se mejoró en relación con la muestra de control. Las resistencias a compresión con un 3% de NC aumentaron en un 14,5% y 2,4% a los 7, 28 y 90 días, respectivamente. De manera similar, las resistencias a la compresión del 6% se incrementaron en un 6,2% y un 5% a los 7, 28 y 90 días, respectivamente.

La resistencia del mortero con SS se observa que es muy inferior a la del mortero referencia, siendo las diferencias entre ellos mayor cuanto mayor es la edad de las probetas. Los resultados encontrados son coherentes con lo reportado por diversos investigadores, quienes coinciden en que el uso de SS contribuye a mermar el comportamiento mecánico del material pero mejoran las propiedades autocurativas.

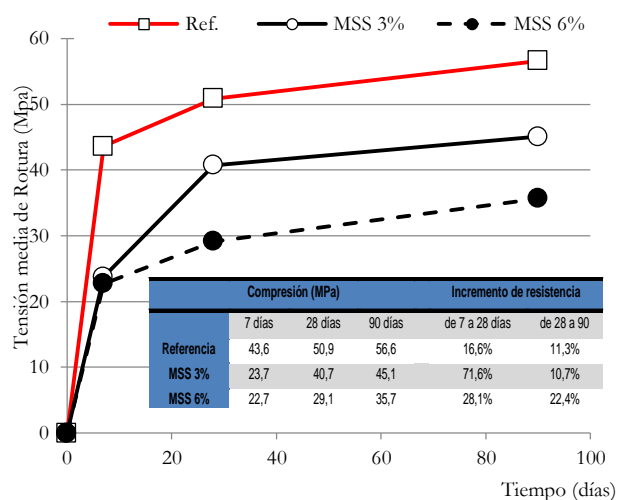
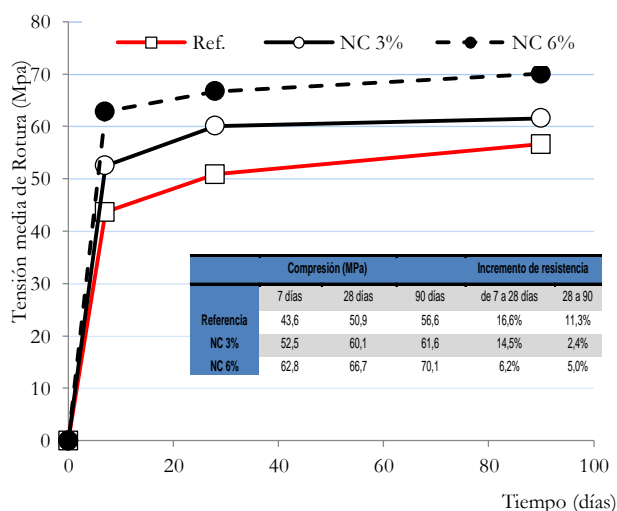


Figura 2. Resistencia media a compresión (MPa)

3.2. Efecto del NC y MSS en la Carbonatación y Cloruros

A los 7 días la profundidad de carbonatación es mayor que a 3 días en todas las mezclas estudiadas. Según Papadakis (2000)[13] y Mira et al., (2002)[14] la profundidad de carbonatación disminuye a medida que los componentes de calcio aumentan. El empleo de NC (6%) disminuye el espesor carbonatado, siendo menor cuanto mayor sea su contenido, no obstante se observa que las diferencias entre el resto de muestras son pequeñas respecto al de Referencia a la edad de 7 días. Los resultados de porosidad presentados en aparatos sucesivos dan evidencia de que el uso de NC puede tener un impacto en la carbonatación, al reducir la porosidad y mejorar la red capilar, refinando y creando mayor tortuosidad.

El nitrato de calcio reduce la entrada de Cl⁻, así como hemos visto anteriormente del CO₂, al presentar este una estructura porosa más refinada. La penetración de cloruros disminuye con la menor porosidad presentada en las muestras con mayor contenido de NC y/o la conectividad de poros y con disminución de la capacidad de unión del cloruro en la matriz.

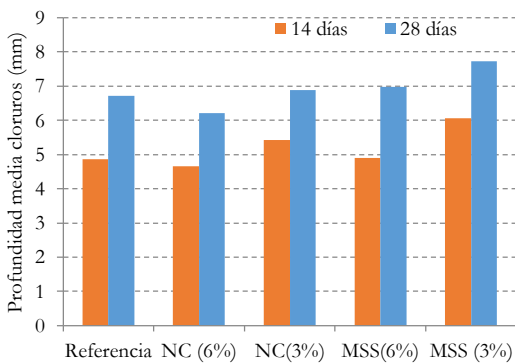
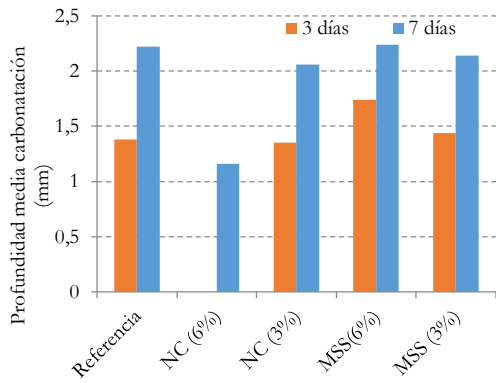


Figura 3. Profundidad de carbonatación y cloruros (mm)

4. Morfología y microestructura

4.1. Porosimetría de intrusión de Mercurio

En la Figura 4 se muestra para cada mortero el incremento de volumen de intrusión de mercurio en función del diámetro equivalente de poro. Destacando, el desplazamiento a la izquierda de la curva puntos negros, perteneciente al NC (6%), lo que implica un refinamiento de los poros que se transforman en poros capilares pequeños y que explicaría la menor cantidad detectada de poros pequeños. El mayor diámetro crítico corresponde al SS (6%), seguido por los morteros que contienen NC (3%), finalmente por el SS (3%) y el NC (6%). Tal y como se ha comentado, esta reducción del diámetro crítico conlleva un refinamiento general en la estructura porosa

que puede apreciarse por el desplazamiento a la izquierda de las distintas curvas.

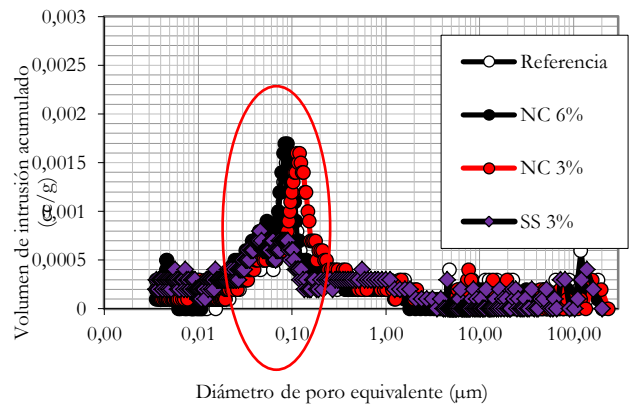


Figura 4. Distribución dimensional de los diferentes poros

A modo de resumen se muestra la Tabla 2 que refleja los valores del diámetro crítico, en donde el empleo de los agentes curativos con 6% de NC y 3% de MSS supone un descenso en el tamaño de diámetro. La muestra NC (6%) tiene valores inferiores de diámetro medio de poro (μm) que la muestra Referencia, el tamaño medio de poro es de $0,086\mu\text{m}$ y $0,08\mu\text{m}$, respectivamente. Este hecho es indicativo de que el NC presentan una estructura porosa más refinada que la muestra sin él, con lo cual previsiblemente presentará un comportamiento mejor para impedir la penetración de agentes agresivos, lo que se traduce en una mayor durabilidad. Otro de los parámetros importantes que estaría relacionado con la finura de la estructura porosa es el tamaño del poro correspondiente a la máxima concentración de los mismos. La muestra de NC 6% y MSS 3% presenta un menor diámetro umbral (δ_u) y diámetro crítico (δ_c), lo que concuerda con una microestructura porosa más refinada

Tabla 2. Características de la porosidad de las mezclas

	Ref	NC (6%)	NC (3%)	MSS (6%)	MSS (3%)
Volumen total de intrusión (cc/g)	0,06 26	0,059 1	0,068 7	0,075 0	0,062 0
Área total de los poros (m²/g)	9,17 08	7,908 4	8,733 3	16,00 74	11,55 10
Diámetro medio de poro (µm)	0,08 6	0,080	0,106	0,830	0,046
Porosidad total (%)	13,6 710	13,01 07	14,84 82	16,00 74	13,37 89
Densidad aparente (g/ml)	2,18 26	2,201 9	2,162 2	2,133 8	2,158 7

El ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio también proporciona el dato de la porosidad total. La porosidad total, con un 13,67 % para el mortero de Referencia y un 13,01 % para el NC (6%), pone en evidencia que esta disminuye con el empleo de NC. Esto es debido a la densificación de la matriz del cemento por la formación de etringita no orientada junto con tobermorita, las cuales hacen la estructura interna del cemento más densa, debido a que en los espacios entre agujas de etringita se forma tobermorita, la cual hace los poros de la estructura interna del cemento más pequeños y aumenta su durabilidad, esto se verá mejor reflejado en los ensayos de SEM.

4.2. SEM

En la figura se muestra la zona fisurada con silicato de sodio (6%), y el análisis comparativo de la composición elemental por energía dispersada. Se puede observar una zona con mayor concentración de átomos de Ca, Si y Na. La presencia del Na en la zona cementante es muy significativa, dado que este elemento está prácticamente ausente en la composición química del cemento [15] como hemos visto en el apartado 2.1.

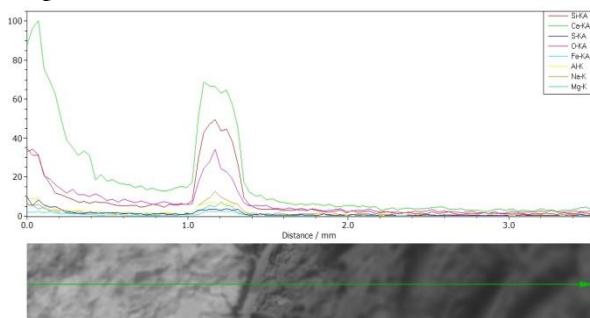


Figura 5. Imagen SEM y su análisis comparativo de la composición elemental de Ca, Mg, Al, Fe, Na y Si

A partir del análisis EDS, los principales elementos químicos de los productos de curación son Si, O, Ca y el Na. Se observa que no hay Ca en el agente original de curación “silicato de sodio”, pero existe una transferencia de este compuesto a la zona fisurada. Ya que los silicatos solubles reaccionan casi instantáneamente con cationes metálicos multivalentes para formar el silicato metal insoluble correspondiente [16], el elemento químico Ca en los productos curativos revela que los cationes de calcio de las matrices cementantes reaccionan con la solución de silicato de sodio y así se forma el CSH en las fisuras. Sin embargo, no hay suficientes cationes calcio para reemplazar todos los cationes de sodio en la solución. Según la discusión anterior, el principal mecanismo de la resolución promovida por la solución de silicato de sodio es la reacción de cationes de calcio con el silicato de sodio disuelto y la cristalización del silicato de sodio disponible.

Es decir, en las pastas que contienen como material de reparación silicato de sodio (Na_2SiO_3) en estado sólido, se ha observado a través de imágenes SEM, que esta reacciona con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandita), presente de manera natural en el material cementante para formar un hidrato de silicato de calcio (CSH), compuesto que actúa sellando las fisuras.

Estos resultados coinciden con la investigación llevada a cabo por Huang y Ye (2011) [17], que afirman también que los productos de sanado formados en las fisuras son los compuestos formados por CSH y silicato sódico. Por tanto, el mecanismo principal de autosanado que se genera al usar una solución de silicato sódico es la reacción de los cationes de calcio con el silicato sódico disuelto, dando lugar a la cristalización del silicato sódico.

En la Figura 6 se presenta una micrografía de una muestra de cemento con

silicato de sodio hidratada y a la derecha su respectivos análisis EDS a la edad de 28 días.

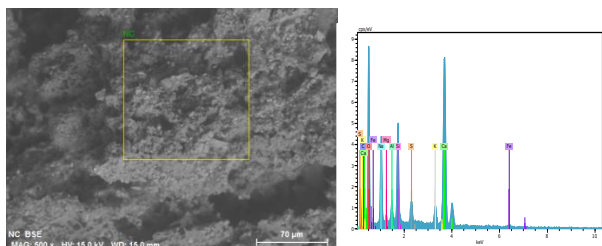


Figura 6. Los elementos químicos de los productos de curación probados por EDS

La inspección visual de la fisura se realiza también a través de un microscopio óptico. Esta consiste en el barrido de la fisura tomando fotos de forma que haya solape entre la anterior y la posterior para la posterior reconstrucción de la fisura. A través de la Figura 7, se observa el seguimiento en el tiempo durante 79 días de una pasta de cemento fisurada con 6% de MSS, donde se observa el cosido de la misma debido a la presencia de nuevos cristales, esto coincide con los resultados obtenidos mediante SEM. La falta de cohesión o cosido que se muestra en la fisura, minora a medida que avanza la hidratación, ya que, gran parte de estas fisuras se rellenan con nuevos productos de hidratación mejorando de esta forma, la compacidad de la microestructura interna por densificación de la misma. A la edad de 28 días estaba casi curada, los nuevos productos de rehidratación y auto sanación entre las fisuras se observaron claramente después de 12 días, y después de 79 días de rehidratación, como se muestra en la figura la fisura está casi totalmente sellada (imagen de la derecha abajo). El MSS reacciona con el hidróxido de calcio, un producto de la hidratación del cemento, y produce un calcio - sílice hidratado (C-S-H) de gel - un material de unión natural con el hormigón. El gel C-S-H ($x \cdot (\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$), llena parcialmente la fisura, y permite una cierta recuperación de la fuerza.



Figura 7. Imágenes de una fisura de morteros con MSS(6%) a la edad de 79 días

En las Figuras 8 se presenta mediante imagen SEM un mortero con 6% de NC, a la edad de 28 días de curado. En las micrografías se toma como convención E: Etringita, T: Tobermorita y P: Portlandita.

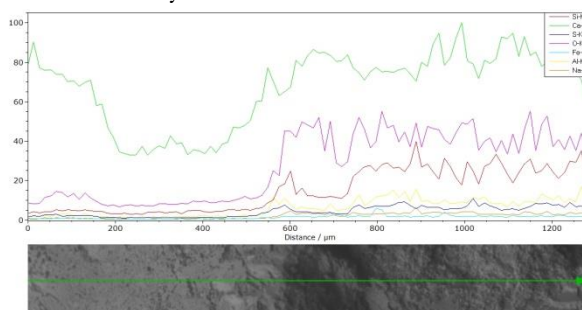


Figura 8. Imágenes SEM a 1200 aumentos y análisis de la composición

El uso de NC aumenta la cantidad de etringita presente en la estructura del cemento, y además esta se presenta en forma de agujas no orientadas, haciendo un efecto de costura entre las otras fases minerales. Estos resultados, explican la mejoría de resistencia a compresión (apartado 3.1) donde queda reflejado que los morteros sustituidos con NC presentaron mayores resistencias que la muestras de Referencia, especialmente a edades tempranas, esto es debido a la forma de agujas no orientada como se presenta en la Figura 9. En la imagen se puede ver: cristales de etringita relleno un poro (marcado en color rojo). Los cristales de etringita en los vacíos de aire y en las fisuras son típicamente de dos hasta cuatro micrómetros en sección transversal y de veinte hasta treinta micrómetros de largo. Bajo condiciones de deterioración extrema o décadas en ambiente húmedo, los cristales de etringita

blanca pueden rellenar completamente los vacíos y las fisuras [18].

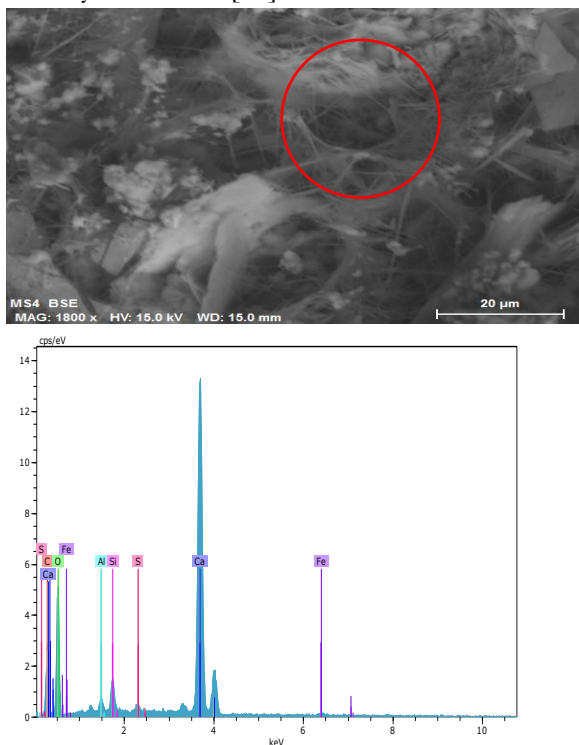


Figura 9. Microfisuras rellenándose con nuevos productos de hidratación tipo Etringita

En la Figura 10 derecha, se puede observar productos de tobermorita. La tobermorita, tiene una morfología distintiva, que se describe como cristales en forma de hojas o platos que se encuentran en los espacios abiertos donde tienen espacio suficiente para crecer. La tobermorita confiere excelentes propiedades mecánicas. En las fotomicrografías también se observa una gran concentración de etringita (parecen bien cristalizadas y se ve perfectamente en forma de finas agujas alargadas o de “erizos” características de esta).

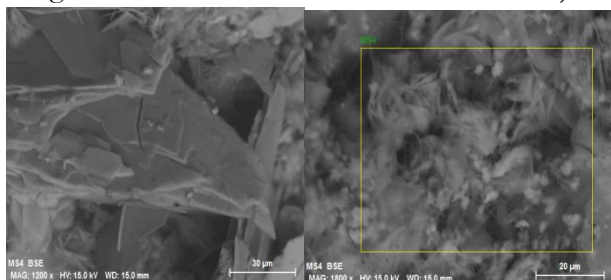


Figura 10. Imagen SEM de pasta de cemento con NC 6%

El empleo de NC (6%) propicia la formación de etringita al penetrar el agua en la fisura como se muestra en las imágenes de microscopio óptico (Figura 11). Respecto a la cristalización, otros investigadores han intentado aprovechar la formación de cristales con gran capacidad de expansividad para conseguir el sanado de la fisura gracias a su aumento de volumen o simplemente generar una gran cantidad de cristales que se depositen y sellen la fisura, como los obtenidos en esta investigación con el uso de 6% de NC.

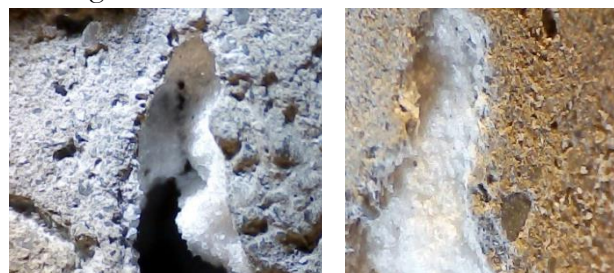


Figura 11. Imágenes sellado de fisuras de morteros con 6% NC

5. Conclusión

-Los resultados mostraron que aunque aumentan las propiedades autorreparables en el caso del “silicato de sodio”, la mayor mejora corresponde al uso del “nitrato de calcio” como agente autorreparador, incrementando a su vez las prestaciones mecánicas como sus propiedades de durabilidad.

-Las microfotografías tomadas a 28 días de curado mediante SEM muestran que el uso de NC aumenta la cantidad de etringita presente en la estructura del cemento, esta se presenta en forma de agujas no orientadas, haciendo un efecto de costura con las otras fases minerales. La formación de estos cristales favorecen el sanado de la fisura sellándola.

-El uso del agente de curado NC (6%) en la fabricación de los morteros permite obtener mejoras por encima del 20% sobre el mortero de referencia, en resistencia a compresión.

-El NC en la matriz cementante favorece la generación de etringita y tobermorita, además deja poco C_3A disponible para la generación de

etringita secundaria, mejorando la durabilidad. La formación de etringita y tobermorita densifica la matriz del cemento, lo que genera una disminución en su porosidad total que se traduce en una reducción de la profundidad de carbonatación y de cloruros.

Agradecimientos

Los autores de este estudio desean agradecer al Instituto de Fomento de la Región de Murcia

(INFO) por la financiación del proyecto 2015.08.ID+I.0028

(<http://www.institutofomentomurcia.es/-/caso-cementos-cruz>). En este estudio Cementos La Cruz S.L. y la Universidad Politécnica de Cartagena han participado.

Referencias

- [1] Li, V.C., Y.M. Lim, and Y.-W. Chan, Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite. *Composites Part B*, 1998. 29B: p. 819-827
- [2] Dry, C.M., Alteration of matrix permeability and associated pore and crack structure by timed release of internal chemicals. *Ceramic Transactions*, 1991: p. 191-193.
- [3] Dry, C.M., Passive tunable fibers matrices. . *International Journal of Modern Physics*, 1992. 6: p. 2763-2771.
- [4] Dry, C.M. Smart building materials which prevent damage or repair themselves. in *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*. 1992. California: Materials Research Society.
- [5] Dry, C.M. Smart materials which sense, activate and repair damage; hollow porous fibers in composites release chemicals from fibers for self-healing, damage prevention, and/or dynamic control. in *First European conference on smart structures and materials*. 1992. Glasgow, Scotland.
- [6] White, S.R., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., Kessler M. R., Sriram S.R., Brown E.N and Viswanathan S., 2001. Autonomic healing of polymer composites, *Nature* 409,794797.
- [7] T.H. Ahn & T. Kishi. The effect of geomaterials on the autogenous healing behavior of cracked concrete. *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II – Alexander et al (eds) © 2009 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-415-46850-3*
- [8] Li, V. (2009). *Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles*. Michigan: Universidad de Michigan.
- [9] Dry, C. Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices, vol. 3, *Smart Mater. Struct.*, 1993, pp. 118-123.
- [10] Li V.C.; Herbert E.; *Robust Self-Healing Concrete for Sustainable Infrastructure*. *Journal of Advanced Concrete Technology*, volume 10, 2012, pp. 207-218
- [11] Li M, Ranade R., Kan L., Li V.C.; (2010). On improving the infrastructure service life using ECC to mitigate rebar corrosion. In: Van Breugel, K. Ye, G. and Yuan, Y. eds. *Proc., 2 Int'l Symp. On Service Life Design for Infrastructure*, Delft, The Netherlands, RILEM PRO 70, 773-782 nd
- [12] Baroghel-Bouny V., Belin P., Maultzsch M. & Henry D. AgNO₃ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 1: Nonsteady-state diffusion tests and exposure to natural conditions. *Mater Structures*. Vol. 40, Iss. 8, 2007, pp. 759-781 [consultado 1 de diciembre de 2016]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1617%2Fs11527-007-9233-1>
- [13] Papadakis, V.G. 2000, 'Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and

chloride ingress'. Cement and Concrete Research, Vol. 30, February, Issue 2, p. 291–299.

- [14]Mira, P., Papadakis, V.G. & Tsimas, S. 2002, 'Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete'. Cement and Concrete Research, Vol. 32, May, Issue 5, p. 683 –689.
- [15]Miñano, I.; Benito, F.J.; Valcuende, M.; Rodríguez, C.; Parra, C.J. Improvements in Aggregate-Paste Interface by the Hydration of Steelmaking Waste in Concretes and Mortars. Materials 2019, 12, 1147.
- [16]Sheppard, W.L. (1986) Corrosion and Chemical Resistant Masonry Materials Handbook, Noyes Publication, New Jersey.
- [17]H. Huang y G. Ye, Application of sodium silicate solution as self-healing agent in cementitious materials, ResearchGate, 2011
- [18]Detwiler, Rachel J. y Powers-Couche, Laura, "Effect of Ettringite on Frost Resistance (Efecto de la Etringita sobre la Resistencia a la Congelación),"Concrete Technology Today,PL973, Portland Cement Association,
http://www.portcement.org/pdf_files/PL973.pdf, 1997, páginas 1 a 4.