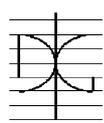


# EVALUACIÓN DEL PROCESO DE HIDRATACIÓN DE MORTEROS DE CEMENTO CON CENIZA VOLANTE MEDIANTE MÉTODOS DESTRUCTIVOS Y NO DESTRUCTIVOS

Por:  
Noelia Bouzón Orgeira

Julio 2011

|   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| Autor / Author:<br>NOELIA BOUZÓN ORGEIRA  |  | Fecha / Date:<br>JULIO 2011   |   |
| Título / Title<br>EVALUACIÓN DEL PROCESO DE HIDRATACIÓN DE MORTEROS DE CEMENTO CON CENIZA VOLANTE MEDIANTE MÉTODOS DESTRUCTIVOS Y NO DESTRUCTIVOS |  |   |   |
| Directores del trabajo / Supervisores:<br>MARÍA VICTORIA BORRACHERO ROSADO<br>INMACULADA CONCEPCIÓN FITA FERNÁNDEZ                                |  | Código / Code:<br>CST/MIH   | Nº páginas / Pages:<br>74   |
| Departamento / Departament:<br>INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN Y PROYECTOS DE INGENIERÍA CIVIL  |  |   |  |
| Universidad / University:<br>UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA  |  |  UNIVERSIDAD<br>POLITECNICA<br>DE VALENCIA |   |
| Palabras clave / Keywords:<br>Cemento, puzolana, ceniza volante, impedancia eléctrica   |  |   |   |
| Código Unesco:<br>3305.05 ; 3305.06   |  |   |   |

## **RESUMEN**

La industria de la Construcción es un campo muy dinámico, donde continuamente se consiguen avances y mejoras en los materiales utilizados con el fin de ofrecer mejores prestaciones y mayor seguridad. Dentro de estos avances se encuentra la utilización de materiales puzolánicos que mejoran el comportamiento de los conglomerantes que los incorporan.

En el presente trabajo se estudian los posibles efectos de la incorporación de distintos porcentajes de ceniza volante en pastas y morteros, que van del 25% al 70%.

Se han realizado dos experiencias: en primer lugar, se ha llevado a cabo un curado de las muestras en cámara húmeda, a temperatura ambiente hasta la edad de ensayo; y en segundo lugar, se ha llevado a cabo un curado en cámara húmeda, los primeros 7 días y posteriormente se han sometido las muestras a una temperatura de 45°C hasta la edad de ensayo.

En cuanto a las pastas, se han realizado ensayos de termogravimetría y Microscopía Electrónica de Barrido y para los morteros se realizaron ensayos de resistencia mecánica, Porosimetría por Intrusión de Mercurio e Impedancia Eléctrica.

Se ha demostrado que la espectroscopía de impedancia eléctrica es un método no destructivo que se emplea para evaluar la actividad puzolánica en morteros de cemento. Además, este método nos da información sobre la microestructura de la porosidad y de la interfase sólido-líquido que es la zona donde se produce tanto la actividad puzolánica como la hidratación del cemento. Existe una buena relación entre este tipo de medidas y las propiedades microestructurales y mecánicas.

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todo el mundo que desde el principio de mi andadura en la realización del máster me han animado y apoyado.

A mis tutoras y directoras del trabajo, María Victoria Borrachero Rosado e Inmaculada Concepción Fita Fernández por su incalculable dedicación y ayuda en la realización de este trabajo. Este agradecimiento es extensible a José María Cruz y Jorge Juan Payá Bernabeu que también han sido parte de esta experiencia.

A todos mis profesores de este máster por los conocimientos adquiridos en sus clases que me han sido de gran utilidad.

A todos mis compañer@s del máster, por su gran amabilidad y por el gran trato que han tenido conmigo.

A Mauro, Jesús, Jorge, Eric, Gonzalo, Esther y en especial a Lourdes por brindarme su ayuda cuando me ha sido necesaria y sobre todo su amistad.

Al servicio de Microscopía de la Universidad.

A todos mis amig@s de Galicia que aunque están lejos me brindan siempre su apoyo.

A Javi por estar a mi lado en todo momento.

A toda mi familia, y en especial a mis padres, que son los mejores padres del mundo y todo lo que he conseguido ha sido gracias a ellos.

# ÍNDICE GENERAL

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| <b>I.</b>   | <b>INTRODUCCIÓN.....</b>  | <b>1</b>  |
| 1.          | ASPECTOS HISTÓRICOS DEL HORMIGÓN.....   | 1         |
| 2.          | PUZOLANAS EN HORMIGÓN.....  | 2         |
| 3.          | POROSIDAD DE PASTAS, MORTEROS Y HORMIGÓN.....   | 5         |
| 4.          | OBJETIVOS.....  | 6         |
| 4.1         | Objetivo principal.....   | 6         |
| 4.2         | Objetivos específicos.....  | 6         |
| <b>II.</b>  | <b>MÉTODOS EXPERIMENTALES.....</b>  | <b>7</b>  |
| 1.          | MATERIALES.....   | 7         |
| 1.1         | Cemento.....  | 7         |
| 1.2         | Ceniza volante molida.....  | 7         |
| 1.3         | Árido.....  | 9         |
| 1.4         | Agua.....   | 9         |
| 2.          | EQUIPOS.....  | 9         |
| 2.1         | Molienda.....   | 9         |
| 2.2         | Amasadora, moldes de probetas, compactadora, procedimientos de amasado y cámara húmeda para preparación de pastas y morteros..... | 10        |
| 2.3         | Trabajabilidad.....   | 11        |
| 2.4         | Granulometría por difracción láser.....   | 13        |
| 2.5         | Medidor de Impedancia eléctrica.....  | 14        |
| 2.6         | Análisis termogravimétrico.....   | 14        |
| 2.7         | Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....   | 16        |
| 2.8         | Resistencias mecánicas.....   | 18        |
| 2.9         | Porosimetría por intrusión de mercurio.....   | 19        |
| 3.          | MÉTODOS.....  | 20        |
| 3.1         | Amasado.....  | 20        |
| 3.2         | Impedancia eléctrica.....   | 22        |
| <b>III.</b> | <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>  | <b>28</b> |
| 1.          | ANÁLISIS DE PASTAS.....   | 28        |
| 1.1         | Termogravimetría.....   | 28        |
| 1.2         | Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....   | 34        |
| 2.          | ANÁLISIS DE MORTEROS.....   | 40        |
| 2.1         | Impedancia eléctrica.....   | 41        |
| 2.2         | Medidas de resistencias mecánicas.....  | 53        |
| 3.          | RELACIÓN ENTRE MEDIDAS.....   | 60        |
| <b>IV.</b>  | <b>CONCLUSIONES.....</b>  | <b>62</b> |
| <b>V.</b>   | <b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>  | <b>65</b> |
| <b>VI.</b>  | <b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>   | <b>67</b> |
| <b>VII.</b> | <b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>  | <b>70</b> |

# I. INTRODUCCIÓN

---

## 1. ASPECTOS HISTÓRICOS DEL HORMIGÓN

El hormigón, tal como se conoce hoy en día, es un material de construcción constituido básicamente por áridos, de tamaño máximo limitado, que cumplen con ciertas condiciones en cuanto a sus características mecánicas, químicas y granulométricas, unidos por una pasta formada por un conglomerante (cemento) y agua. A este material básico y en el momento de su amasado, pueden añadirse otros productos o materiales, para mejorar algunas características determinadas.

El hormigón no ha tenido siempre la misma constitución. Así pues, se han encontrado en el norte de Chile las primeras muestras de un hormigón rudimentario (datado en el 3000 antes de JC), en el que se empleaba como conglomerante algas calcinadas mezcladas con agua de mar; hasta nuestros días, este material ha tenido que vencer muchas etapas, en las que siempre ha existido un elemento invariable en su composición (los áridos), pero el cemento que las unía entre sí ha ido cambiando, de acuerdo a las circunstancias, no sólo cronológicas y tecnológicas sino también locales. La cal, las puzolanas, los cementos naturales, etc., han ido perfeccionando poco a poco a aquel hormigón en el que se empleaban algas calcinadas y cuyos morteros alcanzaban una resistencia a compresión, nada despreciable para aquellos tiempos, de  $6 \text{ N/mm}^2$  [1].

Hoy en día, se considera al hormigón el rey universal de los materiales de construcción, debido a sus indiscutibles ventajas. En primer lugar, es un material que permite conseguir piezas de cualquier forma, por complicada que sea, con la única limitación de la menor o mayor complejidad del molde o sistema de encofrado, y esto es debido al carácter plástico que posee cuando se encuentra en estado fresco. En segundo lugar, el hormigón es un material con resistencias apreciables a compresión y que aunque posea resistencias débiles a tracción, permite aumentarlas apreciablemente, valiéndose del acero al que puede incorporar en su seno, y en los lugares adecuados, dando lugar al hormigón armado y pretensado. También es posible mejorar las prestaciones a flexión con la incorporación de fibras de diversa naturaleza. En tercer lugar, el hormigón presenta la ventaja sobre otros materiales resistentes, de proporcionar piezas con un gran monolitismo, incluso en los nudos, haciendo que pueda prescindirse de juntas o uniones que, a veces, son zonas débiles.

El cemento es todavía un material esencial en la fabricación de hormigón, pero en algunos hormigones modernos ya no es el material más importante sino que estos hormigones son materiales compuestos. En un material compuesto, es imposible decidir que material es el más importante, ya que, por su naturaleza, un material compuesto tiene propiedades que son siempre mucho mejores que las propiedades individuales que aporta una simple adición.

El hormigón moderno es más que una simple mezcla de cemento, agua y agregados. El hormigón moderno contiene cada vez más componentes minerales con características específicas que confieren propiedades específicas a dicho hormigón, y aditivos químicos que tienen aún más efectos específicos. El hormigón moderno se está convirtiendo en un material muy complejo químicamente, donde los productos minerales y los productos amorfos, interactúan con moléculas orgánicas o polímeros. Estas moléculas orgánicas se han desarrollado especialmente para poner de relieve ciertas características del hormigón o corregir ciertas deficiencias de los cementos actuales, porque los cementos actuales pueden presentar algunas deficiencias en algunas de sus aplicaciones.

La ciencia del hormigón no hace nada más que empezar su desarrollo y se espera que en los próximos años, se irán desarrollando nuevos tipos de hormigones que cumplan mucho mejor las diferentes necesidades socioeconómicas, es decir, es de esperar, que en un futuro próximo, el hormigón continúe perfeccionándose, mejorando sus características mecánicas y reduciendo, poco a poco, los defectos que como cualquier otro material de construcción posee [2].

El futuro del hormigón debería también encaminarse hacia la producción del denominado "Green Concrete", hormigón diseñado para reducir el impacto medioambiental comparado con el hormigón tradicional. La red "Concrete for the Environment" ha definido "Green Concrete" como: *"Una estructura medioambiental sostenible, es aquella que está constituida, de manera que el impacto ambiental durante la totalidad de su ciclo de vida, incluyendo el uso de la estructura, se ha reducido al mínimo"*.

Este hormigón necesita de la utilización de adiciones minerales activas, incorporación de aditivos que mejoren la durabilidad y las propiedades del hormigón, como son los plastificantes, superplastificantes, agentes aireantes, etc. Incluso sería muy beneficioso la puesta a punto en la incorporación de áridos reciclados [1].

## **2. PUZOLANAS EN HORMIGÓN**

El término puzolana incluye *"todos los materiales inorgánicos, tanto naturales como artificiales, capaces de combinarse directamente con la cal o con la procedente de la hidratación de los cementos, a temperatura ambiente y en presencia de agua, para formar compuestos similares a los originados en la hidratación de los componentes principales del cemento Pórtland"*.

El uso de puzolanas y materiales cementantes en la industria del cemento y del hormigón ha ido cobrando una importancia cada vez mayor en las últimas décadas. Son varios los beneficios conseguidos con el uso de puzolanas, entre ellos se puede destacar la mejora de resistencias mecánicas, el aumento de durabilidad y en muchos casos beneficios económicos y ecológicos. Se considera que en el futuro, un hormigón sin adiciones puzolánicas o materiales cementantes será una excepción a la regla [3].

Además, el uso de estos materiales residuales puzolánicos supone un beneficio medioambiental doble, por un lado el sustituir parte de cemento, cuya fabricación produce emisiones de dióxido de carbono, y por otro lado el consumo de los materiales residuales de otros procesos industriales, que de no utilizarse, tendrían que almacenarse en vertederos controlados [4].

Por un largo periodo de tiempo, el uso de puzolanas se limitó a la zona de Italia y Grecia, donde existen considerables reservas de puzolanas naturales.

En otros países el interés por este tipo de materiales es relativamente reciente y ha aumentado, por la necesidad de reutilizar los materiales residuales como son la ceniza volante o el humo de sílice. En cualquier caso, los resultados de los innumerables estudios sobre las puzolanas en el campo de la construcción muestran que, dichos materiales mejoran tanto las propiedades mecánicas, como la durabilidad frente a agentes agresivos.

La clasificación de puzolanas más aceptada comúnmente, concierne al origen de éstas, produciéndose una primera subdivisión entre naturales y artificiales. Así, la norma UNE-EN

197-1:2000 [5] especifica que las puzolanas deben estar compuestas principalmente por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivos; así como pequeñas cantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y otros óxidos.

El término actividad puzolánica incluirá dos parámetros, la cantidad de cal combinada con la puzolana y la velocidad a la cual se ha consumido dicha cal. Ambos factores dependerán de la naturaleza de las puzolanas y más concretamente de la calidad y cantidad de las fases activas.

En general se considera que la cantidad de cal fijada depende de:

- la naturaleza de las fases activas
- el contenido en puzolana
- el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vítreo
- la relación cal/puzolana de la mezcla
- edad de curado.

Mientras que la velocidad de combinación depende de:

- la superficie específica de la puzolana
- la relación agua/sólido
- temperatura

Las puzolanas artificiales suelen ser residuos de ciertos procesos productivos o productos manufacturados a partir de ciertas materias primas. Los materiales puzolánicos artificiales de mayor uso en la industria de la construcción, en estos momentos, son la ceniza volante y el humo de sílice, siendo menos utilizadas la ceniza de cáscara de arroz y el metacaolín, entre otros.

Este trabajo se centrará en el empleo de la ceniza volante, que es un subproducto de la combustión del carbón en las centrales térmicas [6]. Los sistemas colectores retienen la ceniza como una fina partícula antes de que se descargue a la atmósfera. Las características de la ceniza volante varían de acuerdo al proceso de combustión, así como a la composición del carbón.

La ceniza volante está constituida por partículas típicamente esféricas, con un diámetro medio entre  $1 \mu\text{m}$  y  $150 \mu\text{m}$ . Su composición química dependerá de la composición mineral del carbón. Suelen estar compuestas de pocas fases minerales, normalmente están presentes el cuarzo, la mullita, hematites y la magnetita [3, 6]. El tiempo de residencia en el horno causa variaciones en el contenido alcalino y el grado de vitrificación de la ceniza volante.

La densidad promedio está sobre  $2,3 \text{ g/cm}^3$  y aumenta con el contenido en óxidos de hierro y disminuye con el carbón inquemado [3].

La Norma UNE-EN 197-1 [5] indica que las cenizas volantes pueden ser de naturaleza silíceas (V) o calcáreas (W). Esta norma, describe a las cenizas silíceas (V), como un polvo fino de partículas esféricas que tienen propiedades puzolánicas. Consta esencialmente de dióxido de silicio reactivo y óxido de aluminio. La proporción de óxido de calcio reactivo será menor del 10,0% en masa, y el contenido de óxido de calcio libre, determinado por el método descrito en la Norma Europea UNE EN 451-1:2006 [7], no excederá del 1,0% en masa. Las cenizas volantes que tienen un contenido de óxido de calcio libre superior al 1,0% en masa, pero inferior al 2,5% en masa son también aceptables, con la condición de que el requisito de la expansión (estabilidad) no sobrepase los 10 mm cuando se ensaye según la Norma Europea UNE EN 196-3:2005 [8], usando una mezcla de un 30% en masa de ceniza volante silícea y un 70% en masa de cemento tipo CEM I conforme a esta parte de la norma europea. Por último, el contenido de dióxido de silicio reactivo no será inferior al 25% en masa.

La norma UNE-EN 197-1 [5] considera a las cenizas volantes calcáreas (W), como un polvo fino que tiene propiedades hidráulicas y/o puzolánicas. Consta esencialmente de CaO reactiva, SiO<sub>2</sub> reactivo y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El resto es Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otros componentes, siendo la proporción de CaO reactivo no menor del 10,0 % en masa. Las cenizas volantes calcáreas conteniendo entre el 10,0 % y el 15,0 % en masa de óxido de calcio reactivo tendrán un contenido no inferior al 25,0 % en masa de dióxido de silicio reactivo.

Mediante la norma ASTM C618-05 [9], las cenizas volantes se clasifican según su porcentaje en cal. Clasifica en clase C a las de alto contenido en cal, que suelen tener propiedades hidráulicas y proceden de la combustión, en las mismas centrales térmicas, de carbón de tipo lignito o subbituminoso. Esta misma norma clasifica como clase F, a las cenizas de bajo contenido en cal y que suelen tener propiedades puzolánicas, y que proceden de centrales térmicas que consumen carbones de antracita, hulla o bituminosos.

La ceniza volante actúa tanto como filler entre los granos de cemento y el árido, así como de puzolana efectiva a períodos largos de curado. Una de las principales ventajas del uso de la ceniza volante es la mejora en la trabajabilidad del hormigón fresco.

El uso de la ceniza volante, suele ser muy importante en países que producen relativamente poca cantidad de esta, como es el caso de Dinamarca, Suiza, Alemania y Holanda; así en estos países se reutiliza más del 95% de la ceniza producida. En cambio en países como China, Rusia, U.S donde su producción es mucho más alta, apenas se utiliza un 25% en la industria de la construcción [3,10].

En concreto, en Israel, en donde los materiales de construcción son muy caros, la producción total de ceniza volante desde el año 1982 a 1995 ha sido de aproximadamente de 6 millones de toneladas y su utilización ha sido la siguiente: 3,9 millones de toneladas han sido reutilizados en la producción de cemento, 1,1 millones de toneladas se han utilizado en terraplenes y 1 millón de toneladas han sido vertidos al mar [11].

Existen muchas razones para aumentar el uso de la ceniza volante. En primer lugar, los costes de eliminación se reducen al mínimo, en segundo lugar, se utiliza menos espacio para su eliminación, con lo que el terreno se podrá dedicar a otros usos y en tercer lugar, puede haber beneficios económicos derivados de la venta de este producto.

Además de su utilización como sustituto del cemento, la ceniza volante tiene otros usos, como son, la desulfuración de gases de combustión, eliminación de mercurio y adsorción de compuestos orgánicos gaseosos. La ceniza volante también tiene aplicación en el tratamiento de aguas residuales debido a sus componentes químicos principales, como son el aluminio, la sílice, el óxido de hierro, óxido de calcio, óxido de magnesio y carbono, y a sus propiedades físicas tales como la porosidad, granulometría y área superficial [12].

### 3. POROSIDAD DE PASTAS, MORTEROS Y HORMIGONES

Los productos derivados del cemento Portland (pasta de cemento, mortero y hormigón) son materiales porosos con dos fases: fase sólida y fase porosa. La fase sólida consta de partículas con diferente composición y tamaño:

- i. partículas de cemento parcialmente hidratadas o no-hidratadas, de algunas micras
- ii. arena (en mortero), de algunos milímetros
- iii. grava (en hormigón) de hasta algunos centímetros

La fase porosa contiene poros de tamaño muy variado, algunos de ellos aislados entre sí y no conectados con el exterior (porosidad cerrada o bloqueada). El resto de poros están interconectados entre sí formando canales de conexión con el exterior (porosidad conectada o abierta). La fase sólida y los productos de hidratación constituyen la interfase poro-solución.

Los poros se clasifican según el tamaño:

- i. poros de gel o productos hidratados, de tamaño inferior a 10nm (interconectados entre 1 y 10 nm)
- ii. poros capilares, entre 10 nm y 1 micra, que contribuyen a los procesos de transporte
- iii. poros mayores de 1 micra, asociados al contenido en aire atrapado.

La tortuosidad de la porosidad abierta, el tamaño medio del poro bloqueado y su varianza son propiedades que cambian durante la hidratación de los materiales con cemento Portland [13].

Como ya se ha mencionado, el uso de puzolanas en la preparación de morteros y hormigones es una práctica habitual porque mejoran las propiedades mecánicas y aumentan su durabilidad en ambientes agresivos. Estas mejoras se atribuyen a dos procesos:

- i. la formación de productos hidratados adicionales debido a la reacción de la puzolana con el hidróxido cálcico derivado de la hidratación del cemento.
- ii. la reducción de la permeabilidad por el efecto de llenado de los poros con los productos formados en la reacción puzolánica.

Uno de los métodos no destructivos usado recientemente para evaluar la actividad puzolánica en morteros de cemento es la espectroscopía de impedancia eléctrica que consiste en medir la impedancia eléctrica en función de la frecuencia [14]. La impedancia eléctrica refleja la conductividad iónica en la fase húmeda del mortero constituida por la solución del poro y por la interfase solución-matriz sólida. La magnitud de la conductividad así como su variación con la frecuencia, por tanto, nos darán información sobre la microestructura de porosidad y de la interfase sólido-líquido que es la zona donde se produce tanto la actividad puzolánica como la hidratación del cemento.

Las propiedades eléctricas en baja y media frecuencia (hasta el orden de MHz) reflejan el movimiento de iones en la solución de los poros y, por tanto, son función de la geometría de la porosidad. La resistividad eléctrica en corriente continua de un material poroso es

proporcional a la movilidad de los iones en la porosidad conectada. El factor de formación y la difusión de los iones en el medio poroso se pueden calcular a partir de la resistividad del material y la resistividad de la solución del poro. La capacidad eléctrica del material está relacionada con la geometría de la porosidad bloqueada y el carácter fractal del poro bloqueado.

Las mediciones eléctricas tienen grandes ventajas como: ser no destructivas y realizarse rápida y automáticamente en cualquier momento de la hidratación. Además pueden servir para caracterizar el grado de hidratación de un mortero de cemento Pórtland complementando las mediciones de las propiedades mecánicas a edad temprana [13].

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo principal**

El objetivo principal de este trabajo es relacionar los efectos de la reactividad puzolánica de una ceniza volante en las propiedades mecánicas y microestructurales de morteros. Por ello se medirán las propiedades eléctricas de estos morteros mediante técnicas no destructivas.

### **4.2 Objetivos específicos**

- Preparación de morteros de cemento de Pórtland (MCO) y morteros con sustitución de cemento con una ceniza volante del 25%, 40%, 55% y 70% (MCV).
- Medir la impedancia eléctrica en el rango de 20 Hz y 1 MHz.
- Realización de ensayos mecánicos de morteros.
- Estudio microestructural de pastas y morteros mediante técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Termogravimétrico (TG).
- Comparación de los resultados de las mediciones de impedancia con los obtenidos de los ensayos mecánicos y de caracterización microestructural de la matriz cementante con ceniza volante.

## II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 1. MATERIALES

#### 1.1 Cemento

Para la elaboración de pastas y morteros se ha utilizado cemento Pórtland gris tipo CEM I-52,5R suministrado por la empresa Cemex (Buñol-Valencia). La composición química de dicho cemento se detalla en la Tabla II.1.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | P.F  | R.I  |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------------------|------|------|
| 19,90            | 5,38                           | 3,62                           | 63,69 | 2,14 | 3,66            | 1,17             | 0,10              | 2,02 | 0,90 |

P.F pérdida a fuego

R.I residuo insoluble

Tabla II.1. Composición química del cemento utilizado (%)

El diámetro medio de partícula de este cemento es de 16,698  $\mu\text{m}$  y su curva granulométrica correspondiente se muestra en la siguiente Figura II.1.

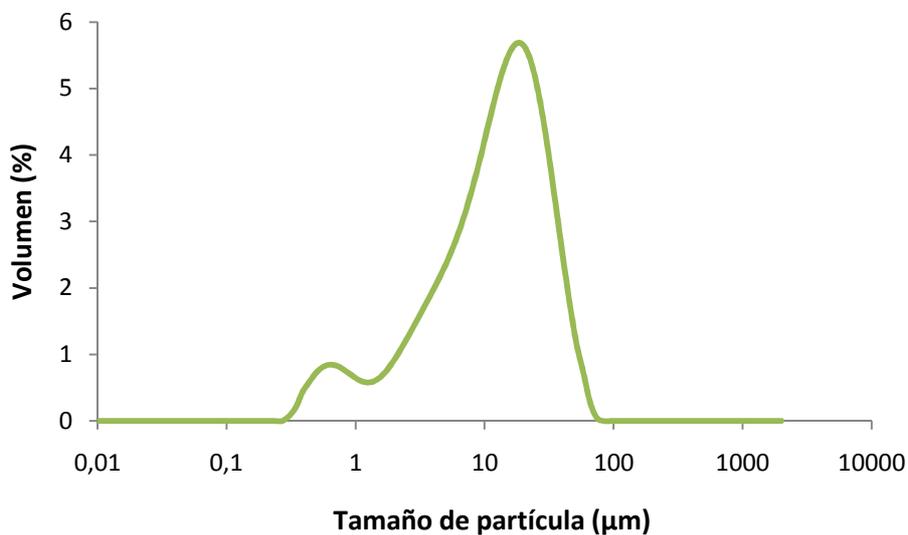


Figura II.1. Curva granulométrica del cemento utilizado

#### 1.2 Ceniza volante molida

La ceniza volante utilizada es de origen español y se clasifica como de clase F. Su composición química se recoge en la Tabla II.2.

| Na <sub>2</sub> O | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | TiO <sub>2</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   |
|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-------|------------------|--------------------------------|-------|
| 0,402             | 0,997 | 27,538                         | 51,588           | 0,512           | 2,526            | 2,350 | 0,882            | 0,023                          | 0,035 |

| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NiO   | ZnO   | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Rb <sub>2</sub> O | SrO   | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> | BaO   |
|--------------------------------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------|-------------------------------|------------------|-------|
| 12,947                         | 0,015 | 0,020 | 0,006                          | 0,008                          | 0,017             | 0,046 | 0,005                         | 0,015            | 0,067 |

Tabla II.2. Composición química de la ceniza volante (%)

Los óxidos mayoritarios en la composición de esta ceniza son el óxido de silicio, el óxido de aluminio y el óxido de hierro, con unos porcentajes de 51,588, 27,538 y 12,947 respectivamente.

Para su utilización en la fabricación de pastas y morteros, la ceniza ha sido previamente molida en un molino de bolas. Para ello se introdujeron 350g de ceniza en un recipiente de cerámica junto con 98 bolas de alúmina. El tiempo de molienda ha sido de 30 minutos.

El diámetro medio de partícula de la ceniza original era de 97,659  $\mu\text{m}$  y tras el proceso de molienda al que fue sometida, se obtuvo un nuevo diámetro medio de partícula de 13,398  $\mu\text{m}$ , que es similar al diámetro medio de partícula de cemento. En la Figura II.2 se muestran las curvas granulométricas de la ceniza original y la ceniza molida.

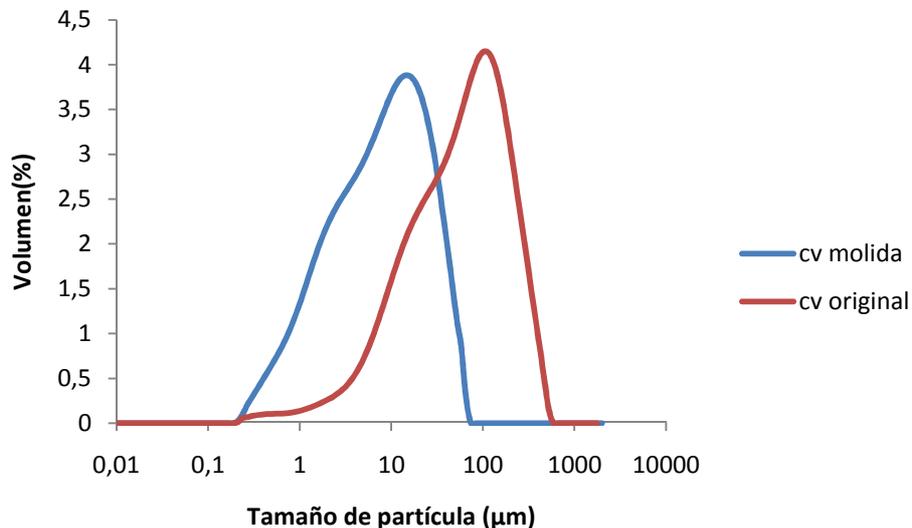


Figura II.2. Curva granulométrica de la ceniza original y de la ceniza molida

Se ha realizado un estudio por Difracción de Rayos X para determinar la composición mineralógica de la ceniza volante. Los resultados indican que la ceniza es parcialmente amorfa y contiene como compuestos mayoritarios cuarzo, mullita, hematites y magnetita.

### 1.3 Árido

En la fabricación de morteros se utilizó una mezcla de áridos de carácter silíceo, constituida por árido fino, árido intermedio y árido grueso, suministrados por Caolines Lapiedra (Lliria-Valencia). Este árido presenta un módulo de finura de 4,3.

### 1.4 Agua

Para la preparación de pastas y morteros se utilizó el agua suministrada por la red de agua potable de la Universidad Politécnica de Valencia, cuyo análisis promedio se indica en la Tabla II.3.

| Cloruros (mg/l) | Ca y Mg (expresados en mg/l como CaCO <sub>3</sub> ) | Sulfatos (mg/l) | Conductividad (μS/cm) | pH   |
|-----------------|--|-----------------|-----------------------|------|
| 93              | 480  | 298             | 939                   | 7,88 |

Tabla II.3. Análisis químico del agua de amasado

## 2. EQUIPOS

### 2.1 Molienda

Para la molienda de la ceniza original se utilizó un molino de bolas modelo Gabrielli Mill-2, que consiste en un recipiente de cerámica de un litro de capacidad, en el cual se introducen 98 bolas de alúmina de 2 cm de diámetro y 350 g de ceniza volante original, mediante un temporizador se programa el molino para 30 minutos y posteriormente se procede a la recogida de la ceniza molida. El molino puede apreciarse en la Figura II.3.



Figura II.3. Molino de bolas

## 2.2 Amasadora, moldes de probetas, compactadora, procedimientos de amasado y cámara húmeda para preparación de pastas y morteros

La amasadora, así como todos los demás elementos y procedimientos utilizados en la preparación de morteros, cumplen con la norma UNE- EN 196-1 [15].

La amasadora (Figura II.4a) consta esencialmente de:

- Un recipiente de acero inoxidable de una cantidad aproximada de 5 l, equipado de manera que pueda ser fijado firmemente al bastidor de la amasadora durante el amasado y que la altura del recipiente con relación a la pala y, por consiguiente, la separación entre la pala y recipiente, pueda ser ajustada y mantenida con precisión.
- Una pala de acero inoxidable, de la forma representada en la Figura II.4a, accionada por un motor eléctrico de velocidades controladas, con movimientos de rotación sobre su propio eje, y con un movimiento planetario alrededor del eje del recipiente. Los dos sentidos de rotación son opuestos, y la relación entre las dos velocidades no debe ser un número entero.



*Figura II.4a. Amasadora y pala de amasado*

Los moldes utilizados para la fabricación de morteros fueron de 4x4x16 cm (Figura II.4b). Estos moldes nos proporcionan 3 probetas, ya que disponen de 3 compartimentos horizontales.

Los moldes son de acero con un espesor de pared aproximado de 10mm y con una dureza que cumple lo que especifica la norma.

El molde debe estar construido de manera que se facilite el desmoldeado de las probetas sin dañarlas. Cada molde debe ir provisto de su correspondiente placa base, de acero mecanizado o hierro fundido. El conjunto de molde, ensamblado, debe mantenerse rígidamente unido y fijado a la base. El ensamblado debe ser tal que no permita que se produzcan distorsiones o falta de estanqueidad. La placa base debe asegurar un contacto adecuado con la mesa de la compactadora y ser lo suficientemente rígida para evitar vibraciones secundarias.



*Figura II.4b. Moldes de 4x4x16 cm*

Para facilitar el llenado del molde, se utiliza una tolva metálica, bien ajustada, de paredes verticales de 20 mm a 40 mm de altura. Las paredes de la tolva no sobrepasan las interiores del molde en más de 1 mm. Las paredes exteriores de la tolva están provistas de medios de fijación, para asegurar una posición correcta sobre el molde.

La compactadora, se compone esencialmente de una mesa rectangular unida rígidamente por dos brazos ligeros a un eje de rotación. La mesa está provista en el centro de su cara inferior de un martinete de superficie redondeada, debajo del martinete existe un pequeño yunque, cuya cara superior es plana. En posición de reposo la perpendicular común que pasa por el punto de contacto del martinete y yunque, debe ser vertical. La mesa tiene la cara superior mecanizada y las medidas serán iguales o mayores que las de la placa base del molde. El sistema de fijación debe proporcionar al molde una sujeción firme a la mesa. En la Figura II.4c se muestra la compactadora utilizada.



*Figura II.4c. Compactadora*

## **2.3 Trabajabilidad**

La medida de la trabajabilidad en morteros se realizó utilizando una mesa de sacudidas, siguiendo el procedimiento expuesto en la norma UNE 83-811-92 [16].

La mesa de sacudidas consta de (véase Figura II.5):

- Un armazón colocado sobre una base rígida horizontal.

- La propia mesa construida de acero sostenida por dicho armazón.
- Una placa de vidrio de 0,7 cm de espesor y 35 cm de diámetro, sujeta al tablero.
- Una leva para levantar la mesa a la altura indicada por la norma, y dejarla caer por su propio peso.

El molde usado es de cobre, de forma de tronco-cónico, de 6 cm de altura, con diámetros interiores de 10 cm en la base y 7 cm en la parte superior.

Cuenta con una tolva para facilitar la alimentación del material, la cual encaja en la parte superior. El pisón es un cilindro de madera de 4 cm de diámetro y 250 g de peso. Su función es la de compactar el mortero una vez introducido en el molde.

El proceso de las medidas de trabajabilidad fue el siguiente:

- Se coloca el molde con su tolva en el centro de la mesa.
- Se rellena el molde en dos fases adicionando en cada una de ellas el mortero necesario para cubrir la mitad del volumen del molde.
- Se apisona manualmente el contenido de cada fase con diez golpes de pisón, con una frecuencia de un golpe cada segundo.
- Se retira la tolva enrasando a la vez la superficie.
- Se retira el molde y se deja caer el tablero de la mesa por su propio peso sobre la leva quince veces, con una frecuencia de una vez cada segundo.
- Se miden dos diámetros perpendiculares de la masa extendida y el valor de la trabajabilidad, expresado en mm, se obtiene como la media de los valores medidos.



*Figura II.5. Mesa de sacudidas*

## 2.4 Granulometría por difracción láser

El fenómeno de la difracción láser se basa en que cuando un frente de ondas (luz) llega a un obstáculo se produce una dispersión del frente, de modo que se producen una serie de interferencias constructivas, que dan lugar a un patrón de difracción. La radiación láser es la utilizada por los equipos de granulometría para analizar los distintos tamaños de partícula del material escogido.

Para la determinación de la distribución de tamaños de partículas se utilizó el analizador de tamaños de partícula Mastersizer 2000 de Malvern Instruments. Las principales características de este aparato que se muestra en la Figura II.6 son:

- Rango de medida en la franja de 0,02 a 2000 micras.
- Principio de medición: dispersión de Fraunhofer y Mie
- Fuentes de luz
  - Luz roja: Láser de helio neón
  - Luz azul: Fuente de luz de estado sólido
- Sistema de detección
  - Luz roja:
    - ✓ Dispersión frontal
    - ✓ Dispersión lateral
    - ✓ Retrodifracción
  - Luz azul
    - ✓ Dispersión de ángulo amplio frontal
    - ✓ Retrodispersión



Figura II.6. Equipo de Granulometría por difracción láser

## 2.5 Medidor de impedancia eléctrica

Para la realización de las medidas eléctricas, se utiliza el medidor de impedancias hp-4284 A en el rango de frecuencias  $20\text{Hz} < f < 1\text{ MHz}$ . Su rango de medida efectiva varía según se trabaje en un nivel de potencial  $\leq 2\text{ V}$ , o con potenciales superiores a  $2\text{ V}$  (Operation Manual, HP 4284A).

Las condiciones de medida, llevadas a cabo con este puente de impedancias, son:

- 1) El modo generador se fija a la intensidad constante de  $100\ \mu\text{A}$
- 2) La lectura de la impedancia ( $Z$ ) se toma en forma de parte real ( $Z'$ ) y parte imaginaria ( $Z''$ )
- 3) El valor de  $Z$  es medido a distintas frecuencias, en el intervalo que va desde la frecuencia de  $20\text{ kHz}$  hasta la frecuencia de  $1\text{ MHz}$ .

Las dos primeras condiciones pueden ser fijadas desde la pantalla frontal del equipo (Figura II.7). El barrido de frecuencias se consigue gracias a un programa de adquisición de datos desde el que se ordena realizar 59 medidas, partiendo de una frecuencia logarítmica inicial de 1,36 hasta la frecuencia logarítmica final de 6.



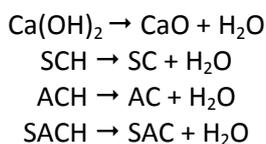
Figura II.7. Medidor de impedancias HP-4284 A.

## 2.6 Análisis termogravimétrico

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Se puede distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura.

El método usado en este trabajo es la termogravimetría (TG), donde se registra continuamente la variación de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura, o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [17, 18].

En el estudio de las pastas de cemento/puzolana y de cal/puzolana la utilización de esta técnica es muy útil, porque permite observar la pérdida de masa debida a reacciones de deshidratación. Las reacciones de deshidratación que normalmente se observan son las siguientes:



SCH, ACH y SACH es la nomenclatura de silicato cálcico hidratado, aluminato cálcico hidratado y silicoaluminato cálcico hidratado respectivamente.

La medida de los saltos observados en el termograma nos permite determinar la variación en la masa de la muestra. Dichas variaciones de masa son características de las reacciones químicas que se producen en la experiencia.

La curva DTG es la representación gráfica de la derivada de la curva TG, y nos proporciona información sobre la velocidad de pérdida o ganancia de masa con la temperatura o con el tiempo. Esta representación nos permite identificar con mayor facilidad las alteraciones de masa, especialmente cuando las pérdidas son muy pequeñas o bien cuando existen varios procesos con temperaturas de activación muy cercanas. Adicionalmente, la curva DTG nos permite por medio de la integración, evaluar saltos pequeños que resultan complejos de medir sobre la curva TG.

El equipo que se ha utilizado es un módulo TGA 850 Mettler- Toledo, que permite medir simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico-diferencial (DTA).

El equipo cuenta con una electrobalanza horizontal, un horno y sensores de temperatura que están en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos. La microbalanza tiene una resolución de 0,1  $\mu\text{g}$ . En la mayoría de los casos se utilizaron crisoles de aluminio de 100  $\mu\text{l}$  con tapa sellable. La tapa cuenta con un orificio, el cual facilita la obtención de una atmósfera autogenerada, por lo que la muestra permanece por un mayor tiempo en equilibrio con su fase gaseosa, dando como resultado una mejor separación de los procesos de pérdida de masa consecutivos, con el consecuente desplazamiento de picos hacia temperaturas superiores. En la Figura II.8a se muestran este tipo de crisoles y la máquina que se utiliza para sellarlos (Figura II.8b), también se muestra la fotografía del equipo de termogravimetría (Figura II.8c).



Figura II.8a. Crisoles de aluminio y alúmina



Figura II.8b. Máquina para sellar crisoles de aluminio



Figura II.8c. Equipo de termogravimetría

Para el análisis de las puzolanas se utilizaron crisoles de aluminio de 100  $\mu\text{l}$  con un microagujero para crear una atmósfera autogenerada dentro de los crisoles.

El programa de temperaturas y las condiciones del ensayo por termogravimetría se explican más detalladamente en el apartado de resultados y discusión

## 2.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En muchos campos de la química, ciencia de materiales, geología y biología, está siendo cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física y de la naturaleza química de las superficies de los sólidos a escala submicrométrica [17]. Normalmente, este conocimiento se obtiene básicamente con dos técnicas, la microscopía de barrido de electrones (SEM) y el microanálisis con sonda de electrones (EMPA). Los microscopios electrónicos comerciales más modernos están diseñados para llevar a cabo ambos tipos de mediciones.

Para obtener una imagen por microscopía electrónica, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino.

Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo una distancia establecida. La Figura II.9a muestra una disposición típica de estos componentes [17].

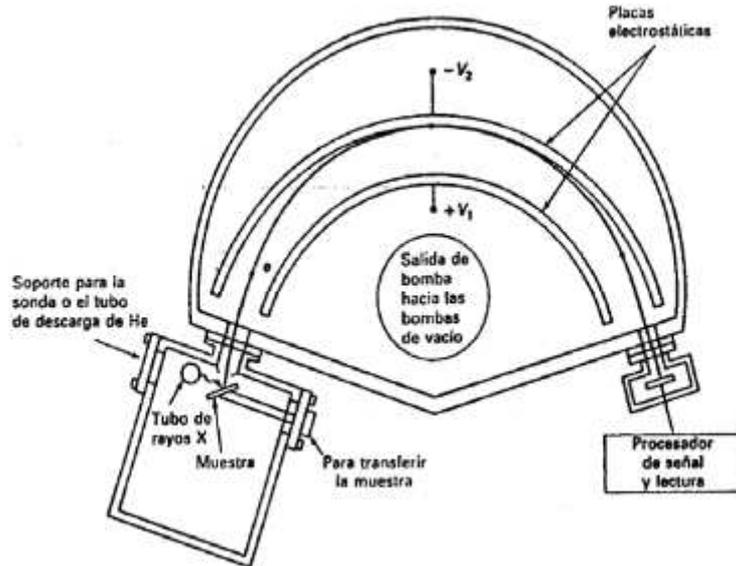


Figura II.9a. Esquema de un espectrómetro de electrones [Adaptada del libro "Análisis Instrumental". Douglas A. Skoog, James J. Leary. Mc Graw-Hill, cuarta edición, 1991]

En este estudio se utilizó un equipo de microscopía JEOL JSM6300, aplicando a la muestra un voltaje de 20 KV para la obtención de imágenes, se muestra en la Figura II.9b.



Figura II.9b. Equipo de microscopía electrónica

Se realizaron estudios sobre pastas de cemento con sustitución de puzolana para analizar y caracterizar los productos de hidratación.

Las muestras deben ser metalizadas para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas. El recubrimiento de dichas muestras se realizó con oro, porque se obtienen imágenes más nítidas

que con carbono. El recubrimiento con oro se realizó utilizando el equipo BALTEC SCD 005. El tiempo de exposición de la muestra fue de 90 segundos, a una intensidad de 40 mA y una distancia de trabajo de 5mm. La presión a la que se realizó el proceso de recubrimiento fue de  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mbar. El microanálisis se realizó con un equipo OXFORD INSTRUMENTS modelo Link-Isis. El programa de adquisición de rayos X fue X-Ray analysis y el programa para cuantificar el SEM Quant que utiliza el método ZAF. Finalmente, la adquisición de imágenes se realizó mediante el programa Autobeam.

## 2.8 Resistencias mecánicas

En el caso de morteros se obtendrá la medida de resistencia mecánica. A continuación se comenta como se realiza dicha medida, siempre siguiendo la norma UNE- EN 196-1 [15].

Se rompen a flexotracción tres probetas de cada serie, obteniendo 6 semiprismas que se ensayan a compresión.

La máquina de ensayo para la determinación de la resistencia a compresión debe tener una capacidad adecuada al ensayo; debe tener una precisión de  $\pm 1,0\%$  de la carga registrada en las 4/5 partes superiores del rango utilizado, verificado de acuerdo con la Norma EN ISO 7500-1. [19]. Debe proporcionar una velocidad de aumento de carga de  $2400 \pm 200$  N/s. Debe estar provista de un dispositivo indicador, construido de forma que el valor indicado en el momento de la rotura de la probeta permanezca indicado después que la máquina se descargue.

Para las medidas de la resistencia a compresión se centra cada semiprisma lateralmente con relación a los platos de la máquina (Figura II.10), y longitudinalmente de forma que la base del prisma no sobresalga de los platos o placas auxiliares más de unos 10 mm. El valor de la resistencia a compresión es la media de los seis semiprismas ensayados.

Si uno de los resultados de las seis determinaciones difiere de la media en  $\pm 10\%$ , se desecha este resultado y se calcula la media de los cinco restantes. Si un nuevo resultado dentro de estas cinco determinaciones difiere de su media en más de  $\pm 10\%$ , se desecha toda la serie.



Figura II.10. Equipo de rotura a compresión de morteros

## 2.9 Porosimetría por intrusión de Mercurio

La porosimetría por inyección de Hg es una técnica indirecta para la caracterización del sistema poroso de los materiales, obteniéndose fundamentalmente a partir de ella la distribución de la porosidad en función del tamaño aparente de acceso a los poros.

Se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan los sólidos con los que están en contacto. Así, un líquido como el mercurio que no penetra espontáneamente en los conductos capilares, precisa una presión para su introducción que es inversamente proporcional al radio de los mismos.

El ensayo porosimétrico consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio absorbido. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio absorbido nos indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso.

El porosímetro empleado para la realización de este ensayo es el modelo Autopore IV 9500 V1.05 de la marca Micromeritics Instrument Corporation (Figura II.11).



*Figura II.11 Equipo de Porosimetría por intrusión de mercurio*

### 3. MÉTODOS

#### 3.1 Amasado

El desarrollo del método de amasado cumple la norma UNE- EN 196-1 [15] y varía dependiendo de si se realizan pastas, para el estudio por TGA y SEM, o morteros, para el estudio de impedancia eléctrica y resistencias mecánicas.

Se han realizado dos grupos de muestras. Las primeras, fueron curadas a temperatura ambiente, es decir, después de desmoldarlas se tuvieron bajo agua en la cámara húmeda hasta la edad de ensayo. La temperatura de curado ha sido de 20°C. Las segundas, fueron curadas a temperatura de 45°C, es decir, una vez desmoldadas, se tuvieron 7 días bajo agua en cámara húmeda (a temperatura ambiente) y la mitad de esas probetas se tuvieron 7 días en baño de agua a 45°C y la otra mitad, se mantuvieron en baño de agua durante 28 días.

El procedimiento para la preparación de las pastas que se estudian por termogravimetría y por microscopía electrónica de barrido fue el siguiente:

- Se mezcla perfectamente la cantidad de cemento con la puzolana en un recipiente cilíndrico de plástico con cierre hermético.
- Se añade el agua indicada para la experiencia y se mezcla hasta obtener una pasta homogénea.
- Se cierre el recipiente y se mantiene en la cámara húmeda a temperatura ambiente o en baño a 45°, hasta la edad de curado elegida para el ensayo.

A una determinada edad de curado se extrae una muestra y se muele en un mortero de ágata con acetona, para detener el proceso de hidratación. Esta muestra se filtra y se seca durante una hora en una estufa a 60°C. A continuación, se procede al análisis de la muestra. Las edades de ensayo de las pastas han sido:

- A 20°C: Microscopía electrónica de barrido → 28 y 90 días.  
Análisis termogravimétrico → 7, 28, 56 y 90 días.
- A 45°C: Microscopía electrónica de barrido → 28 días.  
Análisis termogravimétrico → 7 y 28 días.

En la Tabla II.4 se muestra la dosificación empleada para la fabricación de los morteros.

|              | <b>CEMENTO (g)</b> | <b>AGUA (ml)</b> | <b>ÁRIDO (g)</b> | <b>CENIZA VOLANTE (g)</b> | <b>AGUA/ CONGL.</b> | <b>ÁRIDO/ CONGL.</b> |
|--------------|--------------------|------------------|------------------|---------------------------|---------------------|----------------------|
| <b>MCO</b>   | 450                | 225              | 1350             | 0                         | 0,5                 | 3                    |
| <b>MCV25</b> | 337,5              | 225              | 1350             | 112,5                     | 0,5                 | 3                    |
| <b>MCV40</b> | 270                | 225              | 1350             | 180                       | 0,5                 | 3                    |
| <b>MCV55</b> | 202,5              | 225              | 1350             | 247,5                     | 0,5                 | 3                    |
| <b>MCV70</b> | 135                | 225              | 1350             | 315                       | 0,5                 | 3                    |

*Tabla II.4. Dosificación de los morteros*

Las condiciones de ensayo de estos morteros son las siguientes:

- Temperatura de ensayo: 20°C y 45°C.
- Tiempos de curado:
  - 20°C: Resistencia mecánica → 7, 28, 56 y 90 días.  
 Impedancia eléctrica → 1, 3, 7, 13, 21, 28, 35, 44, 56 y 80 días.  
 Porosimetría por Intrusión de Mercurio → 28 y 90 días.
  - 45°C: 7 y 28 días para ambos ensayos.

Para la realización de morteros de cemento, el método de amasado es el siguiente:

- Se añade toda el agua a la amasadora junto con la mitad del plastificante (en el caso que sea necesario su uso), posteriormente se añade el cemento previamente homogeneizado con la puzolana y se mezcla durante 30 segundos a velocidad lenta.
- En los 30 segundos siguientes se añade el árido a velocidad lenta.
- Se continua con 30 segundos a velocidad rápida tras los cuales se deja reposar la mezcla por 90 segundos, durante este tiempo de reposo se rasca de las paredes del recipiente, el mortero adherido, con una espátula de goma.
- Se finaliza el amasado con 60 segundos a velocidad rápida.

Una vez finalizado el amasado se procede a rellenar el molde y compactar la mezcla. Para ello, se utilizará una compactadora que cumpla con las especificaciones anteriormente expuestas. El molde se rellena en dos fases, en la primera se rellena homogéneamente hasta la mitad del molde y a continuación se compacta la primera capa de mortero con 60 golpes. Se introduce la segunda capa de mortero y se compacta la capa con otros 60 golpes.

Se retira con cuidado el molde de la compactadora y se procede a eliminar el exceso de mortero con una regla plana.

Una vez amasado y compactado el mortero, el molde se limpia con un trapo eliminando el mortero que haya quedado como consecuencia del enrasado, y se coloca sobre el molde una lámina de vidrio de 21x18,5x0,6 cm y se introducen en la cámara húmeda.

La cámara húmeda es una habitación que posee unos valores de temperatura y humedad constantes, esta temperatura deberá mantenerse alrededor de los  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  y una humedad relativa no inferior al 90%.

Las probetas se desmoldarán entre las 20 y 24 horas después del enmoldado. Las probetas debidamente marcadas se colocarán horizontalmente o verticalmente bajo agua, y se mantendrán en la cámara húmeda o en baño de agua a  $45^\circ$  hasta la edad de curado escogida.

### 3.2 Impedancia eléctrica

Como ya se ha comentado, para la realización de medidas eléctricas se ha utilizado el medidor de impedancias hp-4284 A en el rango de frecuencias  $20\text{Hz} < f < 1\text{ MHz}$ .

El método que se ha seguido ha sido el siguiente: se ha hecho un barrido de frecuencia, midiéndose 59 valores de impedancia cuya diferencia de frecuencia entre los mismos es de  $\log f = 0,08$ . La celda de medida se muestra en la Figura II.12. Consta de dos electrodos planos de acero inoxidable de 45x95 mm separados 80mm. La muestra prismática se introduce en el centro de la celda dejando dos huecos prismáticos de 40x20x160 mm entre muestra y electrodo. Estos huecos se van llenando con agua a distintas alturas para realizar las medidas de impedancia en función de la altura de líquido  $h$ . La solución utilizada es la de equilibrio en el proceso de hidratación, cuya conductividad va variando ligeramente con el tiempo, para que durante la medición no haya difusión iónica diferente de la provocada por la tensión aplicada.

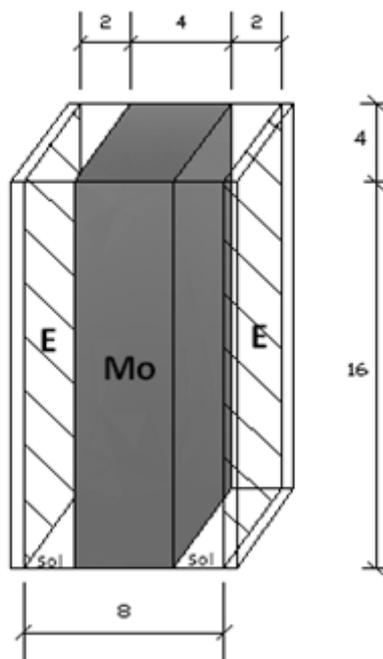
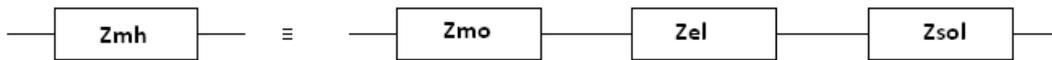


Figura II.12. Celda de medida de impedancia eléctrica. Cotas en centímetros

Se aplica una corriente eléctrica variable con la frecuencia de módulo constante de valor reducido  $I = 100 \mu A$  para que el efecto eléctrico sobre las reacciones químicas sea el mínimo. Se mide la impedancia para cada altura  $Z_i$  (en total cuatro,  $i=1, 2, 3$  y  $4$ ; para las alturas respectivas 1,5, 3, 4,5 y 6 cm). Se calcula su admitancia ( $Y_i=1/Z_i$ ) y se realiza un ajuste de las partes  $Re(Y_i)$  y  $Im(Y_i)$  vs  $h$ . Con esta operación se elimina la impedancia debida a todos los efectos fijos  $Z_{co}$  ajenos al mortero e independientes de la altura de medida, como son: cables, conexiones y efecto borde de la muestra prismática en sus extremos inferior y superior. Sólo queda la impedancia medida por metro de altura de la celda  $Z_{mh}$  que está formada por tres impedancias en serie (Figura II.13a): la impedancia de los electrodos ( $Z_{el}$ ), la impedancia de la solución ( $Z_{sol}$ ) y la impedancia del mortero ( $Z_{mo}$ ).

a)



b)



c)

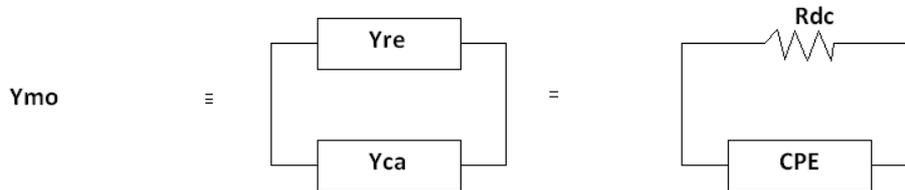


Figura II.13. Esquemas de impedancia y admitancia.

### Análisis de la impedancia eléctrica del mortero ( $Z_{mo}$ )

La impedancia compleja medida  $Z_{mh}=Y_{mh}^{-1}$  tiene una parte real positiva  $Re(Z_{mh})$  y una parte imaginaria negativa  $Im(Z_{mh})$ . La representación en el plano complejo de  $-Im(Z_{mh})$  vs  $Re(Z_{mh})$  denominada también representación de Nyquist muestra la variación relativa de ambas partes al variar la frecuencia y su forma permite identificar un circuito eléctrico equivalente con la misma impedancia.

La impedancia medida menos la impedancia de la solución (sólo tiene componente real), Figura II.13b, se obtiene:

$$Z_{mm} = Z_{mh} - Re(Z_{so}) = Z_{el} + Z_{mo} \quad [1]$$

La admitancia del mortero ( $Y_{mo}$ ) a su vez consta de al menos de dos elementos en paralelo, uno resistivo  $Y_{re}$  y otro capacitivo  $Y_{ca}$  (Figura II.13c). Analizaremos primero la impedancia  $Z_{mm}$  y después la admitancia  $Y_{mo}$  del mortero que es la que nos interesa.

En la Figura II.14 se muestra, como ejemplo, la gráfica compleja de  $Z_{mm}$  de mortero control (MCO) y de mortero con 25%, 40%, 55% y 70% de sustitución por ceniza volante, el día 1 de curado. La parte de la impedancia correspondiente a la baja frecuencia es la recta con pendiente negativa de la derecha, debida a la interfase solución-electrodo ( $Z_{ei}$ ). La parte de la impedancia de alta frecuencia corresponde a la respuesta del mortero ( $Z_{mo}$ ). La parte real de la impedancia  $Re(Z_{mm})$  disminuye con el aumento de la frecuencia. El módulo de la parte imaginaria de la impedancia  $|Im(Z_{mm})|$  disminuye de 20Hz a 10 kHz. Se denomina frecuencia de corte  $f_{co}$  al valor de frecuencia para el que  $|Im(Z_{mm})|$  es mínimo. La frecuencia  $f_{co}$  a día 1 es de 10 kHz y para  $f=f_{co}$  el valor de la parte real  $Re(Z_{mm})$  se corresponde con el máximo de  $Re(Z_{mo})$ .

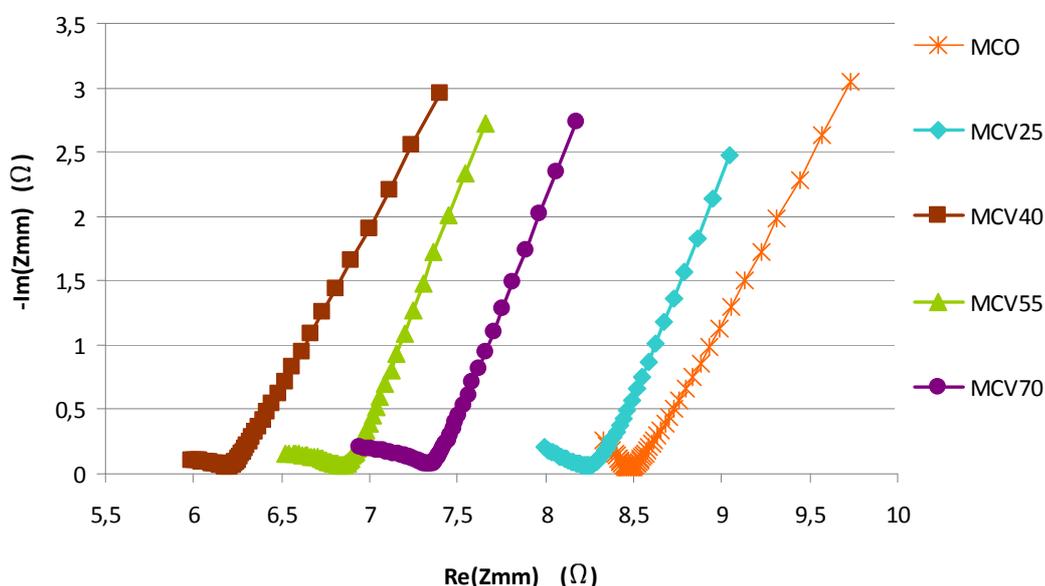


Figura II.14 Representación de Nyquist de la impedancia compleja de MCO y MCV a día 1.

La rama curvilínea de la izquierda, para frecuencias  $f > f_{co}$ , representa sólo a  $Z_{mo}$  y muestra una disminución de  $Re(Z_{mo})$  y un aumento de  $-Im(Z_{mo})$  al aumentar la frecuencia, típico de un conjunto de dos ramas en paralelo: una resistiva, con una  $R_{dc}$  independiente de la frecuencia, (resistencia eléctrica con corriente directa o de frecuencia nula) y otra capacitiva. La rama capacitiva puede consistir en una capacidad  $C$  (circuito RC-para) o en un CPE, denominado elemento de fase constante (circuito R-CPE-para). La admitancia de la rama capacitiva para  $f > f_{co}$  se calcula como:

$$Y_{ca} = Y_{mo} - R_{dc}^{-1} \quad [2]$$

siendo  $R_{dc}$  el máximo de  $Re(Z_{mo})$  o el valor de  $Re(Z_{mm})$  para  $f=f_{co}$ .

En la Figura II.15 se muestra, como ejemplo, la gráfica compleja de  $Z_{mm}$  de mortero control (MCO) y de mortero MCV con sustitución: 25%, 40%, 55% y 70%, el día 80 de curado. En esta

figura aparecen representadas por separado las impedancias de MCO y MCV debido a un cambio en el orden de magnitud de la impedancia tras su hidratación. Como se puede observar en las curvas de MCV con sustitución del 70%, la parte correspondiente a la interfase solución-electrodo es inapreciable y la rama curvilínea correspondiente a la respuesta del mortero está representada por una curva achatada, cuyo radio de curvatura no es constante, lo cual implica que el circuito equivalente para el mortero no puede ser representado por una resistencia en paralelo con una capacidad (RC-para), sino una resistencia en paralelo con un elemento distribuido de fase constante denominado CPE (R-CPE-para), Figura II.13c.

El elemento CPE se utiliza en la baja frecuencia para cuantificar la impedancia de la interfase electrodo-solución [20]. La interpretación física del CPE en la alta frecuencia es el objetivo principal de la aplicación de la impedancia eléctrica al estudio de materiales porosos como los derivados del cemento.

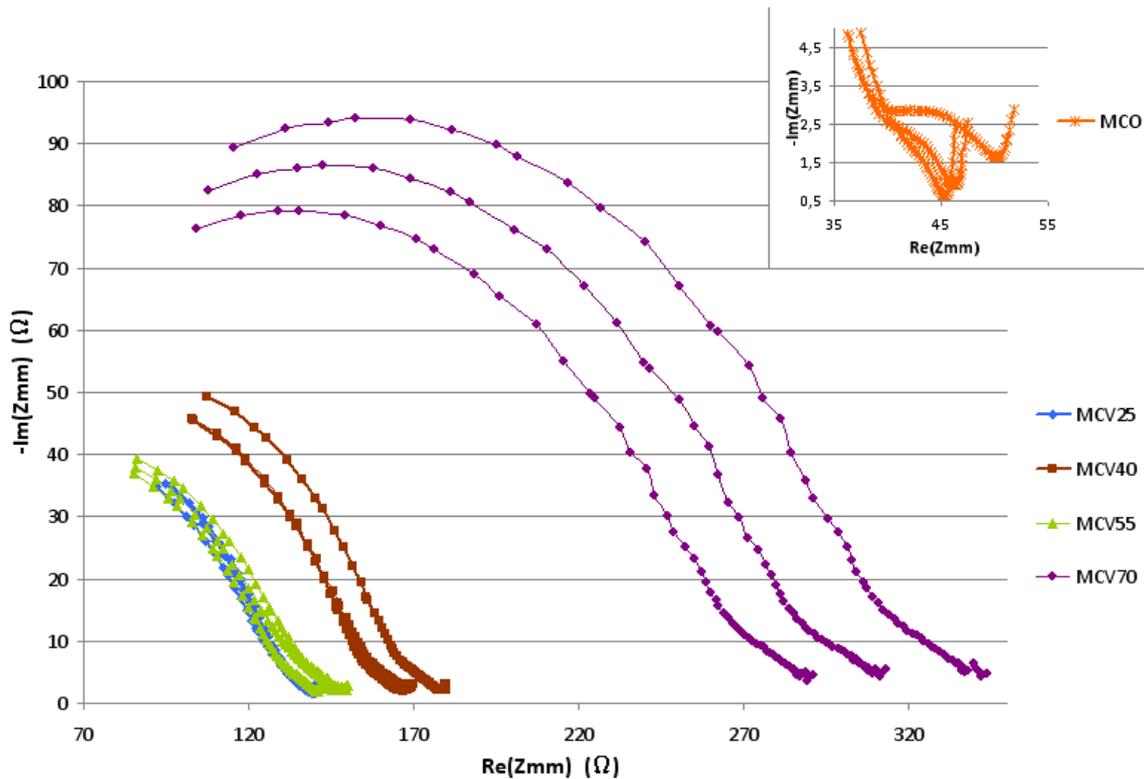


Figura II.15. Representación de Nyquist de la impedancia compleja de MCO y MCV a día 80.

En este circuito, la resistencia  $R=R_{dc}$  está en paralelo con un elemento de fase constante (CPE, constant phase element) análogo a la capacidad. La admitancia del circuito R-CPE-para para el mortero es [21]:

$$\begin{aligned}
 Y_{mo}(w) &= R_{dc}^{-1} + Y_{CPE} = R_{dc}^{-1} + T \cdot (jw)^\alpha = \\
 &= R_{dc}^{-1} + Tw^\alpha \cos(\alpha \cdot \pi/2) + j \cdot Tw^\alpha \sin(\alpha \cdot \pi/2)
 \end{aligned}
 \quad [3a]$$

Y sus componentes real e imaginaria son:

$$\begin{aligned}
 \text{Re}(Y_{mo}) &= R_{dc}^{-1} + Tw^\alpha \cos(\alpha \cdot \pi/2) \\
 \text{Im}(Y_{mo}) &= Tw^\alpha \sin(\alpha \cdot \pi/2)
 \end{aligned}
 \quad [3b]$$

siendo el exponente capacitivo  $\alpha$  ( $>0$  y  $\leq 1$ ) y el factor capacitivo T los dos parámetros que caracterizan el CPE. Y  $w$  es la frecuencia angular en rad/s, cuya expresión es  $w=2\pi f$ , donde  $f$  es la frecuencia expresada en Hz, y  $j=\sqrt{-1}$ . Para  $\alpha=1$  el elemento es una capacidad. El efecto del parámetro  $\alpha$  sobre las componentes de la conductividad relacionada con la interfase sólido-líquido del medio poroso se ha relacionado con el carácter fractal de la porosidad [22, 23].

El CPE se denomina elemento de fase constante porque el desfase que produce en la corriente respecto de la tensión no varía con la frecuencia y su valor se calcula:

$$\text{desfase} = \arctg(\text{Im}(Y_{\text{CPE}})/\text{Re}(Y_{\text{CPE}})) = \alpha \cdot (\pi/2) \quad [4]$$

El circuito equivalente R-CPE permite analizar la conductividad  $S(w)$  en el mortero saturado, cuya expresión es:

$$\begin{aligned} S(w) &= Y_{\text{mo}}(w) \cdot F = \\ &= F \cdot R_{\text{dc}}^{-1} + F \cdot T w^\alpha \cos(\alpha \cdot \pi/2) + j \cdot F \cdot T w^\alpha \sin(\alpha \cdot \pi/2) = \\ &= S_{\text{dc}} + S_0(w) + j \cdot S_{90}(w) \end{aligned} \quad [5]$$

Siendo F el factor geométrico de la muestra ( $\text{m}^{-1}$ ) cuya expresión es la siguiente:  $F=L/A$ , donde L es la longitud promedio de las líneas de campo y A es el área atravesada por las líneas de campo.

La conductividad es la suma de tres términos:

- $S_{\text{dc}}$  : en fase con la tensión, independiente de la frecuencia, que se corresponde con la porosidad conectada. Depende de la geometría y de la conductividad de la solución del poro.
- $S_0(w)$  también en fase con la tensión, dependiente de la frecuencia, relacionada con la conductividad superficial de la interfase sólido-líquido .
- $S_{90}(w)$ : conductividad desfasada  $90^\circ$  respecto de la tensión, capacitiva, variable con la frecuencia que se podría asignar a las irregularidades superficiales de la porosidad y al efecto capacitivo de las mismas.

El objetivo de esta parte del trabajo es obtener los tres parámetros eléctricos que caracterizan la conductividad eléctrica del mortero: conductividad eléctrica  $S_{\text{dc}}$  (o la resistividad eléctrica  $\rho_{\text{dc}}=S_{\text{dc}}^{-1}$ ) exponente capacitivo  $\alpha$  y factor capacitivo T, en el rango final de frecuencias, en el que se comporta como R-CPE. En el rango de frecuencias 10 KHz-1MHz, la impedancia de la interfase electrodo-muestra es despreciable y  $Y_{\text{mo}}=Y_{\text{mm}}$ . A partir de 3b se puede escribir la siguiente relación:

$$\text{Re}(Y_{\text{mm}}) = R_{\text{dc}}^{-1} + t g^{-1} \left( \alpha \frac{\pi}{2} \right) \text{Im}(Y_{\text{mm}}) \quad [6a]$$

Si se hace una representación  $\text{Re}(Y_{\text{mm}})$  frente a  $\text{Im}(Y_{\text{mm}})$  y es lineal, queda una expresión del tipo:

$$\text{Re}(Y_{\text{mm}}) = a \cdot \text{Im}(Y_{\text{mm}}) + b \quad [6b]$$

de donde se deduce que el término independiente  $b=R_{dc}^{-1}$  y la pendiente cumple que  $a^{-1} = \text{tg}(\alpha \cdot \pi/2)$  la cual permite calcular  $\alpha$ . Para obtener T se utiliza ec. (3b) de nuevo:

$$|Y_{CPE}| = [(\text{Re}(Y_{mm}) - R_{dc}^{-1})^2 + (\text{Im}(Y_{mm}))^2]^{1/2} = T \cdot w^\alpha \quad [7]$$

Haciendo el ajuste lineal entre  $|Y_{CPE}|$  y  $w^\alpha$ , supuesto conocido el valor de  $\alpha$ , se obtiene la pendiente T y un término independiente que ha de ser próximo a cero.

El parámetro  $\rho_{dc}$  o  $S_{dc}$  ( $F \cdot R_{dc}^{-1}$ ) se puede calcular con  $\text{Re}(Z_{mm})$  para la frecuencia  $f=f_{co}$  [24] o a partir del coeficiente b. Hemos comprobado que no hay diferencias significativas entre ambos métodos para bajas resistividades,  $R_{dc}$ , pero en hidratación avanzada las diferencias pueden llegar al 10% por la dificultad de determinar  $f_{co}$ . Los parámetros capacitivos T y  $\alpha$  también se han calculado en otros trabajos mediante el ajuste lineal  $\text{Log}[\text{Re}(Y_{ca})]$  vs  $\text{Log}(w)$  o bien  $\text{Log}[\text{Im}(Y_{ca})]$  vs  $\text{Log}(w)$  [13].

De cualquier forma aunque haya métodos alternativos de cálculo de T y  $\alpha$ , el método de cálculo propuesto en este trabajo, puede servir como técnica para comparar el comportamiento eléctrico de MCO y MCV 25-40-55-70% y así deducir el efecto puzolánico de la CV en la conductividad eléctrica del mortero.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este apartado de resultados y discusión se presenta los resultados obtenidos tras la realización de un exhaustivo trabajo de caracterización y estudio del comportamiento de la ceniza volante en morteros y pastas de cemento.

Una vez caracterizada la puzolana, se pasó a elaborar toda una serie de experiencias que tenían un punto en común, comprobar y profundizar en el estudio de la actividad puzolánica de este tipo de puzolana artificial. Todas las experiencias citadas a continuación, se realizaron, por una parte, con muestras curadas a temperatura ambiente hasta las edades de ensayo, y por otra parte, con muestras curadas los 7 primeros días en cámara húmeda, y los 7 y 28 días restantes en baño a 45°C.

De esta manera, se comenzó por realizar un estudio de la actividad puzolánica de las 5 series de pastas fabricadas. Se realizaron medidas termogravimétricas del porcentaje de cal fijada por parte de la puzolana en pastas de cemento. También se estudiaron estas 5 series de pastas mediante microscopio electrónico de barrido (SEM).

Además del estudio de pastas, se realizaron medidas de resistencias mecánicas e impedancia eléctrica sobre morteros de cemento con distintos porcentajes de sustitución de cemento por ceniza volante. De esta manera, se observó cómo afecta la ceniza volante en la porosidad de las muestras.

#### 1. ANÁLISIS DE PASTAS

##### 1.1 Termogravimetría

Para conocer la actividad puzolánica de la ceniza volante y analizar los posibles compuestos formados durante el fraguado y endurecimiento de las pastas se realizaron estudios termogravimétricos sobre pastas de cemento.

Esta experiencia se divide en dos partes, por una parte se han ensayado pastas curadas a temperatura ambiente, los días 7, 28, 56 y 90 días de curado y por otra parte se han ensayado muestras curadas los 7 primeros días en cámara húmeda y después en baño a 45°, hasta los días 7 y 28 de curado, respectivamente.

Se han analizado, para cada uno de los casos, 5 tipos de pastas con distintas dosificaciones: pasta de cemento control, es decir, sin adición de ceniza volante y cuatro pastas con porcentajes de sustitución de cemento por ceniza volante del 25, 40, 55 y 70%.

La reacción del cemento Pórtland con agua, mediante una serie de procesos da como resultado productos de hidratación y libera portlandita. Esta portlandita liberada, en presencia de materiales puzolánicos activos puede dar lugar a la formación de nuevos productos de hidratación, similares a los formados en la hidratación del cemento.

Como se ha comentado previamente, la utilización del análisis termogravimétrico es útil para identificar productos de reacción y en nuestro caso, para conocer el porcentaje de fijación de cal y así poder conocer la reactividad puzolánica de la ceniza volante.

El método que se aplicó a todas las muestras analizadas consistió principalmente en:

- Intervalo de calentamiento de 35-600°C.
- Velocidad de calentamiento de 10°C/min.
- Crisol de aluminio de 100  $\mu$ L sellable con orificio en la tapa para crear una atmósfera autogenerada.
- Atmósfera inerte de N<sub>2</sub> seco.
- Flujo de N<sub>2</sub> de 75 mL/min.

Se eligió dicho intervalo de temperaturas, debido a que los procesos de deshidratación de los hidratos formados, así como de deshidroxilación de la cal que queda disponible se encuentran en este intervalo.

En la Figura III.1 se representa, a manera de ejemplo, la curva DTG de una pasta cemento con un 40% de sustitución ceniza volante. La edad de curado de esta pasta es de 56 días.

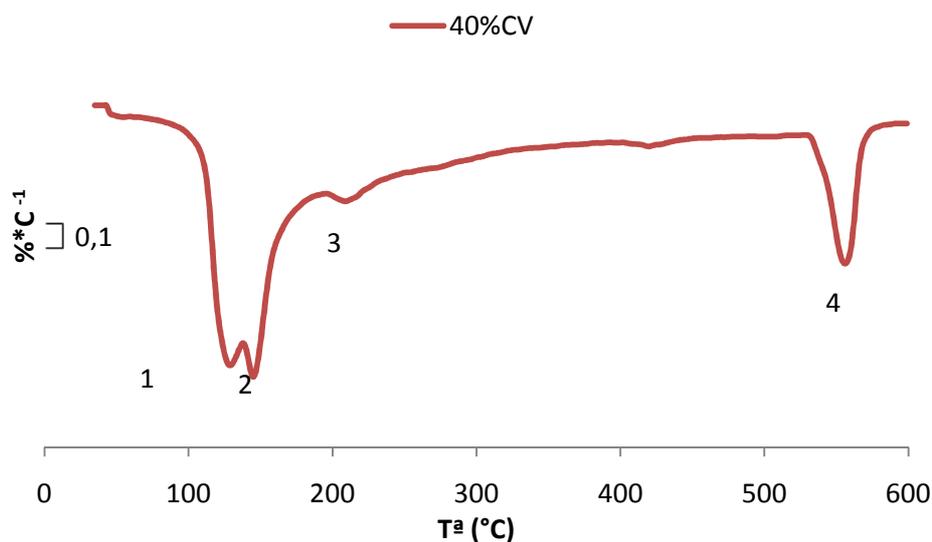


Figura III.1. Curva DTG de la pasta de cemento con una sustitución del 40% de ceniza volante a los 56 días de curado.

Sobre ella se indican los principales procesos de pérdida de masa. La asignación de picos es la siguiente: el pico 1 corresponde a la deshidratación de la etringita (100-180°C), solapado con el pico de la deshidratación de la fase SCH (pico2); el pico 3 corresponde a la deshidratación de SACH-ACH (180-240°C). Finalmente, el pico 4 se asigna a la deshidroxilación del CH (520-600°C).

En la Figura III.2 se han representado las curvas DTG de la pasta control y de la pasta con una sustitución del 40% de ceniza volante a la edad de curado de 56 días. En ella se puede observar como las dos curvas son similares entre sí, aunque cabe resaltar la mayor cantidad de productos de hidratación en la zona de los SACH-ACH por parte de la pasta con ceniza volante respecto a la pasta control, donde dicho pico aparece menos pronunciado.

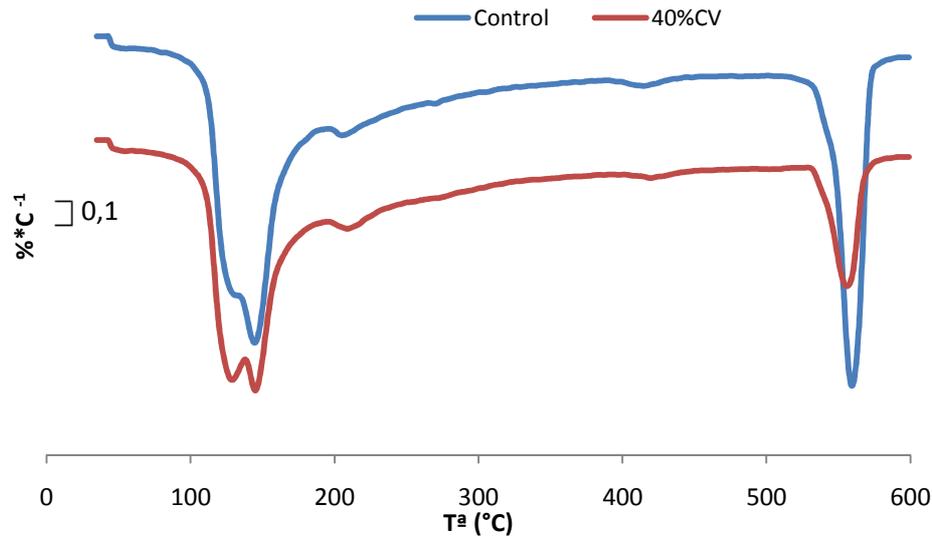
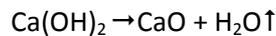


Figura III.2. Curvas DTG de las pastas control y cemento/ceniza volante (40%) a los 56 días de curado

Es necesario tener en cuenta que se producen dos reacciones a la vez: la hidratación del cemento y la reacción puzolánica, por lo que no es un mecanismo sencillo. En las pastas cemento/puzolana se advierte el efecto puzolánico no solamente por la disminución importante del pico correspondiente a la portlandita, sino también por la intensidad del pico en la curva DTG atribuidos a los ACH-SACH (180-240°C).

La deshidroxilación del CH responde a la reacción:



La cal fijada está en función del hidróxido cálcico que contiene la pasta control (solo cemento). Por ello, en el cálculo del porcentaje de cal fijada por la ceniza volante, se utiliza la siguiente expresión:

$$\text{Cal fijada (\%)} = \frac{\text{CH}_c - \text{CH}_p}{\text{CH}_c} * 100 \quad [8]$$

donde  $\text{CH}_c$  es la cantidad de CH en la pasta control para un tiempo de curado determinado,  $\text{CH}_p$  es la cantidad de CH presente en la pasta con ceniza volante a la misma edad de curado y  $C\%$  es la proporción de cemento presente en la pasta (en tanto por uno).

El valor de  $\text{CH}_p$  se puede calcular por estequiometría según la fórmula:

$$\text{CH}_p = \frac{H}{PM_{\text{CH}} - PM_{\text{H}}} \quad [9]$$

donde H es la pérdida de agua evaluada en el intervalo anteriormente señalado,  $\text{PM}_{\text{CH}}$  es el peso molecular de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{PM}_{\text{H}}$  es el peso molecular del  $\text{H}_2\text{O}$ .

Se han analizado las pastas preparadas por termogravimetría y se ha calculado el porcentaje de cal fijada a partir de los datos de la muestra control y las que contienen ceniza volante.

Los porcentajes de cal fijada por los distintos tipos de muestras y a las diferentes temperaturas se resumen en la Tabla III.1 y su representación gráfica se muestra en la Figura III.3.

| % sustitución | Temperatura ambiente |         |         |         | 45°C   |         |
|---------------|----------------------|---------|---------|---------|--------|---------|
|               | 7 días               | 28 días | 56 días | 90 días | 7 días | 28 días |
| 25%CV         | -5,77                | -3,58   | 7,7     | 17,89   | 16,48  | 22,8    |
| 40%CV         | -30,86               | 24,59   | 32,4    | 49,29   | 33,06  | 55,56   |
| 55%CV         | -14,26               | 53,51   | 61,11   | 73,66   | 60,79  | 80,33   |
| 70%CV         | -1,35                | 85,49   | 94,92   | 100     | 83,89  | 91,95   |

Tabla III.1. Porcentajes de cal fijados en las pastas cemento/puzolana, a diferentes edades y temperaturas de curado.

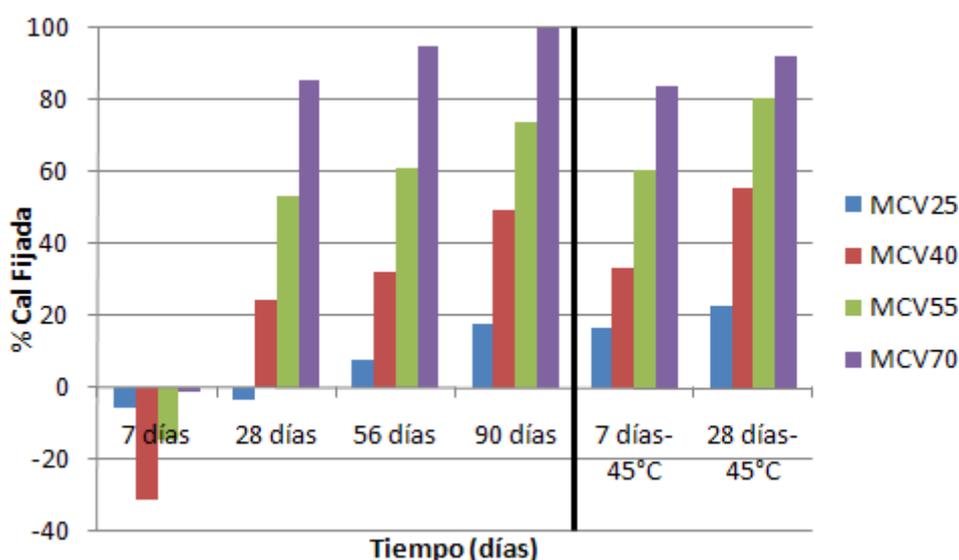


Figura III.3. Evolución de la fijación de cal de la ceniza volante en las diferentes muestras y temperaturas respecto al tiempo

En cuanto a las muestras con un curado a temperatura ambiente podemos detectar:

- A 7 días de curado, los porcentajes de fijación de cal son negativos en todas las pastas con ceniza volante. Esto se debe a que la ceniza volante actúa como filler acelerando la hidratación del cemento, es decir, sirve de agente de nucleación, donde se sitúan los productos de la hidratación del cemento y así el cemento puede seguir hidratándose y por lo tanto aumentando la cantidad de cal presente en el sistema.
- En general, a partir de 28 días comienza a aumentar el porcentaje de cal fijada con el tiempo de curado.
- En todas las pastas se produce un aumento del porcentaje de cal fijada con la edad de curado y con el porcentaje de sustitución de ceniza volante. Este hecho es lógico, ya que la cal disponible se va liberando paulatinamente debido a la hidratación del cemento y solo entonces la puzolana puede reaccionar con dicha cal.
- La pasta con una sustitución del 25%, es la que menos evolución presenta, ya que a 28 días de curado, es la única que todavía presenta un porcentaje de fijación de cal ligeramente negativo.

- La pasta con una sustitución del 70% de cemento por puzolana, es la que mayor evolución presenta, ya que a 28 días de curado supera el 85% de fijación de cal y a 90 días fija el total de la portlandita disponible en la pasta. Esto es debido, a que en este tipo de muestra, el contenido de cemento es muy pequeño respecto al contenido de ceniza volante (30% frente a 70%), por lo que el contenido de portlandita disponible es también muy pequeño y la ceniza volante lo capta rápidamente.

Para las muestras sometidas a un curado a temperatura de 45°C, se observa que:

- La reacción puzolánica se acelera con el efecto del aumento de temperatura. De esta manera, los porcentajes de fijación de cal para los 7 y 28 días de curado a temperatura de 45°C, se equiparan aproximadamente con los porcentajes de fijación de 56 y 90 días de curado a temperatura ambiente.

El agua combinada de los hidratos se trata de un parámetro muy útil que nos indica la cantidad de agua asociada a los productos de hidratación, y por lo tanto nos da una idea del porcentaje de productos de hidratación formados.

Cuando se realiza la evaluación de las curvas termogravimétricas se calcula un porcentaje total de pérdida de masa ( $P_T$ ) de la muestra desde los 35°C hasta los 600°C y un porcentaje de pérdida de masa debido a la deshidroxilación de la cal ( $P_{CH}$ ) en el intervalo de temperatura de 520-600°C; si restamos al porcentaje de pérdida de masa total, el porcentaje de pérdida debido a la cal, obtendremos el porcentaje de agua asociado a los hidratos ( $P_H$ ).

$$P_H = P_T - P_{CH} \quad [10]$$

Si calculamos el agua combinada de los hidratos ( $P_H$ ) como se ha comentado anteriormente, obtenemos los valores que se muestran en la Tabla III.2 y que a continuación se representan en la gráfica de la Figura III.4.

| % sustitución  | Temperatura ambiente |         |         |         | 45°C   |         |
|----------------|----------------------|---------|---------|---------|--------|---------|
|                | 7 días               | 28 días | 56 días | 90 días | 7 días | 28 días |
| <b>CONTROL</b> | 15,215               | 16,748  | 17,832  | 16,562  | 16,156 | 16,625  |
| <b>25%CV</b>   | 13,092               | 13,843  | 16,241  | 15,105  | 15,094 | 16,719  |
| <b>40%CV</b>   | 10,892               | 12,659  | 14,980  | 14,596  | 14,757 | 14,028  |
| <b>55%CV</b>   | 9,529                | 11,053  | 13,113  | 12,833  | 12,547 | 16,117  |
| <b>70%CV</b>   | 7,032                | 9,074   | 10,767  | 11,301  | 12,470 | 12,903  |

*Tabla III.2. Porcentajes de agua combinada de los hidratos ( $P_H$ ) en las diferentes pastas, a diferentes edades y temperaturas de curado.*

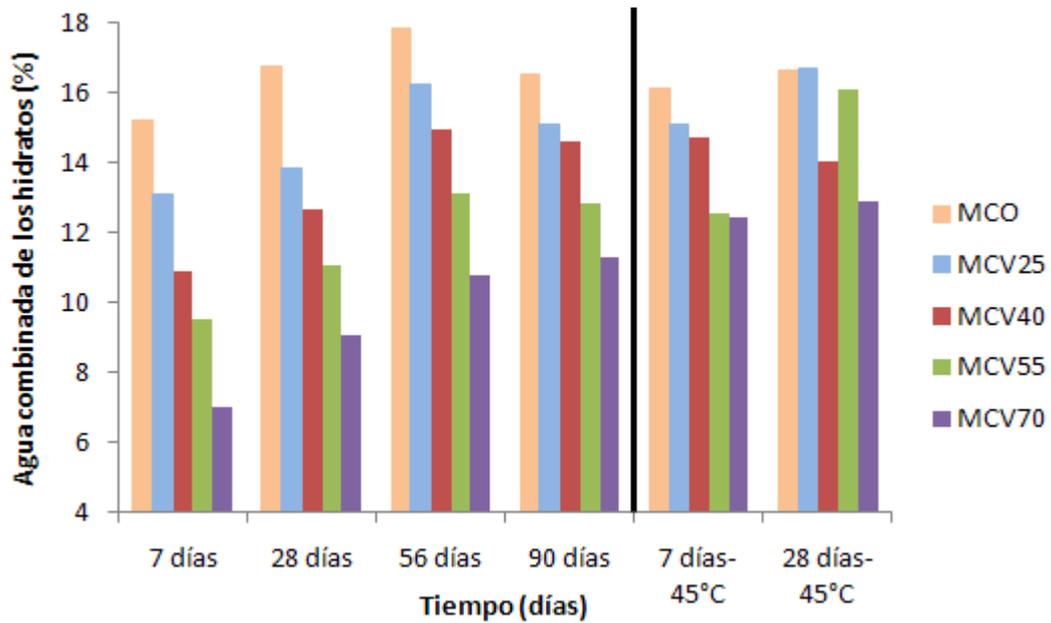


Figura III.4. Porcentajes de agua combinada de los hidratos ( $P_H$ ) de las diferentes pastas de cemento, a diferentes edades y temperaturas de curado

Se puede comentar que:

- Para muestras curadas a temperatura ambiente
  - Para una misma serie de pastas, a medida que aumenta la edad de curado se forman mayor cantidad de productos de hidratación y por lo tanto, aumenta el porcentaje de agua combinada. Esto ocurre en todas las pastas, hasta los 56 días de curado. Se puede observar, que a 90 días el porcentaje de agua combinada disminuye ligeramente en todas ellas, probablemente debido a que los productos cementantes formados, sufren procesos de transformación y polimerización por lo que las relaciones Ca/Si cambian.
  - La pasta control, es la que mayor porcentaje de agua combinada de los hidratos obtiene para todas las edades de curado. Por el contrario, la pasta con un 70% de sustitución es la que menor porcentaje obtiene para todas las edades de curado. Este hecho es lógico ya que a medida que la pasta contiene menor cantidad de cemento la cal disponible para reaccionar con la puzolana es menor, ya que existirá un exceso de este material que no puede reaccionar.
- Para muestras curadas a temperatura
  - En este caso, se produce, en general, un aumento del porcentaje de agua combinada de los hidratos con el tiempo, sobre todo en las pastas con sustitución del 25% y 55%.

## 1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

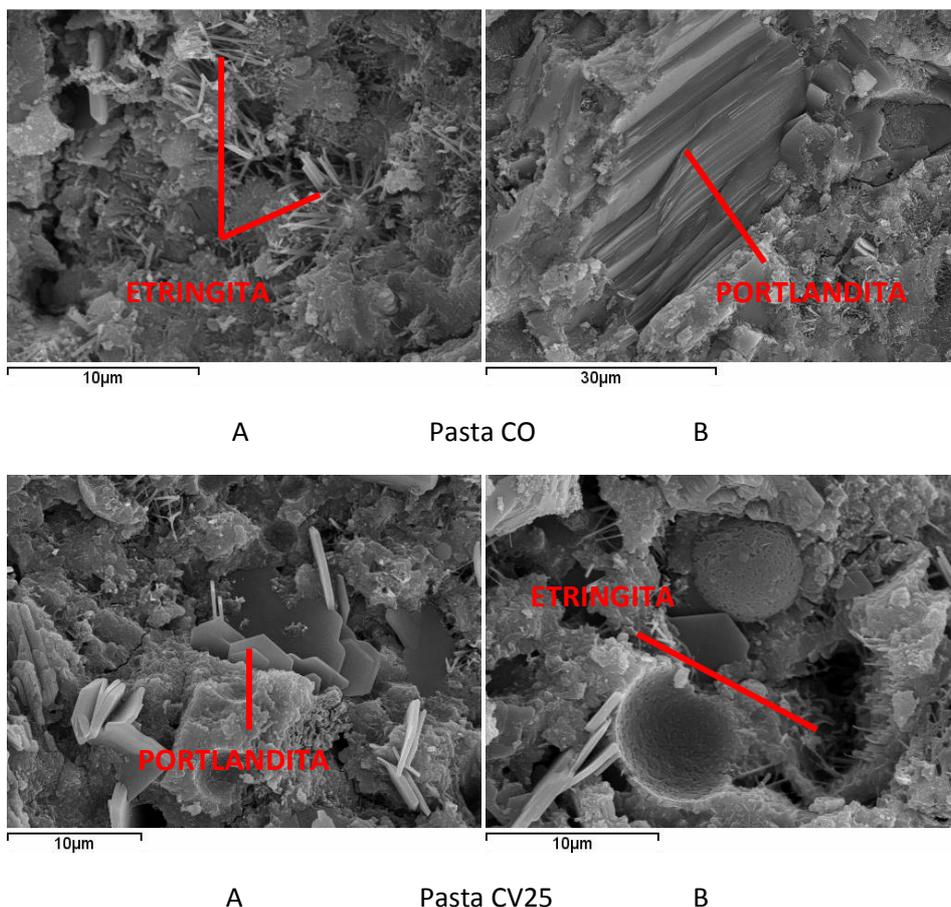
Se realizó un estudio completo por microscopia electrónica sobre las mismas pastas que se utilizaron para los análisis por termogravimetría, para las edades de 28 y 90 días, en muestras curadas a temperatura ambiente y para la edad de 28 días, en muestras curadas en baño a 45°. Se pretendía averiguar si los productos de hidratación formados variaban al utilizar los distintos porcentajes de sustitución de ceniza y al cambiar las condiciones de curado.

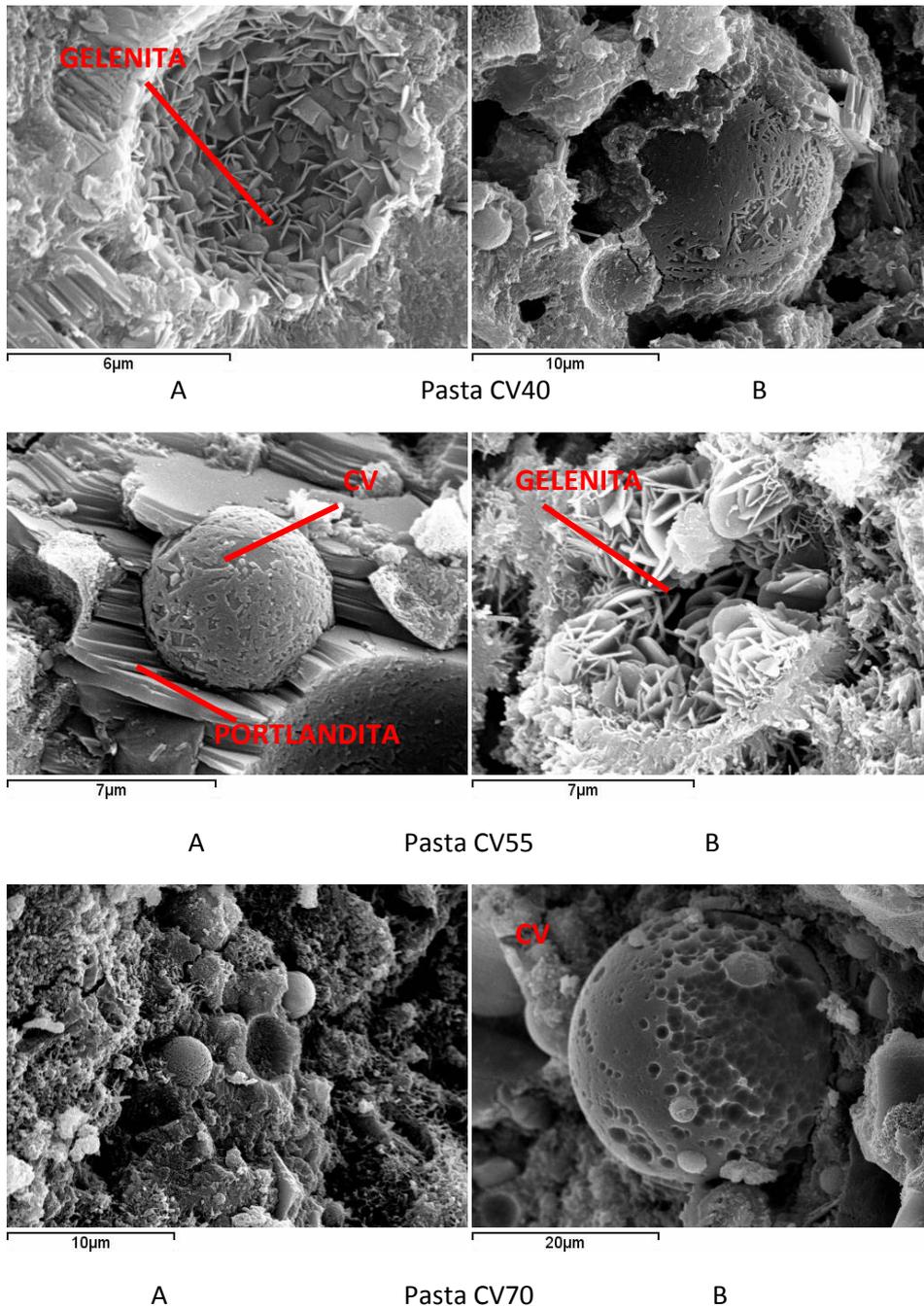
Previamente a su análisis por SEM, las muestras deben ser tratadas con acetona para detener el proceso de hidratación. Los trozos de las muestras se colocan en un vial con acetona durante al menos una hora, transcurrido este tiempo se secan en la estufa a 60°C durante una hora y se guardan en un vial totalmente cerrado para evitar su carbonatación.

Las muestras fueron recubiertas en oro para obtener una mejor calidad de imagen en las micrografías.

En las pastas con ceniza volante se encontraron productos de hidratación similares en todas ellas y a su vez los mismos que se encontraron en la pasta control, a excepción de la gellenita hidratada ( $C_2ASH_8$ ), que se observa en las pastas con ceniza pero no en la pasta control.

En la Figura III.5, se muestran las micrografías de las muestras curadas a temperatura ambiente. Se observa la pasta control y las pastas que contienen los distintos porcentajes de ceniza volante para una edad de curado de 28 días. Posteriormente, las pastas a 90 días de curado se muestran en la Figura III.6.





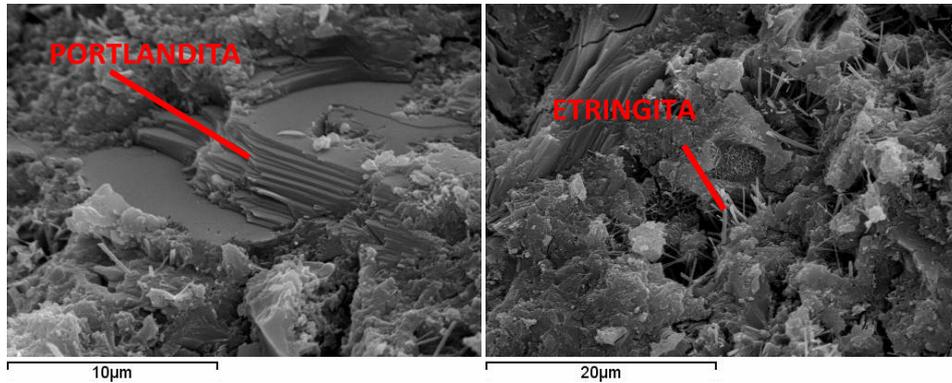
*Figura III.5. Microfotografías de las pastas de cemento y de las pastas con ceniza volante para 28 días de curado.*

Varios son los comentarios a realizar para la edad de curado de 28 días:

- En la pasta control (Pasta CO), se observan típicas agujas de etringita(A), que también están presentes en las pastas con ceniza volante, como es el caso de la pasta con un 25% de sustitución (Pasta CV25-B).
- Pequeños cristales de gelenita hidratada se encuentran en las pastas con ceniza volante, como es el caso de las pastas CV40-A y CV55-B.
- En las pastas CO-B, CV25-A y CV55-A se observan los cristales de portlandita. En la pasta CV55-A se puede observar una partícula esférica de ceniza volante

cuya superficie es rugosa, esto es debido a la reacción con la portlandita. La parte amorfa de la ceniza ha reaccionado. Lo mismo ocurre en la pasta CV40-B.

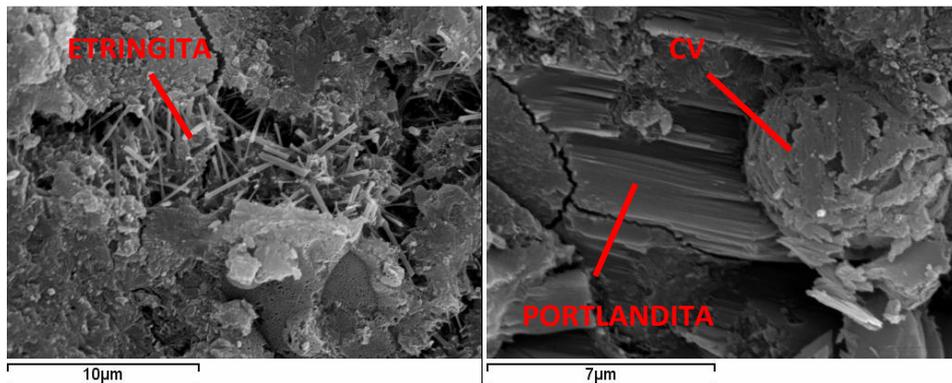
- En la pasta CV70-A, se puede ver algunas cenizas rodeadas de producto de hidratación (SCH), lo que da un aspecto amorfo a la mezcla. Y en la pasta CV70-B, se puede observar una ceniza que ha reaccionado, de ahí que parte de su superficie esté atacada y con oquedades.



A

Pasta CO

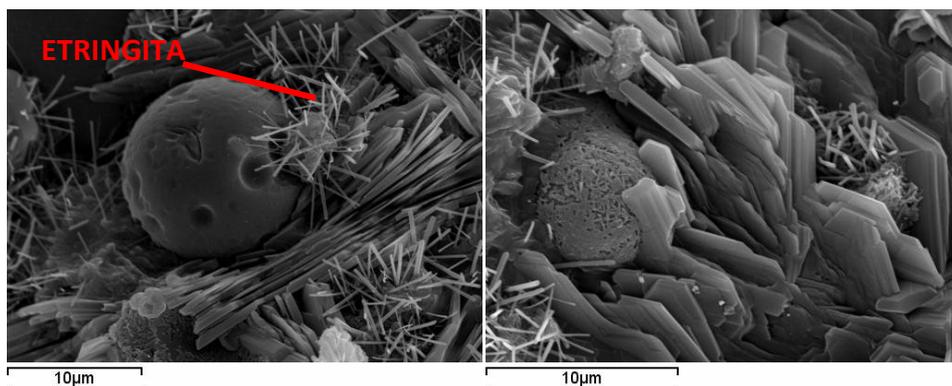
B



A

Pasta CV25

B



A

Pasta CV40

B

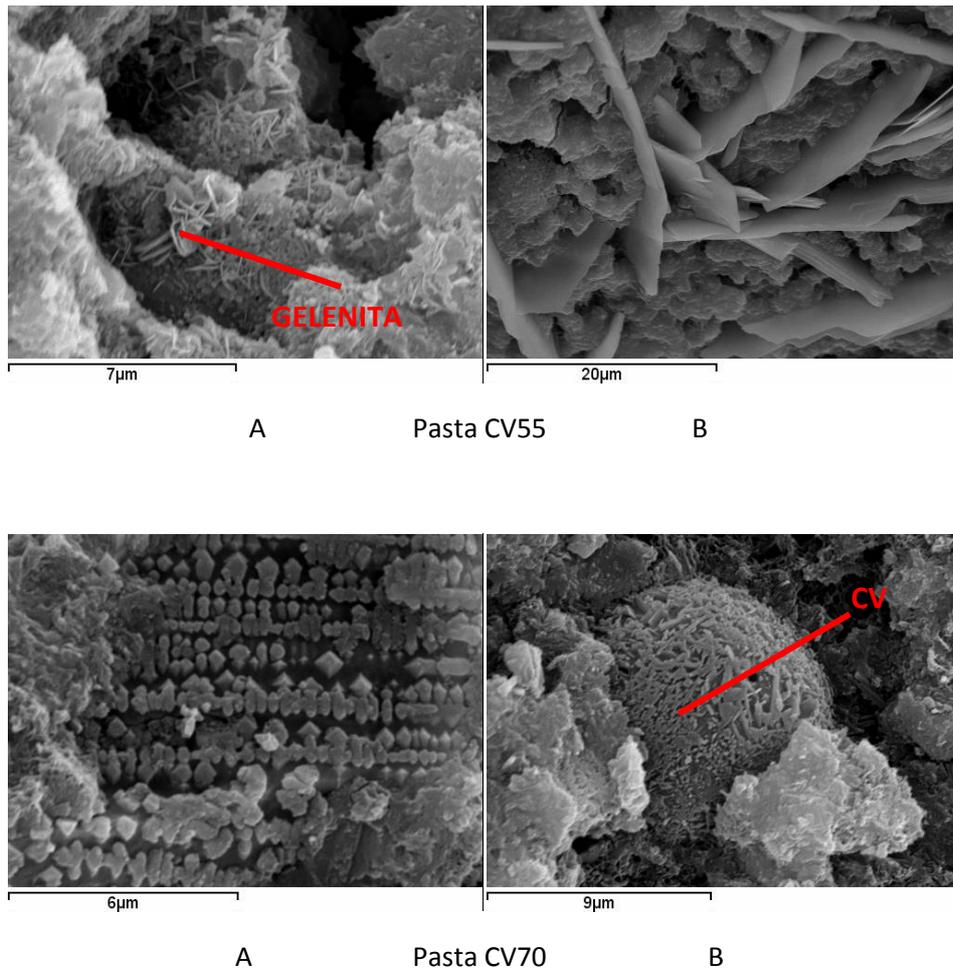


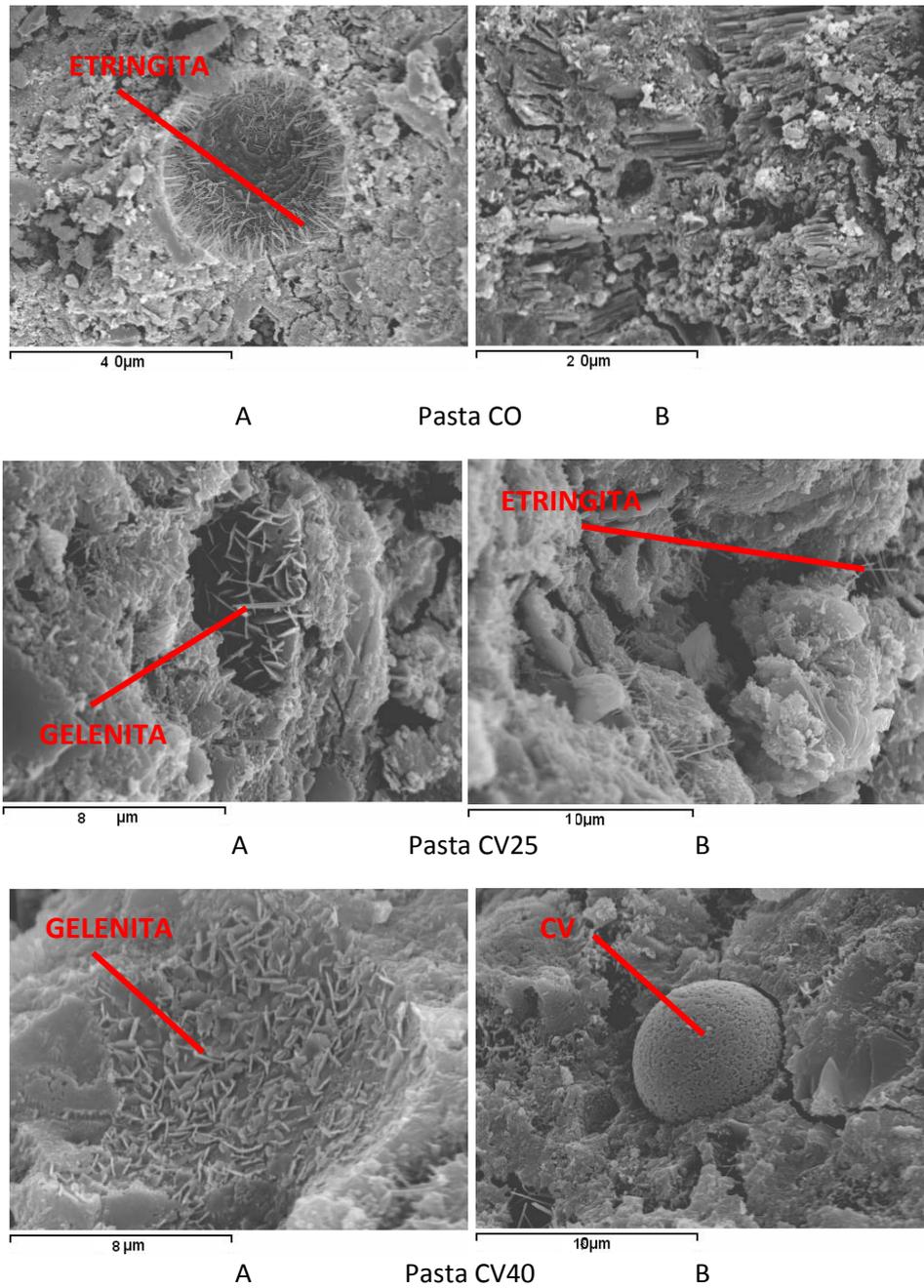
Figura III.6. Microfotografías de las pastas de cemento y las pastas con ceniza volante para 90 días de curado.

Para las pastas de 90 días podemos concluir:

- Se sigue observando la presencia de etringita tanto en la pasta control (CO-B), como en las pastas con ceniza volante (CV25-A y CV40-A-B).
- La gelenita se observa en la pasta con un 55% de sustitución (CV55-A). Este tipo de cristal ya se había encontrado en las pastas con ceniza volante a los 28 días de curado. Sigue sin encontrarse en la pasta control para la edad de curado de 90 días.
- Se observan también cristales de portlandita en las pastas control (CO-A), y en las pastas con ceniza volante (CV25-B).
- Se observan partículas de ceniza cubiertas y rodeadas de productos de hidratación (CV40-B, CV70-B). En la pasta CV70-A, se observa parte de una ceniza, cuya superficie presenta irregularidades. Esto es debido a que la parte amorfa o reactiva de la ceniza ha reaccionado, dejando visible su fracción menos reactiva.

- En la pasta CV40 se observan unos cristales cuya apariencia se asemeja a los cristales de aluminatos cálcicos hidratados. Y en la pasta CV55B también se aprecian dichos cristales.

A continuación, en la Figura III.7, se muestran las micrografías de las muestras curadas en baño a una temperatura de 45°. Al igual que en el caso anterior, se observan la pasta control y las pastas con los distintos porcentajes de sustitución de cemento por ceniza volante, para una edad de curado de 28 días.



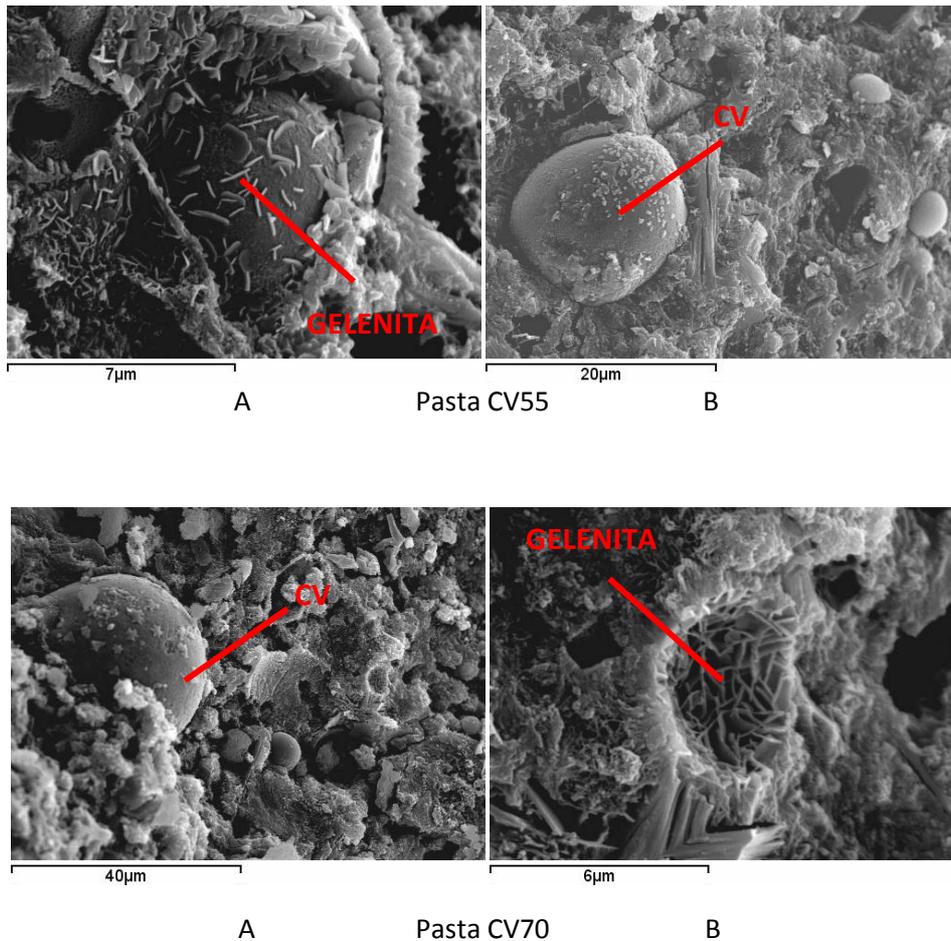


Figura III.7. Microfotografías de las pastas de cemento y las pastas con ceniza volante para 28 días de curado a 45°C.

A la vista de estas micrografías podemos observar lo siguiente:

- La presencia de etringita es visible tanto en pastas con solo cemento, ocupando el hueco que ha dejado una ceniza volante (Pasta CO-A), como en las pastas con sustitución de ceniza volante ( Pasta CV25-B).
- Se observa una matriz más compacta en todas las muestras, debida a que al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de formación de productos de hidratación y la reacción transcurre más rápida. El grado de densificación de las pastas curadas a temperatura elevada es mayor.
- La gelenita es el producto de hidratación que se reconoce en la mayoría de las microfotografías, se trata de los cristales hexagonales que aparecen en distintas microfotografías (Pastas CV25-A, CV40-A, CV55-A y , CV70-B).
- Se observa también en diferentes microfotografías la partícula de ceniza volante rodeada de producto de hidratación, (Pastas CV40-B, CV55-B, CV70-A). En la pasta CV70-A se observa la presencia de otros productos de hidratación amorfos, identificados como silicatos cálcicos hidratados.

## 2. ANÁLISIS DE MORTEROS

Para analizar el comportamiento de la ceniza volante en los morteros se procedió a estudiar morteros de cemento con una relación a/b de 0,5 y el mismo porcentaje de sustitución que el utilizado en las pastas.

### 2.1 Impedancia eléctrica

Para el estudio de la impedancia eléctrica de morteros, se separarán las medidas realizadas sobre probetas curadas a temperatura ambiente, de las muestras con tratamiento de temperatura. Para ello se diferenciarán dos experiencias: la primera, con objeto de caracterizar los morteros con el tiempo de curado y la segunda, para evaluar los efectos de la temperatura sobre el curado.

En la primera experiencia se ha medido la impedancia eléctrica, en probetas curadas a una temperatura de 20°C en baño de agua, los días 1, 3, 7, 13, 21, 28, 35, 44, 56 y 80. En la segunda experiencia se ha medido la impedancia eléctrica en probetas curadas, los primeros siete días en cámara húmeda y tratadas a continuación en baño de agua a temperatura de 45°, durante 7 días, cinco series y durante 28 días, las otras cinco series.

#### Experiencia 1

##### Análisis de resistividad eléctrica

En la Figura III.8 se representa  $\rho_{dc}$  de los morteros control MCO y MCV desde el día 1 hasta el día 80 de hidratación en escala semilogarítmica. En la Figura III.8a se representan datos de MCO donde se observa una relación lineal con resistividad de 8,389  $\Omega\text{m}$  el día 1 y con resistividad de 42,6  $\Omega\text{m}$  el día 80. La variación de la resistividad es lineal con una pendiente de 16,875  $\Omega\text{m}$ , única en todo el intervalo, con un coeficiente de determinación de 0,99. Esto quiere decir que el aumento de la resistividad en MCO sigue una función logarítmica con el tiempo al igual que lo hace el coeficiente de hidratación del cemento [25]. Ese aumento de  $\rho_{dc}$  indica la interrupción de los conductos debido a los productos de hidratación y el estrechamiento de esos conductos por la misma razón ya que la conductividad de la solución de poro apenas varía [26].

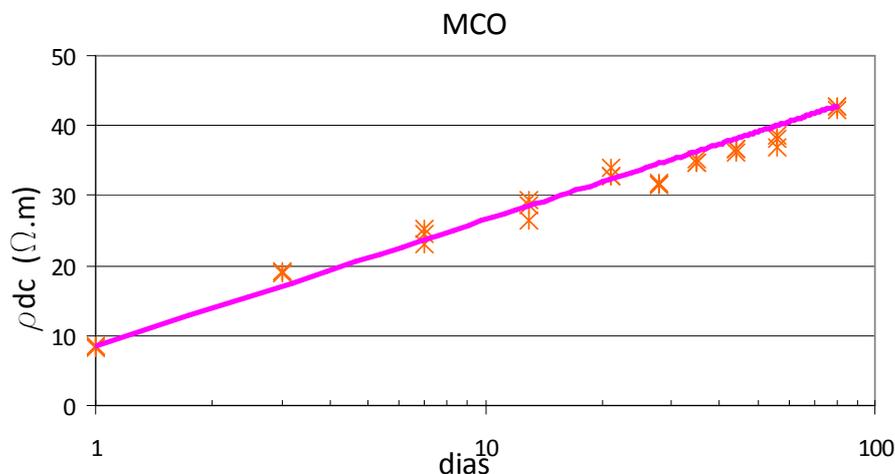


Figura III.8a Representación  $\rho_{dc}$  frente al tiempo de hidratación en escala semilogarítmica, de 1 a 80 días.

En las Figuras III.8b y III.8c se representan los valores de resistividad para los morteros con sustitución de ceniza volante.

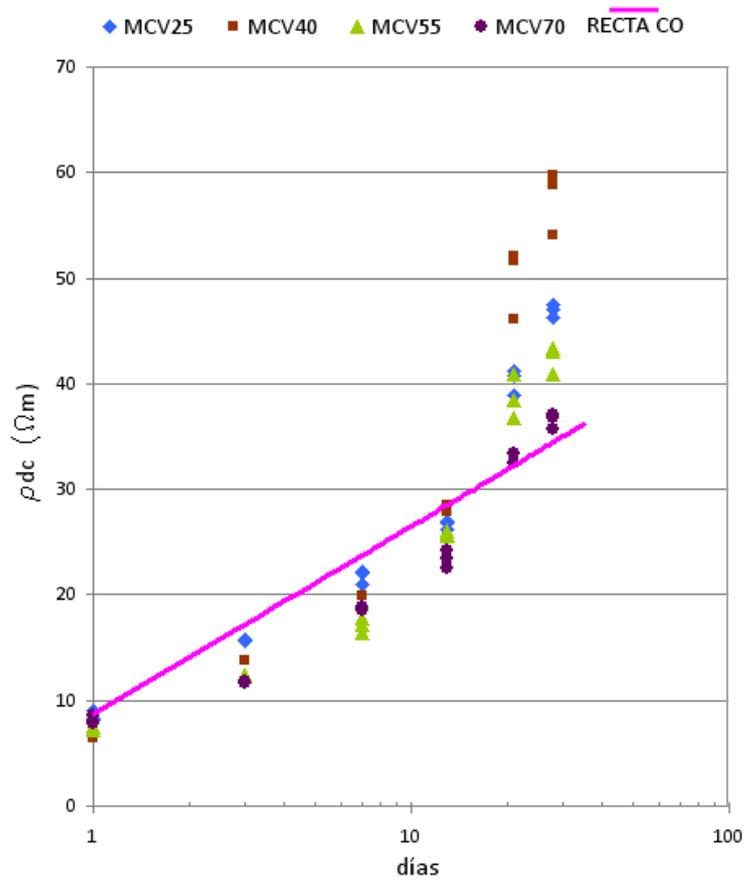


Figura III.8b Representación de  $\rho_{dc}$  frente al tiempo de hidratación en escala semilogarítmica de 1 a 28 días.

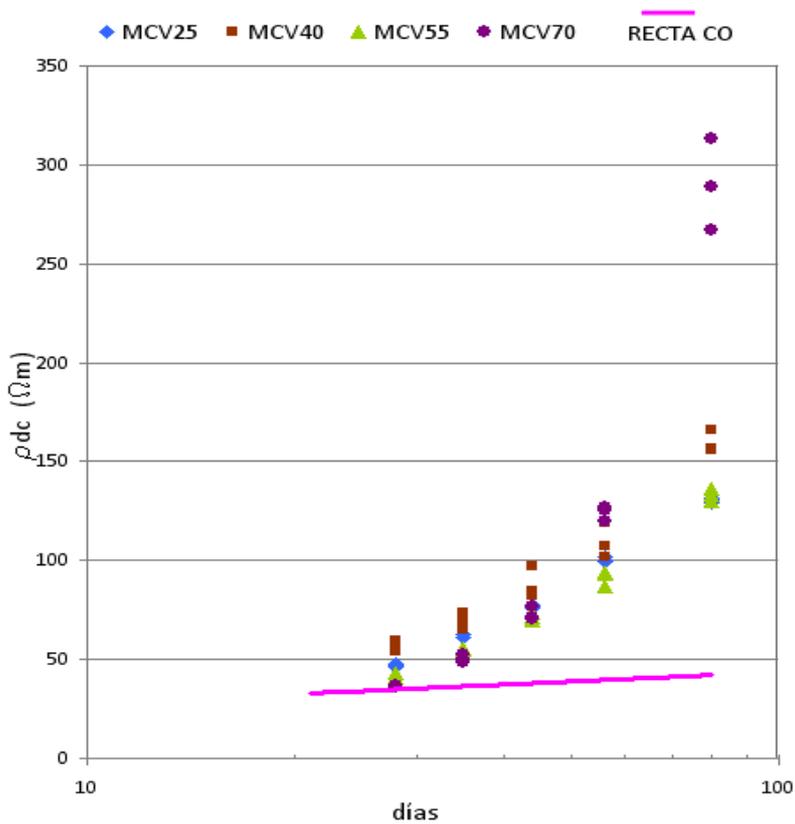


Figura III.8c Representación de  $\rho_{dc}$  frente al tiempo de hidratación en escala semilogarítmica de 28 a 80 días.

Según se puede observar en las Figuras III.8b y III.8c los morteros con sustitución del 25%, 40% y 55% de 1 a 13 días tienen valores de resistividad inferiores al MCO, a partir de ahí lo superan. Por otra parte, MCV70 presenta unos valores de resistividad menores que MCO hasta el día 21. De 21 a 28 días se iguala a los de MCO, y a partir de ese día, la resistividad aumenta exponencialmente convirtiendo al mortero MCV70 en el de mayor resistividad a día 80. El MCV40 los días 21 y 28 tienen los valores máximos de resistividad de todos los morteros, reflejando el efecto de contener más cemento que MCV55 y MCV70 y además de ser el mortero con más contenido en ceniza volante que MCV25 y MCO. El MCV40 es superado por MCV70 los días 56 y 80, sin embargo, el MCV55 no lo supera.

De este resultado podemos concluir que hasta día 13 el efecto de la hidratación del cemento es el predominante en el aumento de la resistividad, y a partir de ese día y hasta el día 28, el aumento de resistividad se produce por el efecto combinado de la hidratación del cemento y la reacción puzolánica. A partir del día 28 predomina el efecto de la reacción puzolánica en el aumento de resistividad.

Para los morteros MCV25, la resistividad varía de 8,44  $\Omega\text{m}$  el día 1 hasta más de 130,39  $\Omega\text{m}$  el día 80, la resistividad a día 1 es igual a la de MCO, mientras que a día 80 aumenta 3 veces. Cuando la sustitución de cemento por ceniza volante es de un 40%, los valores de resistividad varían de 6,72  $\Omega\text{m}$  el día 1 hasta 159,67  $\Omega\text{m}$  el día 80, su resistividad a día 1 es la menor de todas las medidas y a día 80 es 4 veces superior a MCO. En MCV55 la resistividad varía de 7,32 a 133,21  $\Omega\text{m}$ , su resistividad de partida es ligeramente inferior a MCO y la resistividad a 80 días es 3 veces superior a MCO, y menor a MCV40. Por último, en MCV70, la resistividad varía de 8,11  $\Omega\text{m}$  el día 1 hasta 289,72  $\Omega\text{m}$  el día 80, valor casi 7 veces superior al MCO.

La variación de la resistividad en los morteros MCV no es lineal con el logaritmo del tiempo en todo el período de hidratación, pero se puede obtener una relación lineal en el tramo de 1 a 7 días y en el tramo de 28 a 80 días en los morteros MCV25, MCV40 y MCV55.

Las pendientes de las rectas de ajuste en MCV25 son: 15,727 para el primer tramo de 1 a 7 días ligeramente inferior a la pendiente de MCO y 185,04 para un segundo tramo de 28 a 80 días, con coeficientes de determinación  $r^2=0,99$ . En cuanto a MCV40, para el primer tramo se tiene una pendiente de 14,708 inferior a MCO y para el segundo tramo de 173,74, con coeficientes de determinación  $r^2=0,99$  y  $r^2=0,92$  respectivamente. Cuando la sustitución es de un 55%, la pendiente del primer tramo es de 11,53 que sería la más baja, con coeficiente de determinación de  $r^2=0,99$  y la pendiente del segundo tramo es de 197,97 con coeficiente de determinación de  $r^2=0,97$ . Por último el MCV70, en el primer tramo tiene una pendiente de 13,8 con coeficiente de determinación de  $r^2=0,96$  y el segundo tramo presenta una pendiente de 360,7 con coeficiente de determinación de  $r^2=0,95$ . En este caso, el segundo tramo comprende del día 35 al 56, puesto que de 56 a 80 días el aumento de resistividad es exponencial.

El aumento de la resistividad eléctrica con el tiempo de curado de los morteros MCV respecto a MCO a partir del día 21 es debido a un aumento del factor geométrico de la porosidad (reducción de la porosidad, aumento de la tortuosidad y aumento de la constricción). La actividad puzolánica de la CV produce los dos efectos, por una parte consume iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  de la portlandita disuelta, variando el contenido de iones de la solución del poro, y por otra produce silicato cálcico hidratado que rellena los poros afectando al factor geométrico. Sin embargo, según [26], la conductividad de la solución de poro con la hidratación de pastas de cemento no varía a partir del día 7 de curado, por tanto el aumento de resistividad se debe fundamentalmente a una modificación de la microestructura.

La variación de resistividad con el logaritmo del tiempo en los morteros MCV muestra que de 1 hasta 7 días, la hidratación del cemento es dominante, pues el comportamiento es lineal al igual que el MCO en todo el periodo de hidratación. A partir de día 7 se observa un cambio de tendencia en los morteros MCV, que a día 13 no se observa en los valores absolutos de resistividad, todavía por debajo de los de MCO. Por tanto siguiendo la evolución temporal de morteros entre día 1 y día 13 de hidratación somos capaces de distinguir entre MCO y MCV.

La tasa de aumento de la resistividad con el tiempo de curado se muestra en la Figura III.9. En MCO la velocidad de la resistividad va disminuyendo con la edad de curado, pasando de 5,3 a 0,19  $\Omega\text{m}/\text{día}$ . En MCV25, MCV40 la velocidad a día 2 es de 3,5  $\Omega\text{m}/\text{día}$  y a medida que aumenta el tiempo de curado esta velocidad va disminuyendo hasta estabilizarse en torno a 1,5 y 2  $\Omega\text{m}/\text{día}$ . En MCV55 la velocidad a día 2 es de 2,5, inferior a los anteriores, sin embargo a día 80 tiende a los mismos valores. Sin embargo, MCV70, presenta un comportamiento diferente, la velocidad en los primeros días es inferior al resto de morteros, siendo ésta de 1,7  $\Omega\text{m}/\text{día}$  y a partir del día 30 de hidratación, la velocidad aumenta de forma exponencial, hasta un valor de 7  $\Omega\text{m}/\text{día}$ .

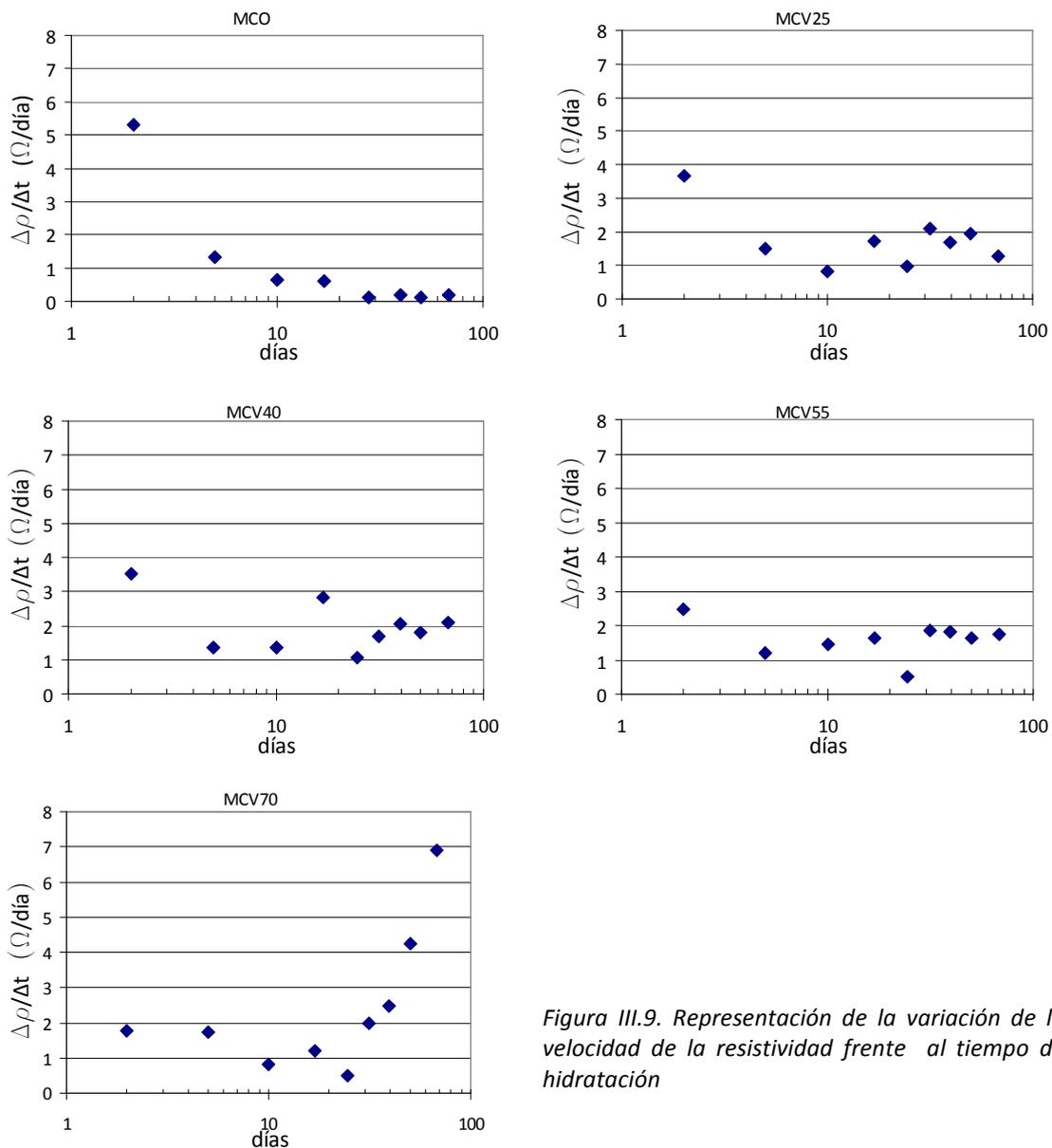


Figura III.9. Representación de la variación de la velocidad de la resistividad frente al tiempo de hidratación

A día 2 la tasa de aumento de resistividad máxima se produce en MCO y este valor va disminuyendo con el contenido de ceniza volante, siendo MCV70 el que presenta el valor mínimo. A día 10 (en la segunda semana de hidratación), ni MCV25 ni MCV70 superan la velocidad de MCO. En estas muestras, aún no ha comenzado el efecto puzolánico de la ceniza volante. Y si ha comenzado, no compensa el aumento de la porosidad que supone añadir ceniza volante a edad temprana. En MCV25 no lo compensa porque hay poca ceniza volante. En MCV70 no lo compensa porque hay poco cemento. A medida que aumenta el tiempo de curado, la velocidad sufre una disminución hasta estabilizarse en valores prácticamente nulos para MCO, entre 1,5-2 para MCV25, MCV40, MCV55, mientras que en MCV70 a partir de día 30 hace lo contrario, aumentando hasta 7  $\Omega$ m/día.

### Análisis del desfase

En las Figuras III.10a y III.10b se representa el desfase calculado como:  $\text{desfase} = \arctg(\text{Im}(Y_{mm})/\text{Re}(Y_{mm}))$  para 11 últimos datos en frecuencia frente al  $\text{Log}(w)$  para los morteros control (MCO) y morteros con sustitución (MCV) los días 1 y 80 de hidratación. También se ha representado con línea continua el valor del desfase atribuido al exponente capacitivo calculado para cada muestra por el método del apartado 3.2.

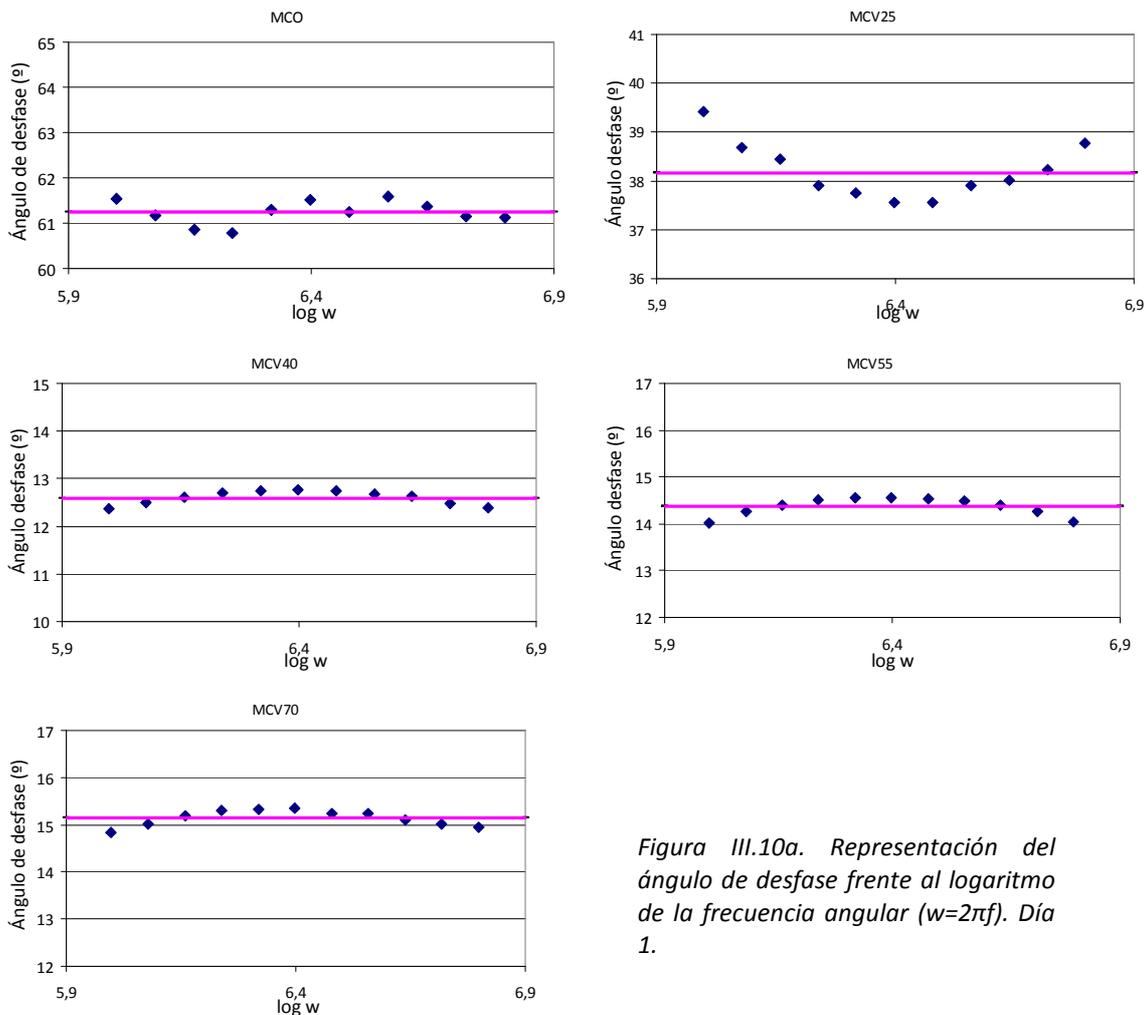


Figura III.10a. Representación del ángulo de desfase frente al logaritmo de la frecuencia angular ( $w=2\pi f$ ). Día 1.

A día 1 (Figura III.10a) se observa que el desfase oscila con la frecuencia alrededor del valor correspondiente a su  $\alpha$  que es de  $61,25^\circ$  en MCO, de  $38,17^\circ$  en MCV25, de  $12,59^\circ$  en MCV40, de  $14,36^\circ$  en MCV55 y de  $15,13^\circ$  en MCV70. Todos ellos se desvían como máximo un 4% del desfase calculado por su correspondiente  $\alpha$ . Este comportamiento indica que en este rango de frecuencia, en el que no afecta la impedancia del electrodo, los morteros se comportan como un circuito R-CPE-paralelo, tal como hemos considerado en el método de análisis propuesto.

A día 80 (Figura III.10b) se observa que el desfase oscila con la frecuencia alrededor del valor correspondiente a su  $\alpha$  que es de  $48,84^\circ$  en MCO, de  $65,12^\circ$  en MCV25, de  $64,45^\circ$  en MCV40, de  $62,75^\circ$  en MCV55 y de  $61,83^\circ$  en MCV70. Los morteros MCV presentan una desviación del desfase por frecuencias respecto del calculado para su  $\alpha$  no superior a 1%. Sin embargo en MCO se produce una desviación máxima del 8%. Este aumento de la desviación del desfase en MCO para los últimos 11 datos de frecuencia respecto al desfase calculado por el  $\alpha$  del modelo puede indicar que el comportamiento del MCO debería representarse por una admitancia  $Y_{mo}$  de más de dos ramas en paralelo.

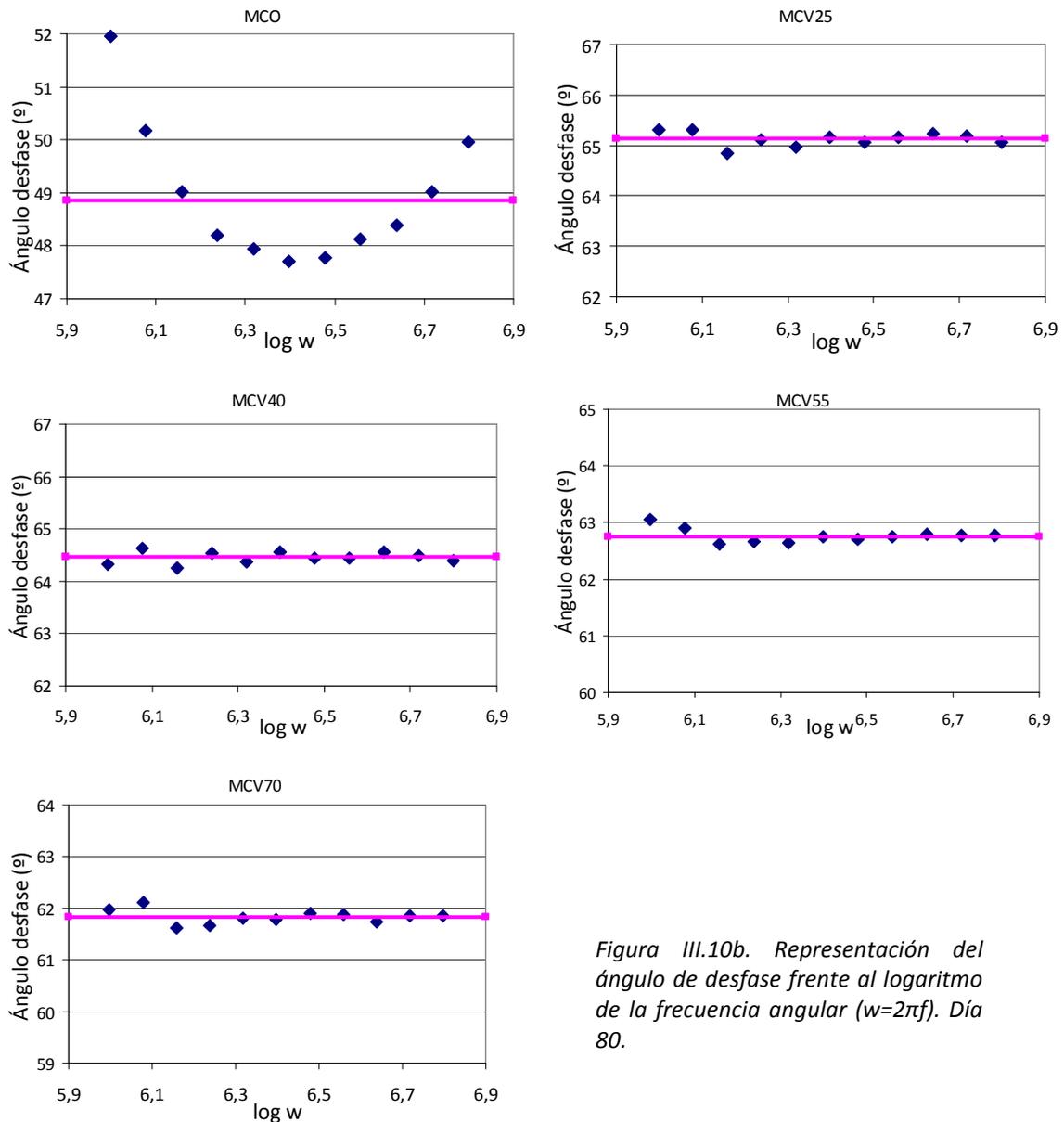


Figura III.10b. Representación del ángulo de desfase frente al logaritmo de la frecuencia angular ( $w=2\pi f$ ). Día 80.

### **Análisis de exponente capacitivo ( $\alpha$ )**

En la Figura III.11 se muestran los valores de  $\alpha$  de todos los morteros, determinados por los ajustes lineales según la ecuación 6. Los coeficientes de determinación de los ajustes realizados para la obtención de  $\alpha$  son  $r^2 \geq 0,98$ .

Se observa que el MCO comienza con un valor de  $\alpha = 0,68$  el día 1 y aumenta en un primer momento hasta un valor  $\alpha=0,806$  el día 7, disminuyendo después monótonamente hasta un valor de  $\alpha$  de 0,47 el día 80. El comportamiento de los morteros con sustitución es diferente. Comienzan el día 1 con un valor inferior a MCO, disminuyendo con el contenido de ceniza de  $\alpha=0,47$  en MCV25 a  $\alpha =0,11$  en MCV70. El exponente capacitivo aumenta en todos ellos hasta día 13. A partir de día 13 el comportamiento es distinto según el tipo mortero: para MCO el  $\alpha$  disminuye, para MCV25, MCV40 y MCV55 el  $\alpha$  se estabiliza en 0,72, 0,72 y 0,70 respectivamente y para MCV70 el  $\alpha$  muestra un valor constante de 0,58 hasta el día 35, y aumenta hasta un valor de 0,69 el día 80. Todos los MCV a día 80 alcanzan un valor similar de  $\alpha$ .

El aumento inicial de  $\alpha$  implica dos efectos simultáneos: un aumento de la conductividad variable con la frecuencia para cada frecuencia ( $Tw^\alpha$ ) a la vez que un aumento de la relación de la conductividad desfasada  $90^\circ$  respecto de la conductividad en fase, cuya fracción  $r=S_{90}(w)/S_0(w)=\text{tg}(\alpha \cdot \pi/2)$  se representa también en la Figura III.11. Este valor de  $r$ , es la relación entre la conductividad iónica por la interfase sólida (productos de hidratación y actividad puzolánica) y por la interfase líquida (solución iónica en contacto con los productos de hidratación-puzolana). La variación de este valor,  $r$ , indica un cambio en la microestructura debido a la actividad puzolánica, a la hidratación o a la posible redisolución de productos de hidratación.

El aumento de  $\alpha$  hasta el día 13 en MCO y su disminución posteriormente indica que hay un aumento relativo de la conductividad desfasada desde un valor medio de  $r=1,83$  a día 1 hasta un máximo de  $r=2,89$ , el día 13, es decir, se produce un aumento de los productos de hidratación en la interfase, y un aumento relativo de la conductividad en fase desde  $r=2,89$  a día 13, hasta  $r=1,1$  a día 80, es decir, hay menor conductividad entre productos de hidratación. Esta disminución no tiene una interpretación fácil porque hemos visto que no se comporta como CPE a día 80 y probablemente nuestro análisis de dos ramas en paralelo no sirva para MCO. Por lo que esta disminución de  $\alpha$  que no ocurre en morteros con ceniza volante, puede ser debida a un relleno de los microporos de la interfase o bien a una redisolución de los productos de hidratación.

Este comportamiento en MCO es diferente al observado con otros cementos, en los que alcanza un valor máximo de saturación con el tiempo de curado [13]. Esta discrepancia se podría explicar añadiendo una tercera rama en paralelo en el modelo  $Y_{mo}$ .

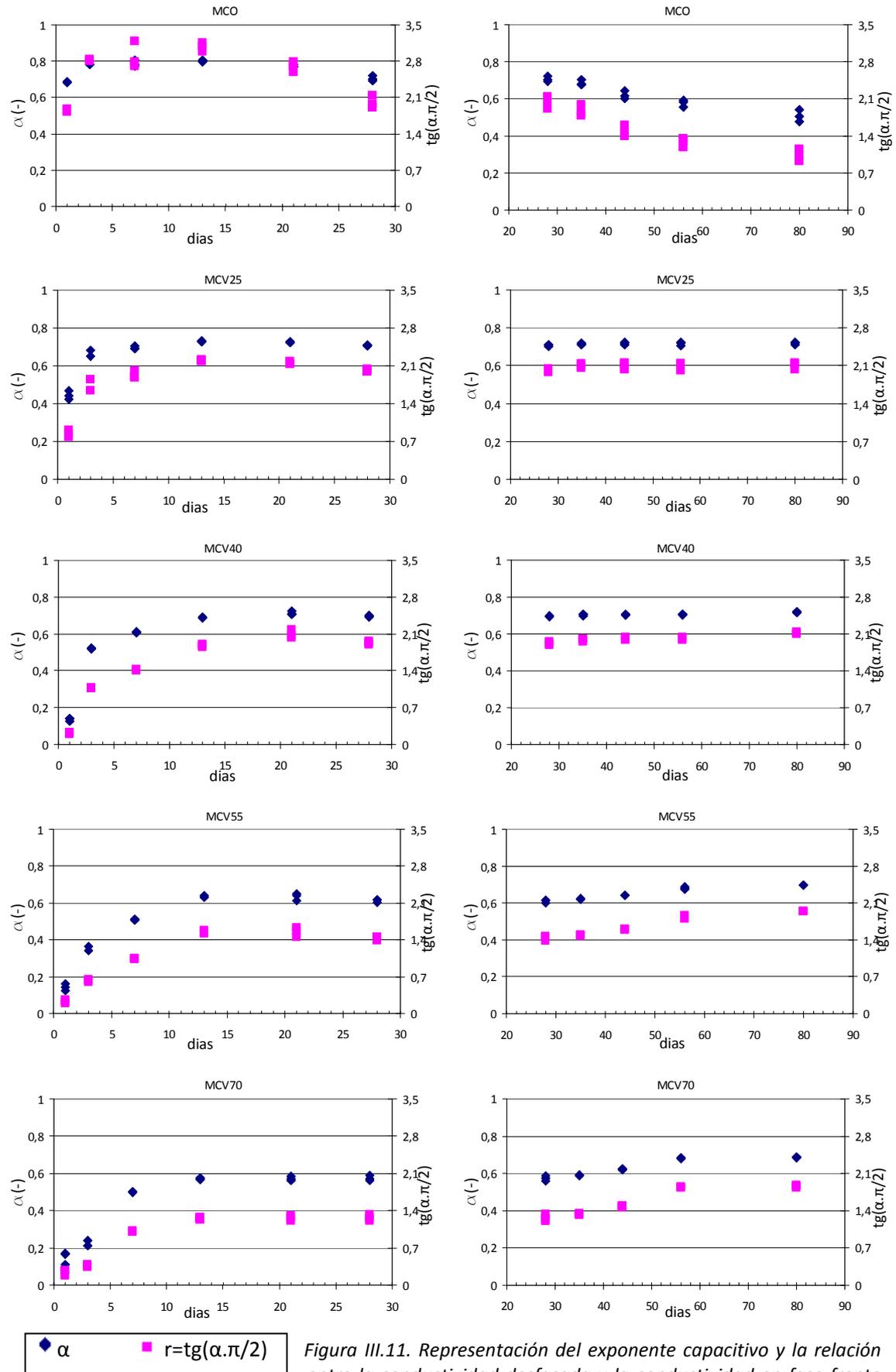


Figura III.11. Representación del exponente capacitivo y la relación entre la conductividad desfasada y la conductividad en fase frente al tiempo

En morteros con ceniza volante si podemos realizar el análisis propuesto. En morteros MCV25 y MCV40 hay un aumento de  $\alpha$  y  $r$  en los primeros 13 días, hasta un valor de  $r$  próximo a 2 por debajo del valor máximo de MCO ( $r=3$ ). Mientras que en MCV55 y MCV70 en los primeros 13 días sólo alcanza un valor de  $r=1,4$  para después aumentarlo hasta un valor de 2 a partir del día 56.

En ambos casos, el valor de  $r$  se mantiene hasta el día 80. En MCV55 y MCV70 el comportamiento de  $\alpha$  y  $r$  es diferente al de MCV40 y MCV25. Aumenta el valor de  $r$  hasta aproximadamente  $r=1,5$  en los primeros 10 días, y experimenta un segundo aumento a partir del día 40, alcanzando la saturación en el día 80. Este valor estable final es  $r\approx 2$ , igual que para todos los MCV.

### Análisis de la relación del factor capacitivo (T) y el exponente capacitivo ( $\alpha$ )

Por último en la Figura III.12 se representa la relación lineal existente entre  $\log(T \cdot F)$  y el valor de  $\alpha$  en el periodo de hidratación para las cinco series de mortero.

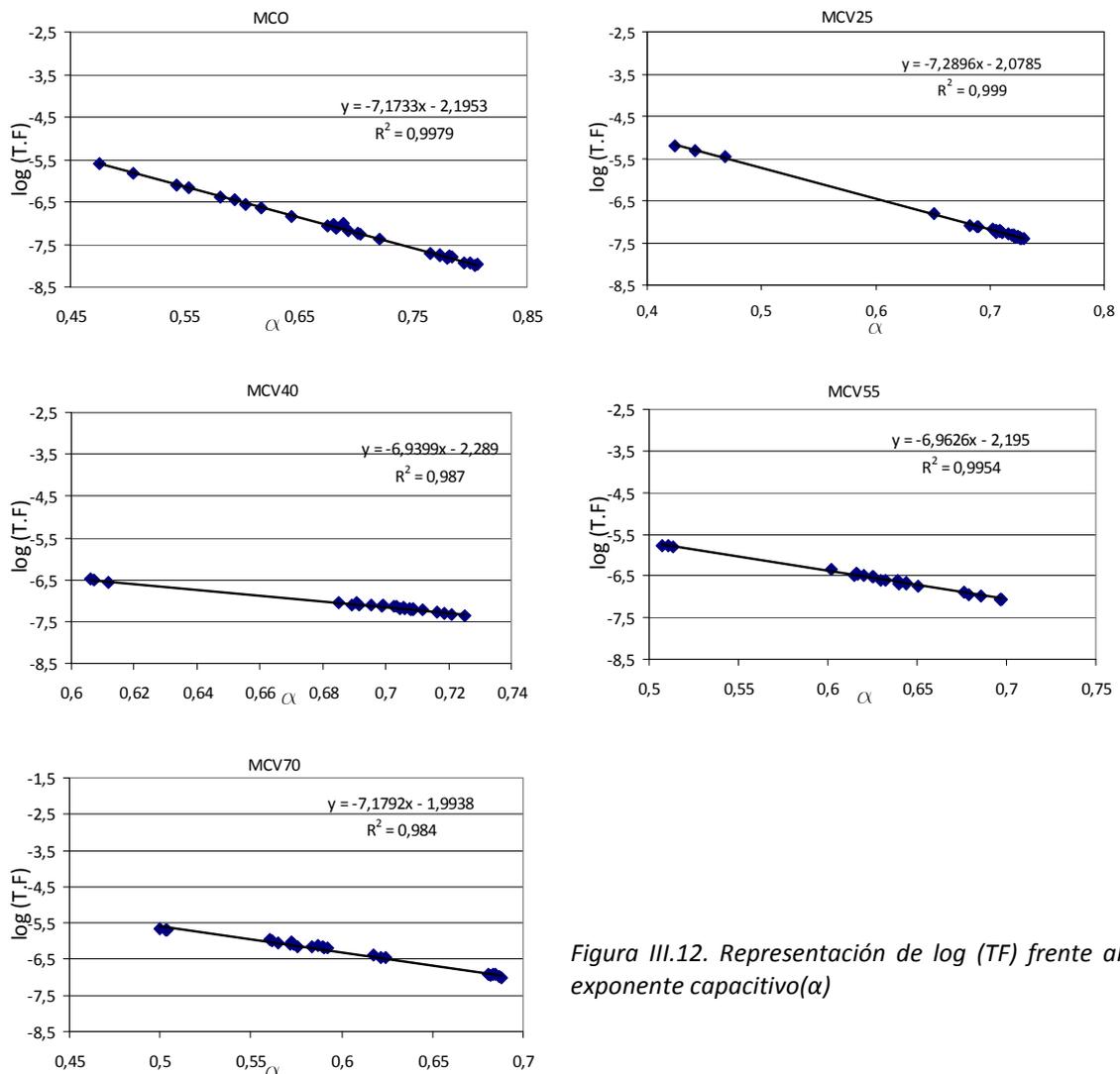


Figura III.12. Representación de  $\log(TF)$  frente al exponente capacitivo( $\alpha$ )

Esta linealidad es similar para todos los morteros,  $r^2 > 0,98$ . En MCO y MCV25 las pendientes de las rectas de ajuste son similares,  $-7,2$  en el primer caso y  $-7,3$  en el segundo. Mientras que en

MCV40, MCV55 y MCV70 las pendientes de dichas rectas están alrededor de 7 en los tres casos. Esta linealidad se ha encontrado en modelos físicos de mezclas aleatorias binarias de un componente conductor y un componente dieléctrico [27]:

$$\text{Log(TF)} = \text{Log}(S_{cc}) + \alpha \cdot \text{Log}(\epsilon_o k_{cd}/S_{cc}) \quad [11]$$

siendo  $\epsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$  la permitividad dieléctrica del vacío,  $S_{cc}$  la conductividad del componente conductor,  $k_{cd}$  la constante dieléctrica del componente dieléctrico y  $\alpha$  representa el porcentaje del componente dieléctrico.

Aplicando esta relación podemos obtener las propiedades de los componentes para cada mortero en la zona de la interfase, que es la que identifica el CPE, serían las mismas durante todo el proceso de hidratación pero cambiando únicamente la proporción,  $\alpha$ . Las propiedades de los componentes: conductividad eléctrica del componente conductor ( $S_{cc}$ ) y constante dieléctrica ( $k_{cd} = \epsilon_{dc}/\epsilon_o$ ) del componente dieléctrico resultantes figuran en la Tabla III.3:

|       | $S_{cc}$ (mS/m) | $k_{cd}$ (-) |
|-------|-----------------|--------------|
| MCO   | 6,38            | 48,4         |
| MCV25 | 8,35            | 48,4         |
| MCV40 | 5,14            | 66,7         |
| MCV55 | 6,38            | 78,6         |
| MCV70 | 10,14           | 75,9         |

*Tabla III.3. Conductividad eléctrica del componente conductor y constante dieléctrica del componente aislante de los distintos morteros*

Como se puede observar en la Tabla III.3, los valores de la conductividad del componente conductor ( $S_{cc}$ ) son similares en todos los morteros, entre 5 y 8 mS/m, excepto para MCV70 que alcanza un valor de 10 mS/m. Sin embargo, los valores de la constante dieléctrica del componente dieléctrico varían de forma diferente. En MCO y MCV25 el valor de  $k_{cd}$  es aproximadamente el mismo, e igual a 48. A medida que aumenta el porcentaje de sustitución el valor de la constante dieléctrica va aumentando, desde 66,7 para MCV40, y valores superiores de 78,6 y 75,9 para MCV55 y MCV70.

Si interpretamos  $\alpha$  como el porcentaje de componente dieléctrico en la interfase según la Figura III.14, en todos los morteros MCV el porcentaje de componente dieléctrico va aumentando con el tiempo hasta un valor aproximado del 70%. La disminución del  $\alpha$  en MCO no se podría explicar con este modelo.

La constante dieléctrica aumenta con el contenido de ceniza volante, lo que indicaría que los productos hidratados resultado de la actividad puzolánica tendrían propiedades diferentes para diferentes contenidos de ceniza volante.

## Experiencia 2

En la experiencia 2 se ha medido la impedancia de 5 series de morteros a 7 días en baño de agua a una temperatura de 45° y otras 5 series de morteros a 28 días en baño de agua a temperatura de 45°C.

### **Análisis de la resistividad eléctrica**

En la Figura III.13, se muestran los resultados de la resistividad de 3 probetas tratadas a 45°C durante 7 y 28 días, y de la resistividad de los mismos morteros curados a temperatura ambiente con el tiempo de curado. Hay una gran dispersión en el valor de la resistividad de las probetas con tratamiento térmico, por tanto a continuación se comparan los resultados en valores promedio.

Se observa que en MCO, la resistividad a 7 días a temperatura de 45°C es de 40,12  $\Omega\text{m}$ , valor que se correspondería con la resistividad a casi 80 días de un mortero MCO a temperatura ambiente. Mientras que en los morteros con tratamiento durante 28 días presentaron gran dispersión en el valor de la resistividad. Tomando un valor promedio, la resistividad sería de 43,9  $\Omega\text{m}$ , ligeramente superior a la de los 7 días, que se correspondería con más de 80 días en un mortero curado normalmente.

En MCV25, los valores de resistividad a 7 y 28 días de tratamiento son de 236,88  $\Omega\text{m}$  y 360,32  $\Omega\text{m}$ , respectivamente. Estas resistividades son 2 y 3 veces superiores a las resistividades del mortero sin tratamiento a 80 días. Las probetas de MCV40, presentan unos valores de resistividad de 526,03  $\Omega\text{m}$  a 7 días con tratamiento, que es 3 veces superior a la misma serie de mortero sin tratamiento, a 80 días de hidratación, y de 1046,11  $\Omega\text{m}$  a 28 días con tratamiento, que es 7 veces superior. Las probetas de MCV55 presentan unas resistividades de 1136,99  $\Omega\text{m}$  a 7 días y de 1618,32 a 28 días. La primera 6 veces superior y la última 12 veces superior a la misma serie de mortero, sin tratamiento, a 80 días de curado.

En cuanto a las probetas de MCV70, podemos ver mucha más dispersión en los resultados, pero para comparar, se tomarán también valores promedio de resistividad. A día 7 de tratamiento, la resistividad es 2221,23  $\Omega\text{m}$ . Cuando esta serie de probetas alcanza los 28 días a una temperatura de 45°C, su resistividad es de 2075,04  $\Omega\text{m}$ . Estos valores de resistividad son los mayores obtenidos hasta el momento. Se observa que la resistividad cae ligeramente de los 7 días a los 28 días de tratamiento. Se puede determinar que esta es la única muestra que presenta una disminución de resistividad cuando se le aplica el tratamiento de temperatura.

Se ve claramente un aumento de las resistividades muy significativo cuando aplicamos un tratamiento de temperatura y este efecto se incrementa cuanto mayor es el porcentaje de sustitución de cemento por ceniza volante.

El efecto de la temperatura en la resistividad nos indica de nuevo, que la resistividad eléctrica en MCO y en MCV se debe a procesos físico-químicos muy diferentes. En MCO, la resistividad eléctrica está relacionada con la hidratación del cemento y por ello la aplicación de temperatura no hace aumentar la resistividad por encima de la resistividad del día 80 a temperatura ambiente, en la que la hidratación del cemento casi es total. Mientras que en MCV, la aplicación de temperatura produce un aumento de la resistividad muy por encima de la obtenida a día 80 a temperatura ambiente, indicando que es un fenómeno independiente de la hidratación del cemento, pues en MCV70 es donde se consiguen las mayores resistividades debidas al efecto de la temperatura.

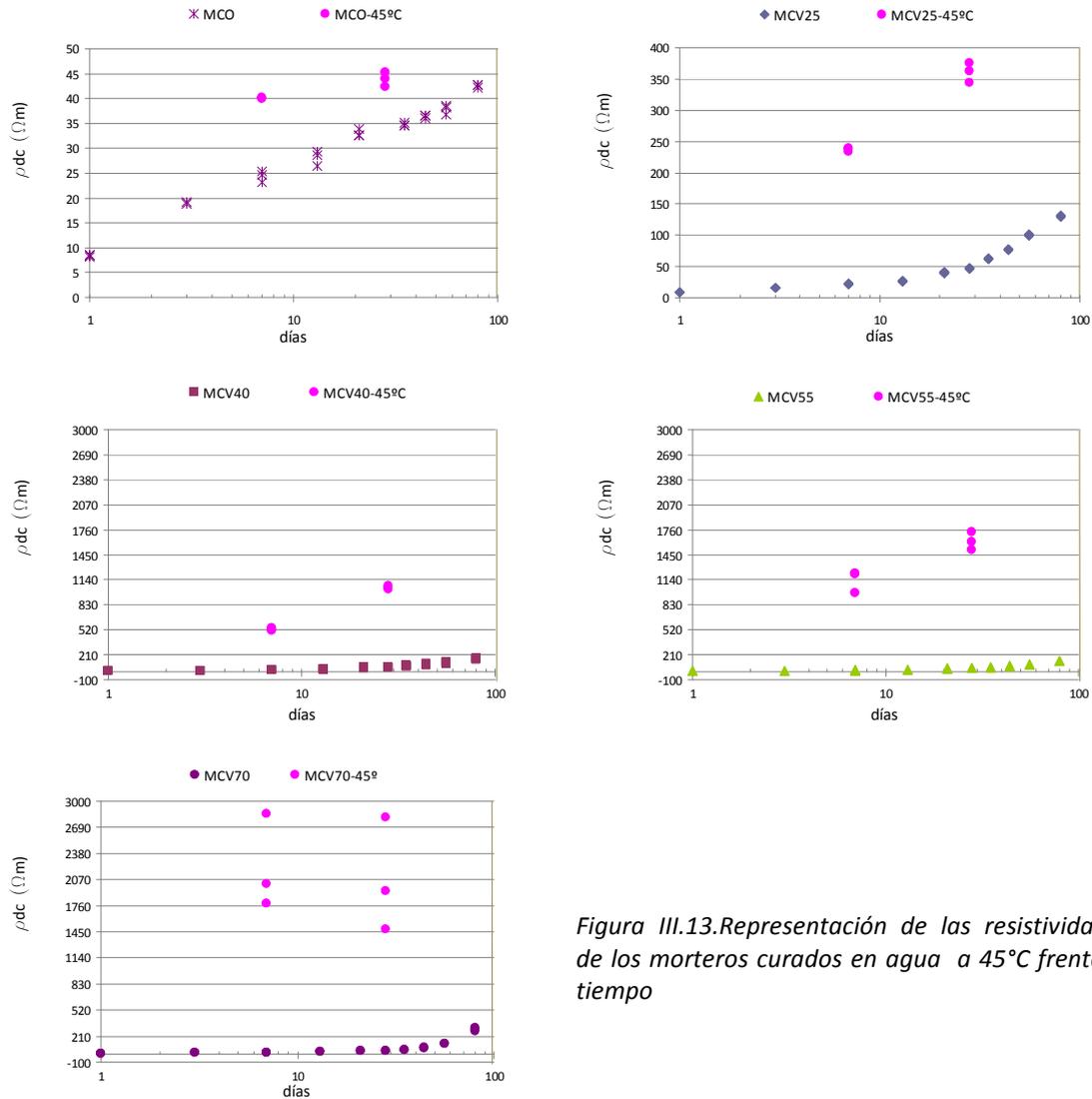


Figura III.13. Representación de las resistividades de los morteros curados en agua a 45°C frente al tiempo

### **Análisis del exponente capacitivo ( $\alpha$ )**

En la Figura III.14 se muestran los valores de  $\alpha$  de todos los morteros curados en agua a temperatura de 45°C, determinados por los ajustes lineales según la ecuación 6. Los coeficientes de determinación de los ajustes realizados para la obtención de  $\alpha$  son  $r^2 \geq 0,99$ .

Se observa que el valor promedio de  $\alpha$  en MCO es de 0,69 a día 7 de tratamiento equivalente al  $\alpha$  de MCO a 28 días de curado y desciende a un valor promedio de 0,65 cuando se alcanzan los 28 días de tratamiento, equivalente al  $\alpha$  de MCO curado a 44 días. Al igual que la resistividad, la temperatura también adelanta el valor de  $\alpha$  en el proceso de hidratación.

El valor de  $\alpha$  en MCV25 es de 0,72 a 7 días y de 0,74 a 28 días de tratamiento, valores semejantes a los obtenidos sin tratamiento térmico. El valor de  $\alpha$  en MCV40 es de 0,73 a 7 días, equivalente al  $\alpha$  obtenido a 21 días de curado y de 0,768 a 28 días de tratamiento, superando el valor de  $\alpha$  a 80 días sin tratamiento. El valor de  $\alpha$  en MCV55 es de 0,724 a 7 días y de 0,786 a 28 días de tratamiento, ambos valores superiores al  $\alpha$  alcanzado a 80 días de curado sin tratamiento. El valor de  $\alpha$  en MCV70 es de 0,75 a 7 días y de 0,784 a 28 días de tratamiento, superando en ambos casos el valor de  $\alpha$  al que tiende el material después de 80 días de curado sin tratamiento.

Por tanto, aunque la variación de  $\alpha$  en los morteros MCV es diferente a la de MCO, en todos ellos aumenta con la temperatura, adelantando el proceso de evolución de  $\alpha$  igual que en MCO.

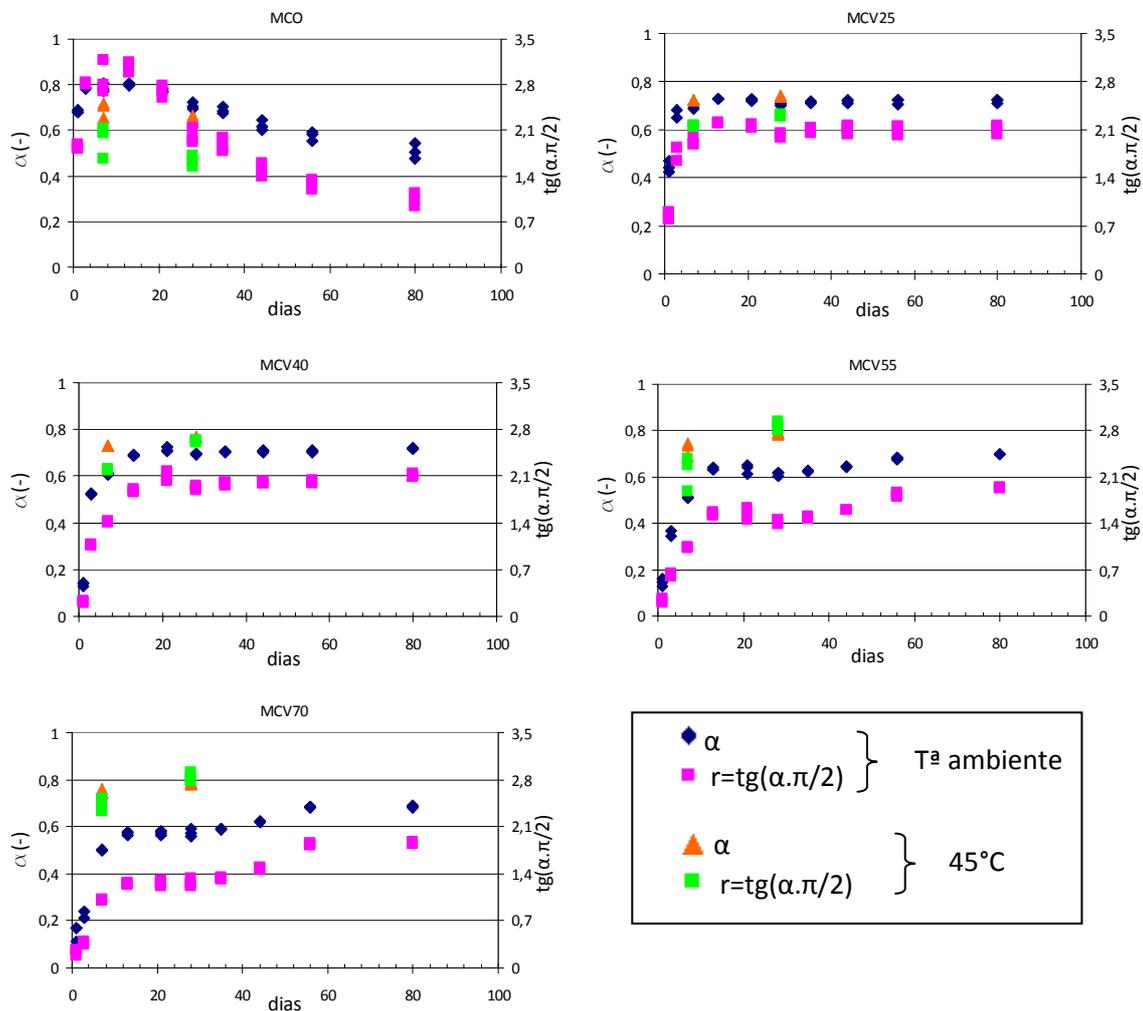


Figura III.14. Representación del exponente capacitivo y de  $r$  con el tiempo para probetas curadas a 45°C durante 7 y 28 días

El aumento de  $\alpha$  supone un aumento del coeficiente  $r$  diferente según el porcentaje de sustitución de ceniza volante. Así, en MCV25, a 7 días de tratamiento térmico se equipara con el de 13 días de curado, y a 28 días de tratamiento supera el valor de  $r$  a 80 días. Este efecto, se produce en MCV40 y MCV55, pero aumentando las diferencias en el  $r$  de muestras tratadas 28 días. MCV70 tiene valores de  $r$  superiores a los obtenidos a 80 días de curado con 7 días de tratamiento, esto lo caracteriza como el mortero más sensible al efecto de la temperatura. El valor máximo de  $r$  obtenido en MCV55 y MCV70 es de 2,8.

De nuevo, al igual que en la resistividad, se observa que el efecto de la temperatura sobre  $\alpha$  y  $r$  es de naturaleza muy diferente en MCO y en MCV. Mientras que en MCO solo adelanta la hidratación, en MCV se obtienen valores mucho más elevados de los obtenidos en el curado a temperatura ambiente hasta 80 días.

## 2.2 Medidas de resistencias mecánicas

En general el término actividad de una puzolana cubre dos propiedades: una es la actividad química, que se ha descrito en el apartado de análisis termogravimétrico y otra es el efecto físico.

Este efecto físico depende principalmente de la forma y tamaño de las partículas, distribución y superficie específica de las partículas.

Dentro del efecto físico que produce la incorporación de las adiciones minerales al cemento se distinguen tres efectos o fenómenos físicos. Dos de los efectos, el efecto dilución del cemento y la modificación de la distribución de partículas, son consecuencia directa de la sustitución de cemento por una adición mineral. El tercero de ellos, que se podría denominar efecto partícula, se trata de un efecto de nucleación, donde las partículas de los hidratos formados en la hidratación del cemento se colocan sobre las partículas de la adición mineral, permitiendo que los granos de cemento puedan continuar hidratándose y, por lo tanto, aumentando la velocidad de hidratación del cemento [28].

En el caso de los morteros, la presencia de puzolana también suele afectar la naturaleza de la interfase árido/pasta, produciendo mejoras, en cuanto al tamaño y distribución de la portlandita, así como a la reducción de la porosidad en dichas zonas.

En este caso, también se podrán diferenciar dos experiencias: en primer lugar, el ensayo de los morteros cuyo curado se realizó bajo agua a temperatura ambiente, los días 7, 28, 56 y 90 de curado y en segundo lugar, el ensayo de morteros cuyo curado se realizó en baño de agua a 45°C, los días 7 y 28 de curado.

### Experiencia 1

En la Tabla III.4, se muestran los valores obtenidos de resistencia a compresión, de las probetas curadas a temperatura ambiente, para las distintas edades de curado.

|              | Tª ambiente |         |         |         |
|--------------|-------------|---------|---------|---------|
|              | 7 días      | 28 días | 56 días | 90 días |
| <b>MCO</b>   | 49,41       | 59,00   | 67,99   | 68,75   |
| <b>MCV25</b> | 38,64       | 53,13   | 61,40   | 66,18   |
| <b>MCV40</b> | 31,12       | 47,65   | 58,42   | 63,96   |
| <b>MCV55</b> | 21,51       | 33,51   | 46,24   | 48,07   |
| <b>MCV70</b> | 10,34       | 18,75   | 32,92   | 37,53   |

Tabla III.4. Valores de resistencia a compresión (MPa) de morteros control y morteros con puzolana.

Los datos anteriores, se han representado en la Figura III.15 para observar la tendencia temporal del mortero control y los morteros con ceniza volante.

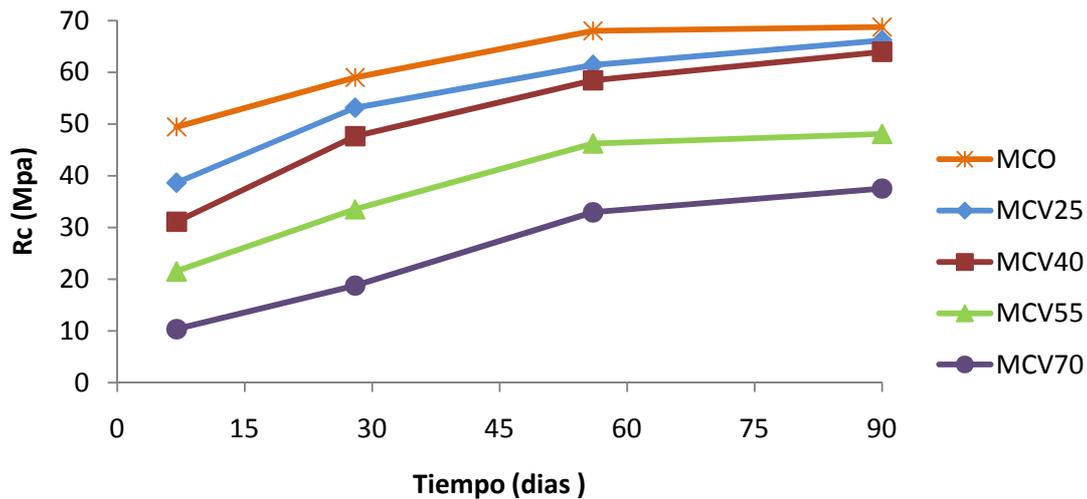


Figura III.15. Representación gráfica de la evolución de la resistencia a compresión de la muestra control y de las muestras con ceniza volante

A la vista de estos resultados, se puede decir que:

- En todas las muestras, la resistencia a compresión aumenta con el tiempo.
- La resistencia a compresión disminuye a medida que se aumenta el porcentaje de sustitución de cemento por ceniza volante. Esto implica que las cenizas volantes reaccionan lentamente y los productos resultantes en el proceso de hidratación se reducen con el aumento del contenido de cenizas volantes [6].
- El mortero con sustitución del 40% de cemento por ceniza volante es el que mayor evolución presenta, ya que pasa de 31,12 MPa a los 7 días a 63,96 MPa a los 90 días.

A continuación, se propone calcular el porcentaje de ganancia de resistencia (SG%), el cual tiene en cuenta la proporción de cemento en las mezclas (efecto dilución) [29]. Este parámetro está definido por la ecuación siguiente:

$$SG_{\%,c} = \frac{|R_{cS} - (R_{cC} * S_{\%})|}{R_{cC} * S_{\%}} * 100 \quad [12]$$

donde  $R_{cS}$  es la resistencia a compresión del mortero con sustitución de ceniza volante,  $R_{cC}$  es la resistencia a compresión del mortero control y  $S_{\%}$  es la proporción de cemento en el mortero con sustitución (en tanto por uno).

En la Tabla III.5, se muestran los valores de ganancia de resistencia de los morteros con distintos porcentajes de sustitución y en la Figura III.16 se muestra la representación gráfica de los valores de ganancia de resistencia de las distintas muestras, para las edades de curado ensayadas.

|              | 7 días | 28 días | 56 días | 90 días |
|--------------|--------|---------|---------|---------|
| <b>MCV25</b> | 4,27   | 20,07   | 20,42   | 28,35   |
| <b>MCV40</b> | 4,96   | 34,59   | 43,21   | 55,05   |
| <b>MCV55</b> | -3,26  | 26,20   | 51,15   | 55,38   |
| <b>MCV70</b> | -30,25 | 5,94    | 61,41   | 81,96   |

Tabla III.5. Porcentajes de ganancia de resistencias de los morteros con sustitución de ceniza volante para los 7, 28, 56 y 90 días de curado.

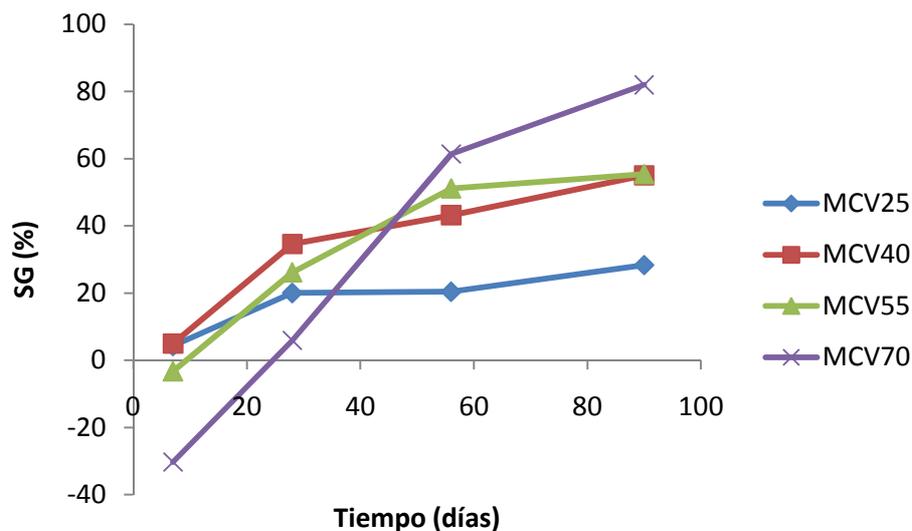


Figura III.16. Representación del porcentaje de ganancia de resistencia a compresión de los morteros con ceniza volante frente al tiempo de curado.

Varias son las conclusiones que se pueden sacar de los datos y gráficas anteriormente expuestas:

- En general, todos los morteros presentan porcentajes de ganancia de resistencia positivos para todas las edades de curado, lo que demostraría su actuación como materiales puzolánicos. En el caso de los morteros con un mayor contenido de ceniza volante (55 y 70%), a tiempos más cortos de curado (7 días,) la ganancia de resistencia es negativa ya que el efecto filler de la ceniza predomina sobre el efecto puzolánico.
- Los mejores resultados se obtienen a la edad de 90 días, donde parece que la efectividad puzolánica sea mayor, obteniéndose porcentajes de ganancia de resistencia que oscilan entre el 28,35% obtenido por el MCV25 y el 81,96% obtenido por el MCV70. Este comportamiento demuestra que la ceniza volante reacciona a tiempos largos de curado.
- El comportamiento de MCV40 y MCV55 es muy similar siguiendo una tendencia muy pareja. El MCV25, también presenta un comportamiento similar a los anteriores aunque mostró valores inferiores a los anteriormente citados.
- La ganancia de resistencia a compresión aumenta con la edad de curado.

Adicionalmente, se ha realizado un ensayo de Porosimetría por Intrusión de Mercurio a morteros curados a temperatura ambiente los días 28 y 90 de curado, para ver la distribución de poros de las muestras.

En las Figuras III.17 y III.18, se puede ver la distribución de tamaños de poros de los morteros a 28 y 90 días de curado, respectivamente, a temperatura ambiente. Este tipo de figuras relacionan el volumen de poros atribuibles a los distintos diámetros, dentro del intervalo de tamaños de poro estudiado.

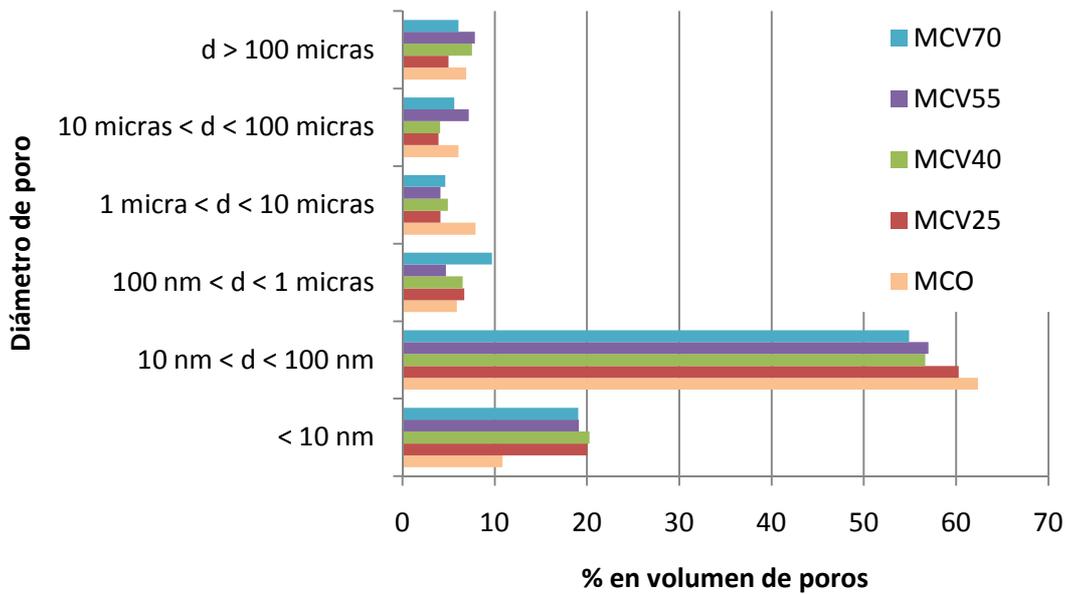


Figura III.17. Representación del tamaño de poro frente al % en volumen de poros de los morteros curados a temperatura ambiente a la edad de 28 días

El mayor porcentaje de volumen de poros se encuentra entre 10-100 nm, para todos los morteros. En este intervalo se observa, en general, una disminución de la porosidad conforme aumenta el contenido de ceniza volante en el mortero. En el caso de los morteros a 90 días este comportamiento es más errático en este intervalo de tamaño de poros. Sin embargo sí se comporta análogamente (menor porosidad con el porcentaje de ceniza volante) en el intervalo de los poros capilares (100 nm-1 micra). Este hecho corroboraría que a 90 días ha tenido lugar la reacción puzolánica, con la cal liberada por el cemento y los productos cementantes formados, se sitúan en estos poros disminuyendo la porosidad del sistema.

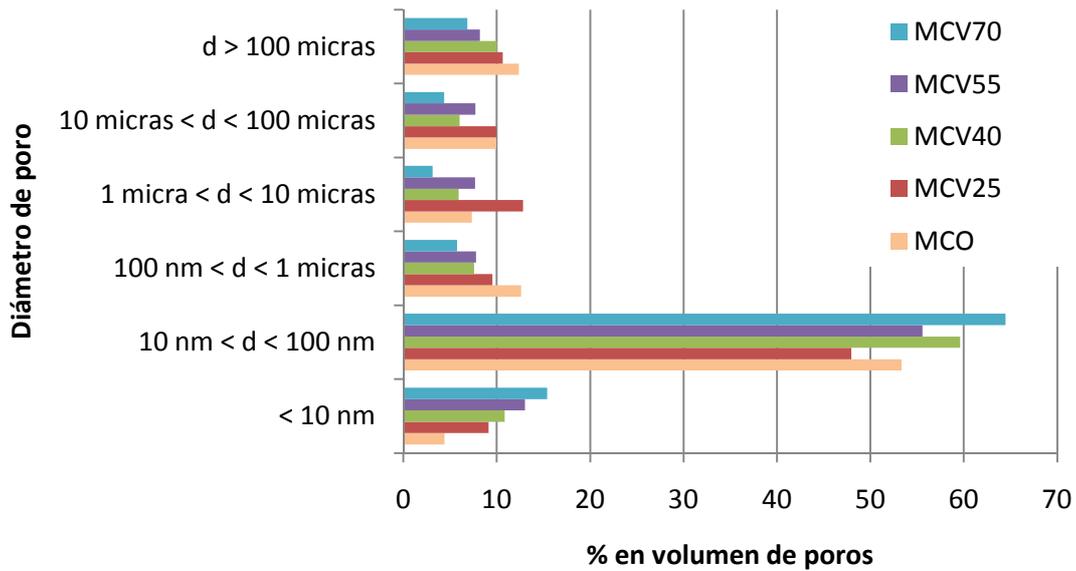


Figura III.18. Representación del tamaño de poro frente a la porosidad incremental de los morteros curados a temperatura ambiente a la edad de 90 días

En este caso, a 90 días de curado, se aprecia cómo se produce una reducción en la porosidad. El rellenado de los poros por la formación de los productos de hidratación, no se produce por igual en todas las muestras, ya que depende de la cantidad de ceniza volante presente. Por ejemplo, el mortero MCV70 es el que más ha evolucionado y muestra una gran cantidad de poros más pequeños entre los diámetros de 10 y 100nm. Así como también presenta el mayor porcentaje de poros menores a 10nm. Sin embargo el MCV25 y el MCO han aumentado el porcentaje de poros entre los tamaños de 100nm y 100µm.

## Experiencia 2

En la Tabla III.6, se muestran los valores obtenidos de resistencia a compresión, de las probetas curadas a 45°C, para las distintas edades de curado.

|              | 45°C   |         |
|--------------|--------|---------|
|              | 7 días | 28 días |
| <b>MCO</b>   | 56,96  | 58,49   |
| <b>MCV25</b> | 61,76  | 64,75   |
| <b>MCV40</b> | 54,16  | 61,12   |
| <b>MCV55</b> | 49,79  | 53,75   |
| <b>MCV70</b> | 36,11  | 35,35   |

Tabla III.6. Valores de resistencia a compresión (MPa) del mortero control y de los morteros con puzolana los días 7 y 28 de curado a 45°C.

A la vista de los resultados, en general, se observa que la temperatura acelera la reacción puzolánica, de manera que a 7 días de curado a 45°C, las resistencias obtenidas son equiparables a 28 días. Este hecho hace que el aumento de resistencia de 7 a 28 días a 45°C sea menor que en el caso de los morteros curados a temperatura ambiente, o que incluso se

mantengan prácticamente constantes como en el caso del mortero con el 70% de ceniza volante.

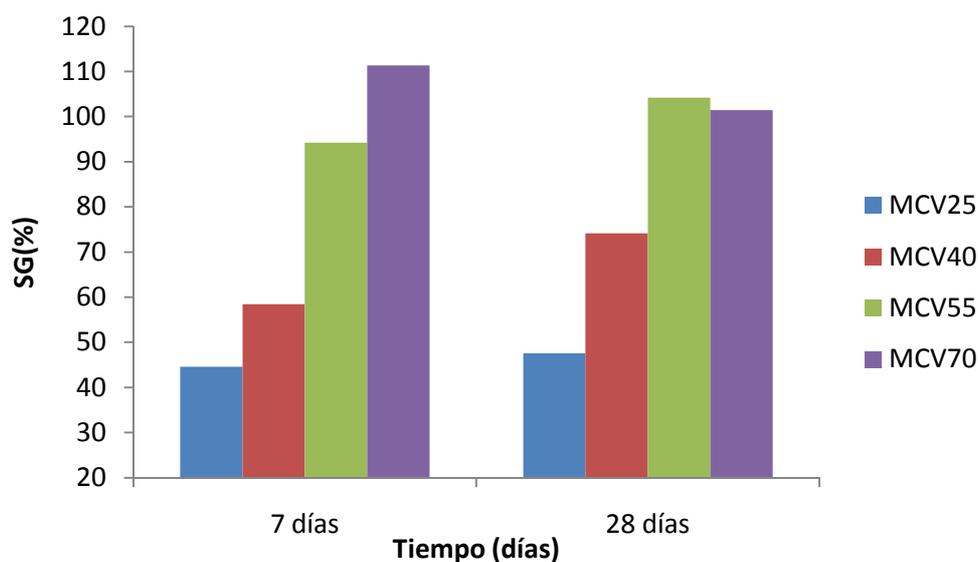
Como ya se ha realizado anteriormente, a continuación se calculará el porcentaje de ganancia de resistencia, así conoceremos la aportación de la puzolana en las distintas muestras en la mejora de la resistencia, respecto al mortero con cemento solo.

En la Tabla III.7 se muestran los resultados de ganancia de resistencia calculados para las distintas muestras.

|              | 7 días | 28 días |
|--------------|--------|---------|
| <b>MCV25</b> | 44,56  | 47,59   |
| <b>MCV40</b> | 58,45  | 74,16   |
| <b>MCV55</b> | 94,25  | 104,19  |
| <b>MCV70</b> | 111,32 | 101,43  |

*Tabla III.7. Porcentajes de ganancia de resistencia de los morteros con sustitución de ceniza volante para los 7 y 28 días de curado*

En la Figura III.19 se muestra la representación gráfica de los valores de ganancia de resistencia de las distintas muestras, para las edades de curado ensayadas.



*Figura III.19. Representación del porcentaje de ganancia de resistencia a compresión de los morteros con ceniza volante frente al tiempo de curado.*

A la vista de estos resultados, se puede comentar lo siguiente:

- Todos los morteros tienen porcentajes de ganancia de resistencia positivos para las dos edades de curado ensayadas.
- Todos los morteros, en general, presentan porcentajes de ganancia de resistencia que aumentan con los días de curado. En el caso de MCV70 el porcentaje de ganancia de resistencia disminuye de 111,32 a 7 días, a 101,43 a 28 días de tratamiento.

Se calculó también el índice de actividad resistente IAR de los morteros con ceniza volante curados a temperatura ambiente y a 45°C.

El índice de actividad resistente a una edad de curado determinada, es el resultado de dividir la resistencia media a compresión del mortero de ensayo por la resistencia media a compresión del mortero control ( $IAR=R_{cv}/R_{co}$ ), a dicha edad. En la Tabla III.8, se muestran los resultados obtenidos y los valores teóricos del IAR a 28 días para cada mortero [30].

|                         |             | Tª ambiente  |         |         |         | 45°C       |              |      |
|-------------------------|-------------|--------------|---------|---------|---------|------------|--------------|------|
|                         |             | 7 días       | 28 días | 56 días | 90 días | 7 días-45° | 28 días- 45° |      |
| <b>VALORES TEÓRICOS</b> | <b>0,75</b> | <b>MCV25</b> | 0,78    | 0,90    | 0,90    | 0,96       | 1,08         | 1,11 |
|                         | <b>0,6</b>  | <b>MCV40</b> | 0,63    | 0,81    | 0,86    | 0,93       | 0,95         | 1,04 |
|                         | <b>0,45</b> | <b>MCV55</b> | 0,44    | 0,57    | 0,68    | 0,70       | 0,87         | 0,92 |
|                         | <b>0,3</b>  | <b>MCV70</b> | 0,21    | 0,32    | 0,48    | 0,55       | 0,63         | 0,60 |

Tabla III.8. Valor del índice de actividad resistente de las muestras

En la Figura III.20, aparecen representados gráficamente los valores del IAR.

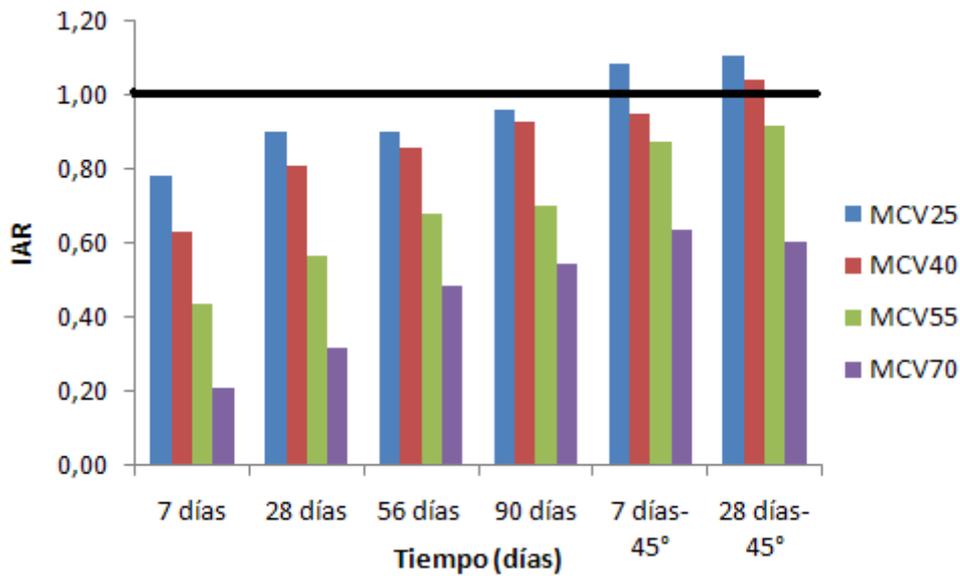


Figura III.20. Valores de IAR de los morteros

A la vista de los resultados anteriores concluimos que:

- En general, los valores de IAR aumentan a medida que aumenta la edad de curado, tanto si se realiza un curado a temperatura ambiente como a 45°C. Estos datos confirman que la ceniza volante es una puzolana que obtiene buenos resultados en edades de curado medias-largas.
- Cuando el curado se realiza a alta temperatura, el IAR supera la unidad en MCV25 a 7 y 28 días y en MCV40 a 28 días de curado, a pesar de tener menor cantidad de cemento que el control.

### 3. RELACIÓN ENTRE MEDIDAS

Se han intentado identificar distintas relaciones entre medidas de impedancia eléctrica realizadas y medidas termogravimétricas y de resistencias. Las relaciones encontradas son las que se muestran a continuación.

#### Relación entre exponente capacitivo $\alpha$ y agua combinada

En la Figura III.21, se muestra la relación entre el exponente capacitivo  $\alpha$  y el agua combinada de los hidratos a temperatura ambiente.

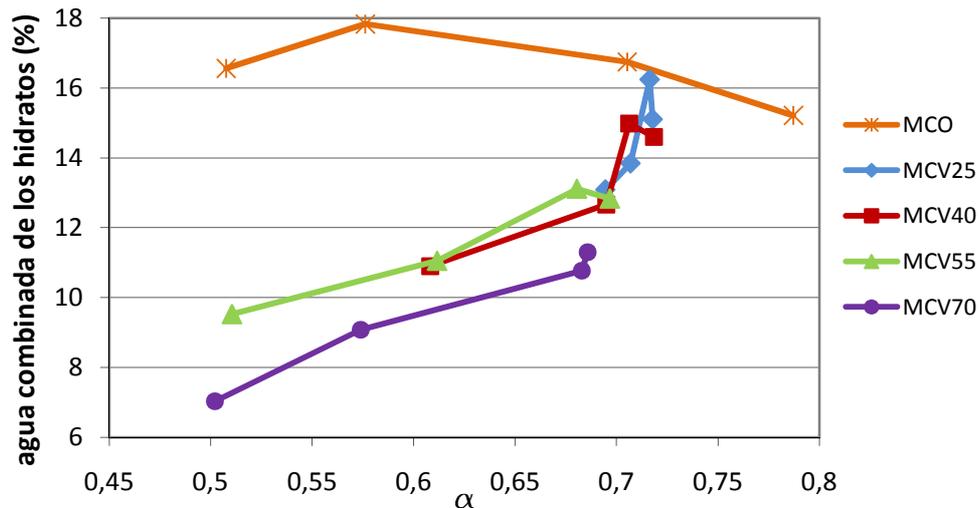


Figura III.21. Representación de  $\alpha$  frente al agua combinada de los hidratos en %.

Se puede observar que de 7 a 56 días para todos los MCV se produce un aumento de  $\alpha$  que se corresponde con un aumento del agua combinada. MCV25, MCV40 y MCV55 siguen prácticamente una curva común, donde los menores valores de  $\alpha$  y agua combinada se producen en MCV55, van aumentando en MCV40 y los valores de MCV25 son los más altos de la curva. De 56 a 90 días apenas hay variación del coeficiente  $\alpha$  y si que se observa una disminución de agua combinada. El MCV70 tiene un comportamiento similar de aumento de  $\alpha$  y agua combinada en todos los días de estudio, con valores inferiores al resto de MCV de agua combinada. El MCO tiene un comportamiento diferente, esto puede ser debido a una anomalía en la disminución del coeficiente  $\alpha$ , que como hemos comentado, habría que analizarlo con modelo de tres ramas, diferente al de dos ramas utilizado en este trabajo. De cualquier forma, en los morteros con ceniza volante,  $\alpha$  está relacionado con el agua combinada y por lo tanto con el grado de hidratación de las muestras. El grado de hidratación de las muestras podría determinarse mediante la medida de impedancia eléctrica con la frecuencia.

### Relación entre resistencia a compresión y resistividad eléctrica

En la Figura III.22, se muestran las relaciones entre la resistividad eléctrica y la resistencia mecánica a compresión de todas las muestras a temperatura ambiente y a 45°C.

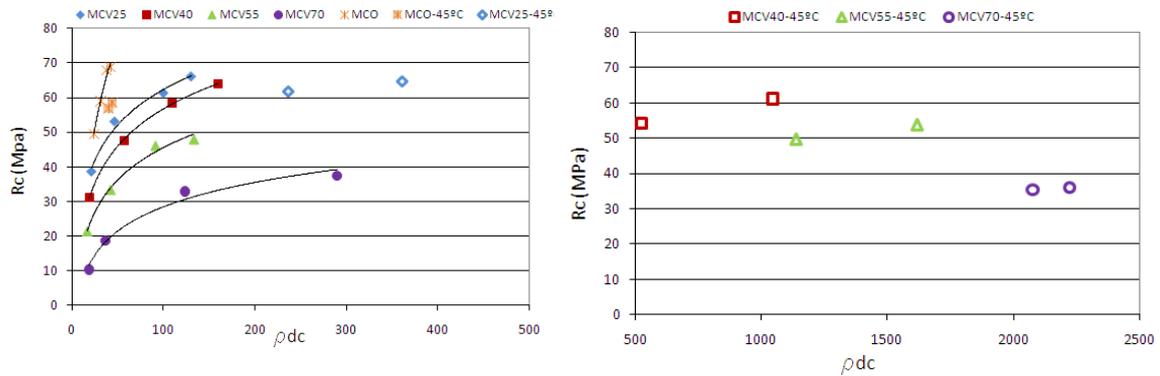


Figura III.22. Relación entre la resistividad y la resistencia a compresión de las muestras

En la gráfica anterior, se puede observar una relación logarítmica para MCO y todos los MCV entre la resistencia a compresión y la resistividad. Esta relación logarítmica es del tipo:

$$R_c = a \cdot \ln(\rho_{dc}) + b \quad [13]$$

Donde los coeficientes a y b y el coeficiente de correlación  $r^2$  se muestran en la Tabla III.9.

|              | a      | b       | $r^2$ |
|--------------|--------|---------|-------|
| <b>MCO</b>   | 36,766 | -67,684 | 0,973 |
| <b>MCV25</b> | 14,843 | -6,0458 | 0,986 |
| <b>MCV40</b> | 15,578 | -15,029 | 0,999 |
| <b>MCV55</b> | 13,55  | -16,85  | 0,988 |
| <b>MCV70</b> | 10,134 | -18,209 | 0,979 |

Tabla III.9. Coeficientes a, b y  $r^2$

Como se puede observar, en general, el factor logarítmico a va disminuyendo a medida que aumenta el porcentaje de sustitución. Se ha obtenido un ajuste aceptable para todos los morteros con un  $r^2$  superior a 0,97.

Estas curvas de resistencia a compresión vs resistividad eléctrica tienen una gran importancia práctica ya que con ellas, se puede estimar la resistencia mecánica de las muestras a partir de un método no destructivo como es la medida de impedancia eléctrica.

## IV. CONCLUSIONES

---

Las conclusiones globales basadas en el análisis de los resultados experimentales se resumen en los siguientes bloques:

1. Análisis de pastas
2. Análisis de morteros
3. Relación entre medidas

### 1. Análisis de pastas

Mediante el estudio termogravimétrico sobre pastas de cemento que incorporan en su matriz a la ceniza volante, se ha concluido lo siguiente:

- El porcentaje de cal fijada aumenta con el tiempo y con el contenido de ceniza volante. Para las muestras curadas a una temperatura de 45°C, se puede observar que la reacción puzolánica se acelera con el efecto de la temperatura, ya que los porcentajes de fijación de cal para 7 y 28 días de curado a 45°C, se pueden equiparar aproximadamente con los porcentajes de fijación de 56 y 90 días de curado a temperatura ambiente.

Del estudio por Microscopía Electrónica de Barrido sobre estas mismas muestras se concluye que:

- En todas las pastas con ceniza volante, aparecen productos de hidratación similares y a su vez, los mismos que se encuentran en la pasta control, a excepción de la gelenita hidratada, que se observa únicamente en las pastas con ceniza volante. El efecto de la temperatura, en este caso, hace que las muestras presenten una matriz más compacta, debido a que la velocidad de formación de productos de hidratación aumenta y la reacción puzolánica transcurre más deprisa. El grado de densificación de las pastas curadas a temperatura elevada es mayor.

### 2. Análisis de morteros

A partir de los estudios de impedancia eléctrica:

- La resistividad eléctrica en MCO sigue una función logarítmica con el tiempo al igual que lo hace el coeficiente de hidratación del cemento. Este aumento de  $\rho_{dc}$  indica la interrupción y estrechamiento de los conductos debido a los productos de hidratación ya que la conductividad de la solución de poro apenas varía a partir de la primera semana.
- La variación de la resistividad en los morteros MCV no es lineal con el logaritmo del tiempo en todo el período de hidratación. Hasta el día 13 la resistividad de todos los MCV es inferior a la del MCO, porque hay menor cantidad de productos de hidratación debido a que tienen menos cemento. De 21 a 28 días, la resistividad de todos los morteros con sustitución superan la resistividad de MCO. El MCV40 es el mortero que mayor resistividad presenta entre los días 21 y 44 debido al efecto

combinado de la hidratación del cemento y de la reacción puzolánica. A partir del día 56 el MCV70 supera al MCV40, lo que quiere decir que predomina el efecto de la reacción puzolánica sobre la hidratación de cemento en el aumento de resistividad.

- Los morteros MCV presentan una desviación del desfase del elemento eléctrico CPE por frecuencias respecto del calculado para su  $\alpha$  no superior al 4%. Sin embargo en MCO a 80 días se produce una desviación máxima del 8%. Este aumento de la desviación del desfase en MCO para los últimos 11 datos de frecuencia respecto al desfase calculado por el  $\alpha$  del modelo, puede indicar que el comportamiento del MCO debería representarse por una admitancia  $Y_{mo}$  de más de dos ramas en paralelo.
- El comportamiento diferencial de  $r$  explica que en el tercer día de hidratación hay una gran corriente capacitiva a través de los productos hidratados derivados del cemento en MCO. Mientras que en MCV aparecen unos productos derivados de la actividad puzolánica diferentes a los de la hidratación del cemento y retrasados en el tiempo.
- La relación lineal entre  $\log(TF)$  y  $\alpha$  nos permite interpretar el CPE como una mezcla aleatoria de componente dieléctrico y conductor en la interfase solución-gel hidratado. El coeficiente  $\alpha$  representa el porcentaje de componente dieléctrico. En todos los morteros MCV el porcentaje de componente dieléctrico va aumentando con el tiempo hasta un valor aproximado del 70%. De acuerdo con esta interpretación, el método utilizado permite distinguir distinto componente dieléctrico para distintos porcentajes de sustitución. Se ha determinado que la constante dieléctrica aumenta con el contenido de ceniza volante. La disminución del  $\alpha$  en MCO no se podría explicar con este modelo.
- El efecto de la temperatura en MCO es muy diferente al de MCV. En MCO la temperatura adelanta la hidratación obteniendo valores de  $\rho$  y  $\alpha$  propios de edades de hidratación más avanzadas. Por el contrario en MCV, la aplicación de temperatura produce un aumento de la resistividad y de  $\alpha$  muy superior a la obtenida a día 80 a temperatura ambiente, sobre todo para elevados porcentajes de sustitución.

De la realización de los ensayos de resistencia mecánica sobre las distintas series de morteros, se concluye lo siguiente:

- En general, la resistencia a compresión aumenta con el tiempo de curado. A temperatura ambiente, la resistencia a compresión disminuye con el contenido de ceniza volante, debido a que ésta reacciona lentamente.
- Se ha comprobado mediante el ensayo de Porosimetría por Intrusión de Mercurio que a medida que transcurre el tiempo se produce una reducción de la porosidad. El rellenado de los poros por la formación de los productos de hidratación, no se produce por igual en todas las muestras, ya que depende de la cantidad de ceniza volante presente.
- Cuando aumentamos la temperatura de curado, en general, las resistencias obtenidas a 7 y 28 días son equiparables con las obtenidas a 28 y 56 días a temperatura ambiente. Esto es debido, como se ha comentado anteriormente, a que el aumento de temperatura acelera la reacción puzolánica.

### 3. Relación entre medidas

- En los morteros MCV,  $\alpha$  está relacionado con el agua combinada la cual es proporcional al grado de hidratación del cemento. Por lo tanto, el grado de hidratación de las muestras podría determinarse mediante un método no destructivo como es la medida de impedancia eléctrica con la frecuencia.
- Se ha obtenido una relación logarítmica entre la resistencia a compresión de los morteros y la resistividad eléctrica. Estas curvas podrían tener una gran importancia práctica ya que con ellas, se podría estimar la resistencia mecánica de las muestras a partir del método de impedancia propuesto en este trabajo.

Se ha demostrado que la espectroscopía de impedancia eléctrica es un método no destructivo que se emplea para evaluar la actividad puzolánica en morteros de cemento. Además, este método nos da información sobre la microestructura de la porosidad y de la interfase sólido-líquido que es la zona donde se produce tanto la actividad puzolánica como la hidratación del cemento. Existe una buena relación entre este tipo de medidas y las propiedades microestructurales y mecánicas.

## V. BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Manuel Fernández Cánovas. *“Hormigón”*. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Sexta Edición, Enero 2002
- [2] Pierre-Claude Aïtcin. *“Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow”*. Cement and Concrete Research, Volumen 30, Julio-2000, Páginas 1349-1359
- [3] V. M. Malhotra, P.K. Metha. *“Pozzolanic and cementitious materials”*, Gordon and Breach Publishers, Volumen 1, 1996
- [4] R. Roskovic, D. Bjugovic. *“Role of mineral additions in reducing CO<sub>2</sub> emission”* Cement and Concrete Research, Volumen 35, Mayo 2005, Páginas 974-978
- [5] UNE-EN 197-1:2000. *“Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes”*
- [6] Xinghua Fu, Zhi Wang, Wenhong Tao, Chunxia Yang, Wenping Hou, Youjun Dong, Xuequan Wu. *“Studies on blended cement with a large amount of fly ash”*. Cement and Concrete Research, Volumen 32, Febrero 2002, Páginas 1153–1159.
- [7] UNE EN 451-1:2006. *“Métodos de ensayo de cenizas volantes. Parte 1: Determinación del contenido de óxido de calcio libre”*
- [8] UNE-EN 196-3:2005+A1. *“Método de ensayo de cementos. Parte 3. Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen”*.
- [9] ASTM C618-05. *“Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”*, 2005.
- [10] R.S. Iyer, J.A. Scott. *“Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry”*. Resources, Conservation and Recycling, Volumen 31, 2001, Páginas 217-228
- [11]. Henry A. Foner, Thomas L. Robl, James C. Hower, Uschi M. Graham *“Characterization of fly ash from Israel with reference to its possible utilization”*. Fuel, Volumen 78, 1999, Páginas 215-223.
- [12] M. Ahmaruzzaman. *“A review on the utilization of fly ash”*. Progress in Energy and Combustion Science, Volumen 36, 2010, Páginas 327-363
- [13] J.M. Cruz, J. Payá, L. F. Lalinde, I. C. Fita. *“Evaluation of electric properties of cement mortars containing pozzolans”* Materiales de Construcción, Volumen 61, Ene-Mar 2011, Páginas 7-26
- [14] S. Wansom, S. Janjaturaphan, S. Sinthupinyo. *“Characterizing pozzolanic activity of rice husk ash by impedance spectroscopy”*. Cement and Concrete Research, Volumen 40, Diciembre 2010, Páginas 1714-1722
- [15] UNE-EN 196-1:2005. *“Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas”*

- [16]UNE 83-811-92. "Morteros. Método de ensayo. Morteros frescos. Determinación de la consistencia. Mesa de sacudidas (Método de referencia)".
- [17]Douglas A. Skoog, James J. Leary. "Análisis Instrumental". Mc GrawHill, cuarta edición, 1991
- [18]T. Hatakeyama, Zhenhai Liu. "Handbook of thermal analysis". Wiley, 1998
- [19]UNE-EN ISO 7500-1:2006. "Materiales metálicos. Verificación de máquinas de ensayos uniaxiales estáticos. Parte 1: Máquinas de ensayo de tracción/compresión. Verificación del sistema de medida de fuerza".
- [20] T. Pajkossy. "Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous Solutions-surface roughness, CPE and related issues". Solid State Ionics, Volumen 176, 2005, Páginas 1997-2003.
- [21]J.R. Macdonald. "Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems". Ed. Wiley-Interscience.USA. 1987
- [22] S.S Yoon, H.C. Kim, R.M. Hill. "The dielectric response of hydrating porous cement paste". J. Phys. D: Appl. Phys. Volumen 29, 1996, Páginas 869-875.
- [23] D. Risovic, S.M. Poljacek, K. Furik, M. Gojo, "Inferring fractal dimension of rough/porous surfaces. A comparison of SEM image analysis and electrochemical impedance spectroscopy methods". Applied Surface Science, Volumen 255, 2008, Páginas 3063-3070.
- [24] D.E. Macphee, D.C. Sinclair, S.J. Cormack, "Development of an equivalent circuit model for cement pastes from microstructural considerations". Journal American Ceramic Society, Volumen 80, 1997, Páginas 2876-2884.
- [25] F.J. Young, S. Mindess, R.J. Gray, A. Bentor, "The Science and Technology of Civil Engineering Materials. Prentice Hall. Inc New Jersey. 1998.
- [26] HJH Brouwers, R.J. van Eijk. "Alkali concentrations of pore solution in hydration OPC". Cement and concrete research, Volumen 33, 2003, Páginas 191-196.
- [27] D.P. Almond, B. Vainas, "The dielectric properties of random R-C networks as an explanation of the "Universal" power law dielectric response of solids" J.phys.: Condens. Matter, Volumen 11, 1999, Páginas 9081-9093
- [28] Philippe Lawrence, Martin Cyr, Erick Ringot."Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration" Cement and Concrete Research, Volumen 33, Mayo 2003, Páginas 1939-1947
- [29] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora. "Comparisons among magnetic and non-magnetic fly ash fractions. Strength development of cement fly ash mortars". Waste management, Volumen 16, 1996, Páginas 119-124
- [30]UNE 83-451-86- EX. "Adiciones al hormigón. Cenizas volantes. Determinación del índice de actividad resistente con cemento Portland"

## VI. ÍNDICE DE FIGURAS

---

|   |    |
|---|----|
| Figura II.1. Curva granulométrica del cemento utilizado.....  | 7  |
| Figura II.2. Curva granulométrica de la ceniza original y de la ceniza molida.....  | 8  |
| Figura II.3 Molino de bolas.....  | 9  |
| Figura II.4a. Amasadora y pala de amasado.....  | 10 |
| Figura II.4b. Moldes de 4x4x16cm.....   | 11 |
| Figura II.4c. Compactadora.....   | 11 |
| Figura II.5. Mesa de sacudidas.....   | 12 |
| Figura II.6. Equipo de Granulometría por difracción láser.....  | 13 |
| Figura II.7. Medidor de Impedancias HP-4284A.....   | 14 |
| Figura II.8a. Crisoles de aluminio y alúmina.....   | 16 |
| Figura II.8b. Máquina para sellar crisoles de aluminio.....   | 16 |
| Figura II.8c. Equipo de termogravimetría.....   | 16 |
| Figura II.9a. Esquema de un espectrómetro de electrones [Adaptada del libro “Análisis Instrumental”. Douglas A. Skoog, James J. Leary. Mc Graw-Hill, cuarta edición, 1991]..... | 17 |
| Figura II.9b. Equipo de Microscopía Electrónica.....  | 17 |
| Figura II.10. Equipo de rotura a compresión de morteros.....  | 18 |
| Figura II.11. Equipo de Porosimetría por Intrusión de mercurio.....   | 19 |
| Figura II.12. Celda de medida de impedancia eléctrica. Cotas en cm.....   | 22 |
| Figura II.13. Esquemas de impedancia y admitancia.....  | 23 |
| Figura II.14. Representación de Nyquist de la impedancia compleja de MCO y MCV a día 1...24   |    |
| Figura II.15. Representación de Nyquist de la impedancia compleja de MCO y MCV a día 80..25   |    |
| Figura III.1. Curva DTG de la pasta de cemento con una sustitución del 40% de ceniza volante a los 56 días de curado.....   | 29 |
| Figura III.2. Curvas DTG de las pastas control y cemento/ceniza volante (40%) a los 56 días de curado.....  | 30 |
| Figura III.3 Evolución de la fijación de cal de la ceniza volante en las diferentes muestras y temperaturas respecto al tiempo.....   | 31 |

|  |    |
|--|----|
| Figura III.4. Porcentajes de agua combinada de los hidratos ( $P_H$ ) de las diferentes pastas de cemento, a diferentes edades y temperaturas de curado..... | 33 |
| Figura III.5. Microfotografías de las pastas de cemento y de las pastas con ceniza volante para 28 días de curado.....                                       | 35 |
| Figura III.6. Microfotografías de las pastas de cemento y las pastas con ceniza volante para 90 días de curado.....  | 37 |
| Figura III.7. Microfotografías de las pastas de cemento y las pastas con ceniza volante para 28 días de curado a 45°C.....                                   | 39 |
| Figura III.8a. Representación de $\rho_{dc}$ frente al tiempo de hidratación en escala logarítmica, de 1 a 80 días.....                                      | 40 |
| Figura III.8b. Representación de $\rho_{dc}$ frente al tiempo de hidratación en escala logarítmica, de 1 a 80 días.....                                      | 41 |
| Figura III.8c. Representación de $\rho_{dc}$ frente al tiempo de hidratación en escala logarítmica, de 28 a 80 días.....                                     | 41 |
| Figura III.9 Representación de la variación de la velocidad de la resistividad frente al tiempo de hidratación.....  | 43 |
| Figura III.10a. Representación del ángulo de desfase frente al logaritmo de la frecuencia angular ( $w=2\pi f$ ). Día 1 .....                                | 44 |
| Figura III.10b. Representación del ángulo de desfase frente al logaritmo de la frecuencia angular ( $w=2\pi f$ ). Día 80 .....                               | 45 |
| Figura III.11. Representación del exponente capacitivo y de la relación entre la conductividad desfasada y la conductividad en fase frente al tiempo.....    | 47 |
| Figura III.12. Representación de $\log(TF)$ frente al exponente capacitivo ( $\alpha$ ).....   | 48 |
| Figura III.13. Representación de las resistividades de los morteros curados en agua a 45°C frente al tiempo.....   | 51 |
| Figura III.14. Representación del exponente capacitivo y de $r$ con el tiempo para probetas curadas a 45°C durante 7 y 28 días.....                          | 52 |
| Figura III.15. Representación gráfica de la evolución de la resistencia a compresión de la muestra control y de las muestras con ceniza volante.....         | 54 |
| Figura III.16. Representación del porcentaje de ganancia de resistencia a compresión de los morteros con ceniza volante frente al tiempo de curado.....      | 55 |
| Figura III.17. Representación del tamaño de poro frente al % en volumen de poros de los morteros curados a temperatura ambiente a la edad de 28 días .....   | 56 |
| Figura III.18. Representación del tamaño de poro frente al % en volumen de poros de los morteros curados a temperatura ambiente a la edad de 90 días.....    | 57 |
| Figura III.19. Representación de porcentaje de ganancia de resistencia a compresión de los morteros con ceniza volante frente al tiempo de curado.....       | 58 |

|  |    |
|--|----|
| Figura III.20. Valores de IAR de los morteros.....   | 59 |
| Figura III.21. Representación de $\alpha$ frente al agua combinada de los hidratos en %.....     | 60 |
| Figura III.22. Relación entre la resistividad y la resistencia a compresión de las muestras..... | 61 |

## VII. ÍNDICE DE TABLAS

---

|  |    |
|--|----|
| Tabla II.1. Composición química del cemento utilizado(%).....  | 7  |
| Tabla II.2. Composición química de la ceniza volante(%).....   | 8  |
| Tabla II.3. Análisis químico del agua de amasado.....  | 9  |
| Tabla II.4. Dosificación de los morteros.....  | 21 |
| <br>   |    |
| Tabla III.1. Porcentajes de cal fijados en las pastas cemento/puzolana, a diferentes edades y temperaturas de curado.....                          | 31 |
| Tabla III.2. Porcentajes de agua combinada de los hidratos ( $P_H$ ) en las diferentes pastas, a diferentes edades y temperaturas de curado.....   | 32 |
| Tabla III.3. Conductividad eléctrica del componente conductor y constante dieléctrica del componente aislante de los diferentes morteros.....      | 49 |
| Tabla III.4. Valores de resistencia a compresión (MPa) de morteros control y morteros con puzolana.....  | 53 |
| Tabla III.5. Porcentajes de ganancia de resistencias de los morteros con sustitución de ceniza volante para los 7, 28, 56 y 90 días de curado..... | 55 |
| Tabla III.6. Valores de resistencia a compresión (MPa) del mortero control y de los morteros con puzolana los días 7 y 28 de curado a 45°C.....    | 57 |
| Tabla III.7. Porcentajes de ganancia de resistencia de los morteros con sustitución de ceniza volante para los 7 y 28 días de curado.....          | 58 |
| Tabla III.8. Valor del índice de actividad resistente de las muestras.....   | 59 |
| Tabla III.9. Coeficientes a, b y $r^2$ .....   | 61 |