

E.T.S. D'ENGINYERIA INDUSTRIAL DE BARCELONA

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la UPC

**OBTENCIÓN Y
CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
CEMENTOS ÓSEOS DE FOSFATOS
DE CALCIO EN EL SISTEMA
 CaHPO_4 — α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**

Autor: Enrique Fernández Aguado
Directores: Francisco Javier Gil Mur
Ferdinand C.M. Driessens

Noviembre 1996

Capítulo 5

DISCUSIÓN GENERAL

RESUMEN

En este capítulo se discuten, desde un punto de vista amplio, los resultados más relevantes no sólo para el entendimiento aislado de las propiedades de fraguado y endurecimiento de cementos en el sistema DCP— α -TCP, analizadas a lo largo de los Capítulos 3 y 4, sino para la comprensión de toda la familia existente de cementos de fosfatos de calcio junto a las posibilidades que este tipo de materiales nos ofrece.

Toda la investigación realizada en esta Tesis Doctoral gira entorno al estudio de las propiedades de fraguado y de endurecimiento de posibles formulaciones de cemento en el sistema DCP— α -TCP. Si se analiza la investigación en su conjunto se pueden abstraer dos conclusiones principales que permiten discutir gran parte del resto de resultados:

1. La no reactividad del DCP durante el proceso de fraguado.
2. La total conversión del α -TCP en una hidroxiapatita deficiente en calcio.

Se puede obtener una primera discusión de estas dos conclusiones generales si se analiza la posición de las isotermas de solubilidad del DCP, del α -TCP y de la HA en el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37 °C en una representación $\text{Log}[\text{Ca}]\text{—pH}$. Por ejemplo, a partir de la Figura 5.1. (ver también Capítulo 1: págs. 15-18) la termodinámica del sistema nos dice que para $\text{pH} > 4.2$ cualquier solución de partículas de DCP en H_2O está sobresaturada de HA antes que la solución alcance el equilibrio y, por lo tanto, estará favorecida la formación de HA como precipitado sólido. También nos dice que la continua formación de HA y la continua disolución del DCP desplazarán el equilibrio del sistema hasta alcanzar el punto singular. Por lo tanto, este proceso lleva asociado un aumento de la concentración de protones en solución debido a la disminución del pH de la solución. La termodinámica de este proceso también nos dice que, a medida que el sistema se acerque al punto singular, el proceso se irá ralentizando ya que el grado de sobresaturación de la solución respecto de la HA disminuye.

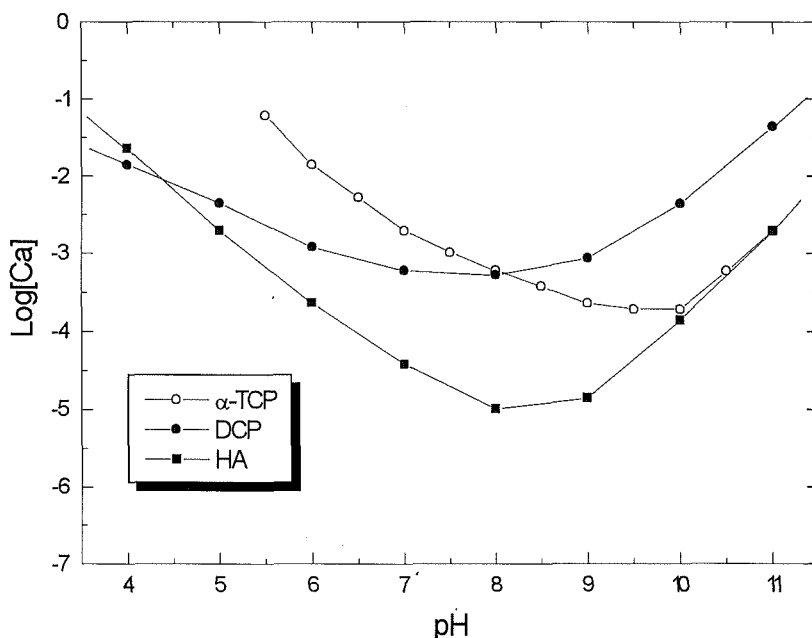


Figura 5.1. Isotermas de solubilidad del DCP, del α -TCP y de la HA en el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37 °C en una representación del $\text{log}[\text{Ca}]$ frente al pH.

Sin embargo, los resultados de Difracción de Rayos-X (Capítulo 3: págs. 76-85 y Capítulo 4: págs. 153-179) demuestran que el DCP aparentemente no reacciona hasta un periodo de tiempo máximo analizado de 15 días. Este mismo resultado está apoyado por la variación temporal de pH medido para el sistema DCP—H₂O a una relación Agua/Polvo = 35 ml/g (ver Capítulo 4: pág. 148) que demuestra que, en un intervalo de tiempo de 9 horas, el pH de la solución se estabiliza entorno a un pH = 7.5.

Estos resultados podrían explicarse mediante un mecanismo de bloqueo del proceso de disolución del DCP, a través de un proceso de nucleación heterogénea. En efecto, durante el proceso de disolución de una partícula de DCP, el estado de sobresaturación respecto de la HA se alcanza a una distancia determinada de la superficie de la partícula que se disuelve. Por lo tanto, la propia superficie de la partícula de DCP está favorecida para la nucleación de la fase de HA. Este crecimiento epitaxial de una fase de HA sobre el DCP está bien estudiado⁽¹⁴³⁻¹⁴⁴⁾. El bloqueo del proceso de disolución del DCP tiene una repercusión directa sobre la cinética de los procesos de disolución en una mezcla ya que dificulta el alcance del punto singular por parte de todo el sistema.

Se han obtenido resultados similares sobre el comportamiento de una fase de DCP en el estudio del sistema DCP—TTCP^(52,53,59-63). Sin embargo, existe una diferencia importante a considerar si se comparan los comportamientos finales de los sistemas DCP— α -TCP y DCP—TTCP. En el sistema DCP— α -TCP, el DCP no reaccionó mientras que el α -TCP reaccionó para dar Ca₉(HPO₄)(PO₄)₅OH; es decir, en el proceso de formación de la fase apatítica y desde un punto de vista estequiométrico, el α -TCP se basta sólo y no necesita para nada a la fase de DCP. Por lo tanto, desde este punto de vista, la fase de DCP actúa como un simple espectador. Sin embargo, la función del DCP en el sistema DCP—TTCP se muestra distinta cuando la fase final favorecida estequiométricamente es Ca₉(HPO₄)(PO₄)₅OH. Aunque inicialmente el DCP queda bloqueado, el TTCP por sí sólo no puede formar la fase apatítica y el sistema evoluciona lentamente hasta obtener la fase deseada mediante un proceso difusivo de disolución del DCP a través de la capa de HA formada sobre su superficie.

Pueden obtenerse conclusiones parecidas a partir del análisis de la isoterma de solubilidad del α -TCP. También en este caso, la solución que rodea a las partículas de α -TCP queda sobresaturada respecto de la HA durante el proceso de disolución del α -TCP antes que el sistema alcance el equilibrio y por lo tanto, si se diera crecimiento epitaxial de HA sobre la superficie de las partículas del α -TCP, mediante un proceso de nucleación heterogénea, podría hablarse de mecanismos de retardo o de bloqueo que influirían sobre la cinética del sistema.

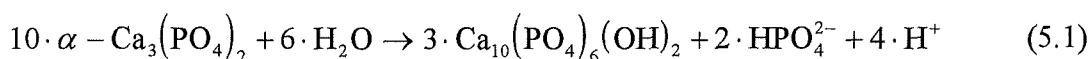
Analizando la microestructura cristalina de los cementos estudiados se encuentran algunos resultados que podrían apoyar esta hipótesis. Por ejemplo, en la Figura 3.14 del Capítulo 3 (ver pág. 87) se pueden observar estructuras cristalinas en forma de cáscara recubriendo o dibujando la forma de una partícula característica de α -TCP. Estas estructuras en forma de cáscara rodeando a los reactivos principales son características en procesos de disolución-precipitación que se autobloquean con el tiempo. Sin embargo, las estructuras que se observan rodeando a las partículas del α -TCP son más abiertas que las que se han observado para el DCP⁽⁶⁰⁾. En este sentido, cabe deducir, por

comparación, que el efecto de bloqueo de los procesos de disolución del α -TCP será mucho menos efectivo que el del DCP.

En un cemento constituido sólo por α -TCP ⁽⁴⁷⁻⁵¹⁾ se han encontrado este tipo de formaciones cristalinas en forma de cáscara alrededor de cada una de las partículas de α -TCP en los primeros estadios de la reacción de fraguado. Sin embargo, este tipo de estructuras no se encuentran de forma general cuando el cemento está formado por una mezcla de α -TCP y DCP. Por lo tanto, cabe deducir que aunque el DCP no reaccione y se encuentre totalmente bloqueado algún efecto está teniendo su presencia para que la microestructura sea diferente (ver Capítulo 3: págs. 86-89 y Capítulo 4: págs. 134-146). En este sentido, las diferencias encontradas en la microestructura podrían explicarse a través del efecto que sobre el pH global de la solución tiene la presencia de DCP en la mezcla (ver Capítulo 1: págs. 41-44 y Capítulo 4: págs. 147-153).

El análisis de la microestructura y en concreto la observación de este tipo de cáscaras alrededor de las partículas de α -TCP indican que el tamaño de partícula del α -TCP tiene que ser un parámetro importante desde el punto de vista de la reactividad del cemento. En efecto, un tamaño de partícula pequeño no sólo acelera los procesos de disolución sino que, como consecuencia de aumentar la superficie específica de reacción de las partículas de α -TCP, acelera los procesos de nucleación y precipitación. En este trabajo se ha podido comprobar el efecto que el tamaño de partícula del α -TCP tiene sobre la reactividad de un cemento de DCP + α -TCP (ver Capítulo 4: págs. 153-164).

Todavía es posible extraer una conclusión más del análisis de la isoterma de solubilidad del α -TCP. La termodinámica de este sistema nos dice que durante el proceso de precipitación de la HA el sistema tenderá hacia el punto singular de estas dos fases, de forma que el proceso se irá ralentizando porque la solución estará menos sobresaturada respecto de la HA debido a la mayor proximidad de las dos isotermas a medida que se acercan al punto singular (ver Figura 5.1.). Este proceso va acompañado de un incremento en los valores del pH de la solución. Sin embargo, si se escribe la reacción de equilibrio para un proceso de formación de HA a partir del α -TCP se puede observar que éste es consistente con una liberación de protones y de iones HPO_4^{2-} a la solución:



Según estos datos, el pH de la solución debería disminuir a medida que procede el proceso de precipitación de la HA. De la misma manera, debido al incremento de iones HPO_4^{2-} en la solución, la relación Ca/P de la solución debería disminuir a medida que el pH decrece. Esto es lo que se observa si se calcula, a partir de los datos de la Figura 5.1. y de la Figura 5.2., la variación de la relación Ca/P de la solución en equilibrio para la isoterma del α -TCP (ver Figura 5.3.).

Estas deducciones estarían apoyadas por la variación del pH con el tiempo que se observa para una muestra de α -TCP (ver Capítulo 4: págs 148) como también puede encontrarse en la literatura ^(42,80).

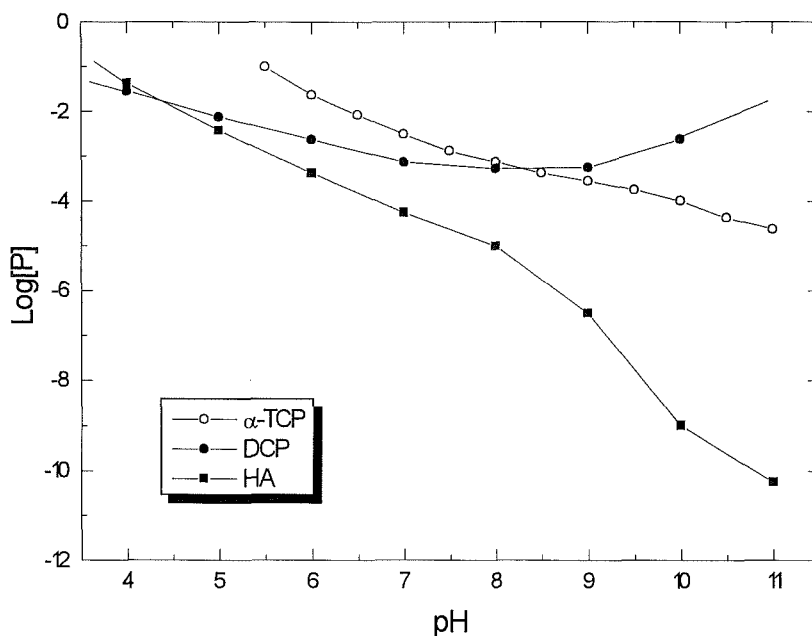


Figura 5.2. Isotermas de solubilidad del DCP, del α -TCP y de la HA en el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37°C en una representación del $\log[P]$ frente al pH.

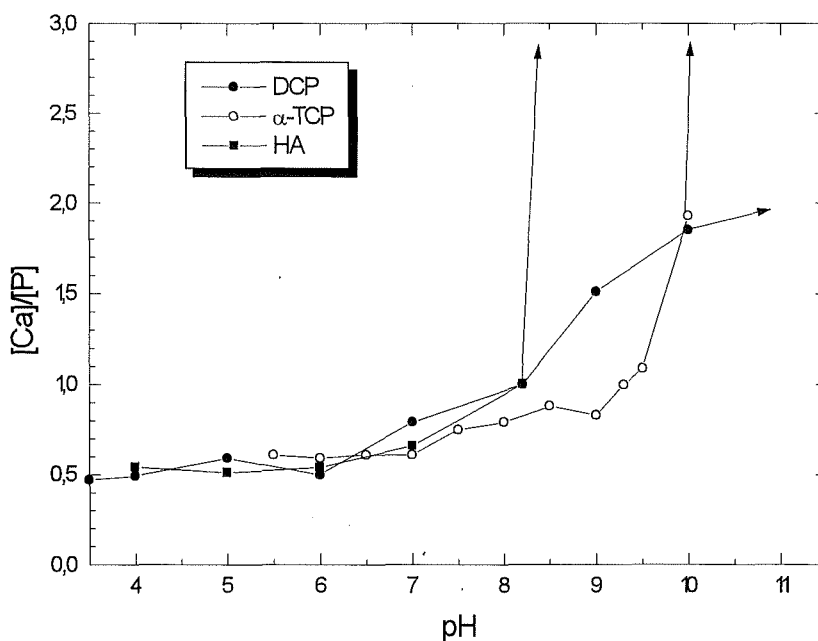


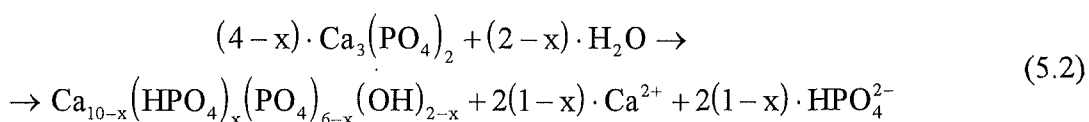
Figura 5.3. Valores de la relación Ca/P de la solución a lo largo de las isotermas de solubilidad del DCP, del α -TCP y de la HA en el sistema ternario $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 37°C en función del pH.

Según nuestros datos, el valor inicial que se alcanza vale $\text{pH} = 9.6$ y según la Figura 5.3. la relación Ca/P de la solución para este valor de pH debería ser $\text{Ca/P} = 1.5$, que se correspondería con un estado de equilibrio de disolución congruente. Fuera de este valor de pH , la disolución del α -TCP sería incongruente. Sin embargo, a medida que decrece el pH de la solución, desde un pH inicial de $\text{pH} = 9.6$, aumenta el estado de sobresaturación de la solución respecto de la HA, ya que la pendiente de la isoterma de solubilidad del α -TCP es negativa en este margen de pH (ver Capítulo 1: págs. 12-14). En este sentido, el proceso de precipitación de la HA a partir de la disolución del α -TCP debería acelerarse. Sin embargo, esta reacción en cadena no parece producirse quizás debido al efecto de bloqueo y a la lenta disminución del pH con el tiempo.

Como puede verse, existen muchos resultados contrarios entorno al α -TCP que han generado una desconfianza muy grande en la comunidad científica hacia los datos publicados sobre la constante de solubilidad del α -TCP y como consecuencia hacia las conclusiones que se deducen, a partir de los diagramas de solubilidad, sobre su posible comportamiento termodinámico y cinético cuando el α -TCP se halla sólo o en compañía de otro fosfato de calcio.

Esta situación junto con los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral permiten teorizar sobre el proceso de hidratación del α -TCP cuando éste se encuentra solo y, por extensión, permiten dar una explicación de los mecanismos de hidratación en las cercanías de una partícula de α -TCP cuando éste se encuentra en una mezcla.

Teniendo en cuenta que el margen de variación de pH observado para una solución de α -TCP, realizada a una relación Agua/Polvo = 35 ml/g, se mueve desde un valor inicial de $\text{pH} = 9.6$ hasta un valor de $\text{pH} = 8.6$ en un intervalo de tiempo de 9 horas (ver Capítulo 4, pág. 148), y que estudios posteriores han confirmado que el pH sigue disminuyendo hasta un valor de $\text{pH} = 7.5$ en 84 horas, se puede plantear como posible mecanismo de hidratación del α -TCP la siguiente reacción química:



Donde $0 \leq x \leq 1$. La justificación para esta reacción se encuentra teniendo en cuenta que el intervalo de variación de pH medido experimentalmente para el α -TCP está comprendido en el intervalo de variación de pH correspondiente a la segunda y tercera constante de disociación del ácido fosfórico ($7.21 < \text{pH} < 12.35$), donde el ion principal en disolución es el ion HPO_4^{2-} . Según la Ec. (5.2), la relación Ca/P de la solución durante todo el proceso de precipitación de la fase apatítica deficiente en calcio ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$) sería constante e igual a $\text{Ca/P} = 1$.

Teniendo en cuenta que en el rango de valores de pH más cercanos al valor de la tercera constante de disociación del ácido fosfórico ($-\text{Log } K_3 = 12.35$) la reacción de equilibrio que se ha de plantear, junto con la Ec. (5.2), es la correspondiente a la tercera constante de disociación del ácido fosfórico:



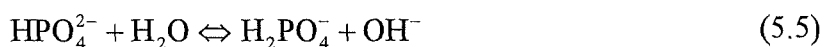
se puede escribir la siguiente ecuación para la constante de equilibrio de la Ec. (5.3):

$$\frac{t^2}{2 \cdot (1-x) - t} = K_3 \quad (5.4)$$

donde t es igual a la concentración en la solución de iones H^+ y de iones PO_4^{3-} en el equilibrio y donde la cantidad $[2(1-x)-t]$ hace referencia a la concentración en la solución de iones HPO_4^{2-} en la nueva situación de equilibrio.

Teniendo en cuenta que el pH medido inicialmente vale $\text{pH} = 9.6$ ($(\text{p}K_2 + \text{p}K_3)/2 = 9.8$) y que el pH de la solución al cabo de 84 horas había descendido a un valor de $\text{pH} = 7.5$, sustituyendo estos valores en la Ec. (5.4) junto con el valor de la tercera constante de disociación del ácido fosfórico ($-\text{Log } K_3 = 12.35$) se obtiene una variación en el valor del coeficiente x desde $x = 0.99999993$ hasta $x = 0.9988881$. Es decir, una disminución de casi dos puntos en el valor del pH de la solución apenas afecta el valor del coeficiente x , que sigue siendo prácticamente igual a la unidad.

En el límite inferior de variación del coeficiente x ($x = 0$) el valor del pH que se obtiene al aplicar la Ec. (5.4) vale $\text{pH} = 6.02$. Este valor de pH es menor que el pH correspondiente a la segunda constante de disociación del ácido fosfórico ($-\text{Log } K_2 = 7.21$) y estaría indicando que, en este entorno de valores de pH, el equilibrio del sistema empezaría a estar controlado por la presencia en la solución de iones H_2PO_4^- , a través de la reacción de equilibrio mostrada en la Ec. (5.5).



cuya constante de equilibrio, K , es igual a $K = K_w/K_2$, con K_w el producto iónico del agua ($-\text{Log } K_w = 14$, a 25°C) y K_2 la segunda constante de disociación del ácido fosfórico. El estado de equilibrio en esta nueva situación vendría expresado por la Ec. (5.6):

$$\frac{t^2}{2 \cdot (1-x) - t} = \frac{K_w}{K_2} \quad (5.6)$$

donde t es igual a la concentración de iones OH^- y a la concentración de iones H_2PO_4^- en la solución en el equilibrio y donde la cantidad $[2(1-x)-t]$ hace referencia a la concentración en la solución de iones HPO_4^{2-} en la nueva situación de equilibrio. En este caso, para un valor de $\text{pH} = 7.5$ el valor del coeficiente x valdría $x = 0.99999984$. Por lo tanto, a medida que el pH de la solución se acerca al valor neutro, el efecto de la

constante de disociación del agua cambia el estado de equilibrio de los iones en solución, de tal forma que el mecanismo que controla es el reflejado por la Ec. (5.5). La conclusión sigue siendo la misma: la consideración de este nuevo mecanismo demuestra que el valor del coeficiente x sigue siendo prácticamente igual a la unidad y , por lo tanto, no depende de las variaciones de pH que se den en la solución.

Todas estas consideraciones apoyan la hipótesis de que el precipitado que se obtiene de la reacción de hidratación del α -TCP es $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ y que la disminución del pH de la solución es una consecuencia directa del método experimental utilizado para medir la variación de pH ya que tal variación se mide en un sistema de composición constante donde la cantidad de α -TCP en solución disminuye con el tiempo y donde la cantidad de CDHA aumenta con el tiempo (ver Capítulo 3: págs. 78-80 y Capítulo 4: págs. 153-170). La diferente basicidad del α -TCP y de la CDHA, en teoría más cercana a la hidroxiapatita precipitada PHA (ver Capítulo 4: pág. 148), haría que el pH de la solución fuera desplazándose en la dirección de la CDHA a medida que la cantidad de ésta aumenta y, por lo tanto, la cantidad de α -TCP disminuye.

Como se ha visto hasta aquí, el α -TCP parece ser el gran protagonista. Siendo el único reactivo involucrado en las reacciones de fraguado y dependiendo de él directamente la fase que precipita (CDHA) es lógico pensar que, salvo las condiciones de contorno impuestas por la presencia del DCP en la misma mezcla de cemento, la microestructura desarrollada durante el fraguado del cemento, responsable directa del endurecimiento del mismo, dependa directamente de esta fase y, por lo tanto, de sus características fisicoquímicas.

Ya se ha comentado el efecto que tiene la presencia de DCP como segunda fase en una mezcla de un cemento de DCP + α -TCP sobre la microestructura del cemento, debido a un efecto de descenso del pH global de la solución, por comparación con la microestructura que se observa cuando el cemento está formado sólo por α -TCP. Sin embargo, las diferencias encontradas entre la microestructura del cemento analizado en el Capítulo 3 (ver págs. 86-89) y la formulación analizada en el Capítulo 4 (ver págs. 134-140), por comparación con sus respectivas curvas de endurecimiento (ver Capítulo 3: pág. 85 y Capítulo 4: pág. 131), no pueden explicarse aduciendo que las condiciones de contorno en general eran diferentes.

Por ejemplo, una diferencia en la composición química del cemento desde una relación $\text{Ca/P} = 1.33$ hasta $\text{Ca/P} = 1.34$ difícilmente puede explicar las diferencias encontradas en la microestructura, más si se tiene en cuenta cómo varía el pH con el tiempo de la solución de las distintas formulaciones estudiadas en el Capítulo 4 (ver pág. 149) en función de la relación Ca/P de la mezcla sólida de reactivos del cemento.

Tampoco las mínimas diferencias en el tamaño de partícula de los reactivos principales utilizados en la formulación estudiada ($\text{Ca/P} = 1.33$) en el Capítulo 3 (ver pág. 73) frente a las utilizadas en la formulación ($\text{Ca/P} = 1.34$) del Capítulo 4 (ver Figura 4.13.: pág. 110 y Figura 4.16.: pág. 112) pueden explicar las diferencias encontradas en la microestructura durante el fraguado, para tiempos similares de observación.

Teniendo en cuenta que las demás condiciones de contorno utilizadas, tales como fase líquida (agua bidestilada) y condiciones de envejecimiento (solución de Ringer a 37 °C), eran las mismas sólo nos queda reconsiderar la posible influencia que sobre la microestructura podría tener la diferente composición química detectada en el α -TCP utilizado en ambas formulaciones (ver Capítulo 3: pág. 72 y Capítulo 4: pág. 102-104). Mientras el α -TCP utilizado en la formulación del Capítulo 3 era de un color blanco-azulado con un contenido de impurezas de β -TCP de hasta un 15%, el α -TCP utilizado en el Capítulo 4 era de color blanco y no mostraba impurezas de β -TCP, como así se deduce de su difractograma (ver pág. 104).

Desde un punto de vista termodinámico, si se analizan los diagramas de solubilidad y en concreto la posición relativa de las isoterms del β -TCP y del α -TCP (ver Capítulo 1: pág. 13) se deduce que, para un mismo valor de pH, el β -TCP es más estable en solución que el α -TCP ya que cuando la solución de β -TCP alcanza el equilibrio (línea de saturación), de forma que la solución ya no admite más disolución de β -TCP, la solución de α -TCP todavía está infrasaturada y el α -TCP continúa disolviéndose. Si se tiene en cuenta este resultado cabe deducir que cuanto mayor sea el contenido de β -TCP en el α -TCP la estabilidad en solución del material resultante se encontrará desplazada en la dirección de menos a más contenido de β -TCP.

Antes de intentar obtener conclusiones definitivas es interesante observar algunas micrografías tomadas por microscopía electrónica de barrido sobre la morfología de las partículas obtenidas para el α -TCP utilizado en la preparación del cemento del Capítulo 3. En la Figura 5.4. se muestra el aspecto de las partículas de α -TCP que se obtienen en la condición de normalización de molido 5-0.25Bb por comparación con el que se obtuvo, para esta misma condición, para el α -TCP utilizado en el Capítulo 4 (ver Figura 4.9.: pág. 107). La Figura 5.5. muestra otra distribución de partículas resultado de aplicar a la condición de normalización la rutina final de molido 8-45B-45b (velocidad de molido $v = 8$ (580 rpm), 45 minutos con 4 bolas grandes y 45 minutos con 8 bolas pequeñas; para más datos consultar Capítulo 2: pág.62), por comparación con el que se obtuvo para la condición 9-2Bb (ver Capítulo 4, Figura 4.11.: pág. 108). Salvo la diferente distribución de tamaños observados, contraria a los resultados medidos por difracción láser (ver Capítulo 3: pág. 73 y Capítulo 4: pág. 113), lo más llamativo es la diferente textura del material, de superficie más lisa, apariencia más compacta y cantos más vivos para el α -TCP con impurezas de β -TCP.

A pesar de todos estos resultados, sigue siendo difícil encontrar una explicación viable a la diferente microestructura observada, sobre todo si se tiene en cuenta que la microestructura encontrada en el cemento del Capítulo 3 se correspondía idealmente con las diferentes etapas observadas en la curva de endurecimiento (ver pág. 86).

Cualquier aditivo que pueda influir en los mecanismos de fraguado del cemento no hace sino enturbiar la poca claridad del entendimiento en esta materia. Para una discusión de los resultados del efecto de la adición de CaCO_3 sobre la microestructura cristalina nos remitimos a lo ya explicado en el Capítulo 4 (ver págs. 141-146).

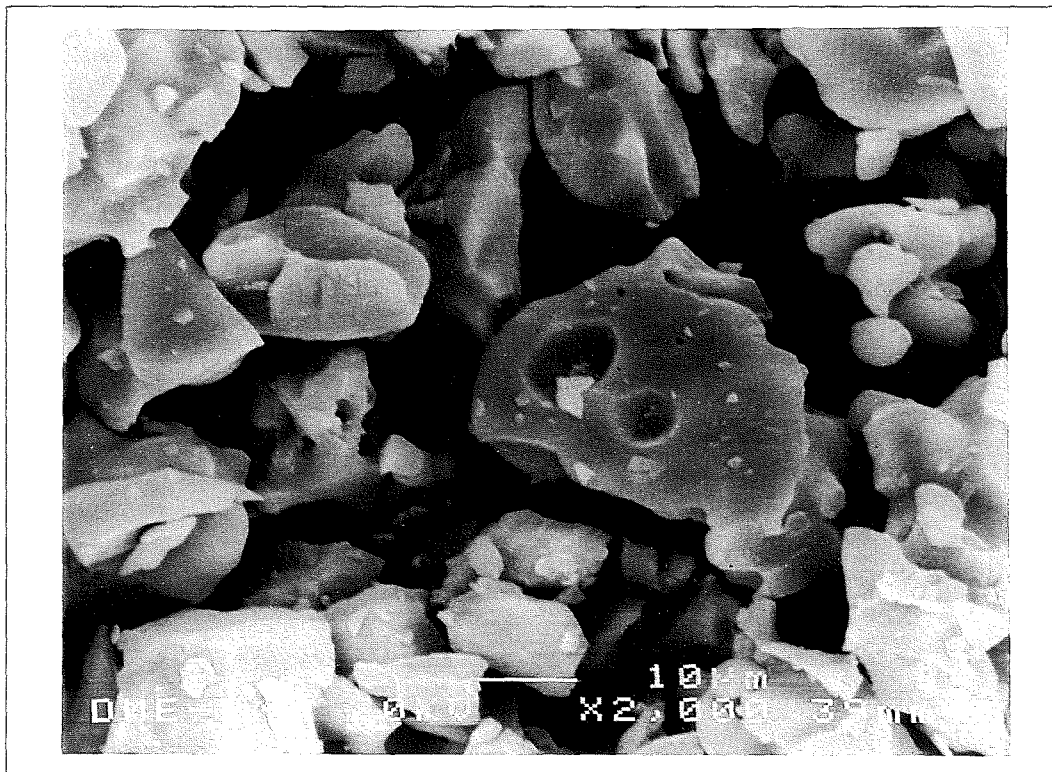


Figura 5.4. Micrografía de una muestra de α -TCP con impurezas de hasta un 15% de β -TCP en la condición de molido de normalización 5-0.25Bb.

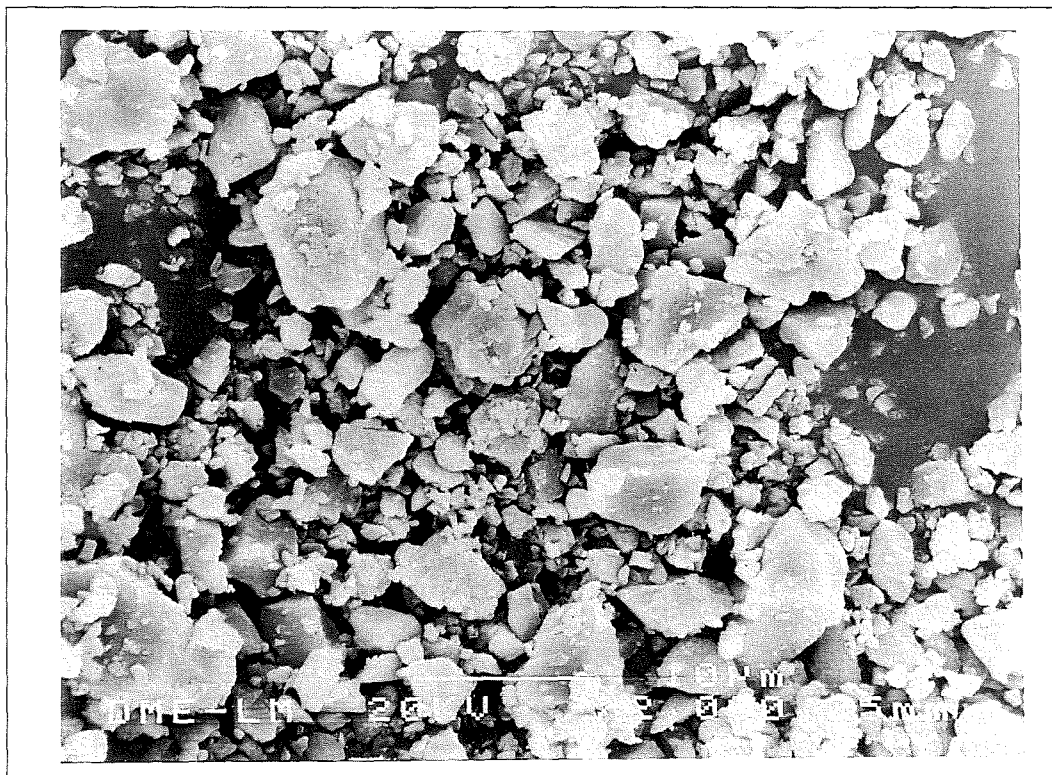


Figura 5.5. Micrografía de una muestra de α -TCP con impurezas de hasta un 15% de β -TCP en la condición de molido de 8-45B-45b.

Queda por discutir una cuestión fundamental. ¿Qué ocurre en las primeras horas de fraguado de todas las formulaciones de cemento estudiadas en el sistema DCP— α -TCP? En el Capítulo 1 (ver pág. 32) se hablaba de transición Pasta plástica \rightarrow Pasta espesa y se caracterizaba a través de tres parámetros medibles: el tiempo inicial y final de fraguado y el tiempo de cohesión. El tiempo inicial y final de fraguado representaban el tiempo que tenía que transcurrir desde la mezcla de la fase sólida y la fase líquida hasta que la pasta de cemento era capaz de soportar una carga estática sobre su superficie de 0.3 y 5 MPa respectivamente.

Esta evolución inicial de la viscosidad de la pasta no puede explicarse atendiendo exclusivamente a cambios en la microestructura de los cementos (ver Capítulo 3: Figura 3.13., pág. 87 y Capítulo 4: Figuras 4.41. y 4.51., págs. 136 y 143) o en la composición química de los mismos, ya que en el intervalo que comprende a los valores medidos de los tiempos de fraguado (ver Capítulo 4: págs. 114-121) estos cambios no se detectan. Desde el punto de vista de la composición química, los resultados obtenidos en el Capítulo 3 muestran que el proceso de endurecimiento del cemento está directamente correlacionado con la reactividad del cemento a través del porcentaje de transformación del α -TCP en CDHA (ver Figura 3.12., pág. 85). Sin embargo, es necesario un porcentaje de transformación de un 17.45% antes que el cemento muestre un valor de resistencia a la compresión superior a cero. Según el ajuste exponencial de la curva de reactividad este porcentaje se correspondería con un tiempo de 2.6 horas de fraguado desde el inicio de la mezcla del cemento (ver Figura 3.10., pág. 83). Este valor de tiempo es muy superior al tiempo inicial (15-20 minutos) y al tiempo final (30-35 minutos) de fraguado de las formulaciones estudiadas.

El tiempo de cohesión de los cementos está relacionado con la resistencia que ofrece el cemento a la absorción en volumen de una solución de Ringer o, por extensión, cualquier fase líquida externa en la que haya sido sumergido el cemento. Desde este punto de vista y teniendo en cuenta la dificultad experimental para detectar cambios de composición química o cambios microestructurales que puedan explicar valores del tiempo de cohesión tan bajos como 8 minutos (ver Capítulo 4: págs. 114-121), la explicación de este parámetro debe ser fisicoquímica. El incremento del tiempo de cohesión con el tamaño de partícula del α -TCP puede ser una indicación de la relación que existe entre las fuerzas de capilaridad y el tamaño y forma de las partículas en solución. Conocida es la relación inversa que existe entre fuerza de capilaridad y radio del capilar, éste último directamente correlacionado con el tamaño de partícula ⁽¹²⁹⁾. Asimismo, la adición de ciertos electrolitos en la fase líquida puede disminuir el tiempo de cohesión. Esta vía de investigación tiene un importante interés científico sobre todo para cementos que puedan considerarse quasi-inertes, desde el punto de vista de la reactividad de las fases componentes, en el periodo de transición Pasta plástica \rightarrow Pasta espesa.