

# MORTEROS Y HORMIGONES CON ADICIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO



TRABAJO FINAL DE GRADO  
AUTOR: VICENTE GENOVÉS GÓMEZ  
TITULACIÓN: GRADO EN INGENIERÍA DE EDIFICACIÓN  
DIRECTORES UPV: LUIS VICENTE GARCÍA BALLESTER  
JOSE RAMÓN ALBIOL IBÁÑEZ  
EMPRESA: AIDICO  
DIRECTOR EMPRESA: DR. LUIS MIGUEL ORDÓÑEZ BELLOC



# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

## ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE EDIFICACIÓN



Los resultados que se exponen en el presente trabajo son fruto de los trabajos de investigación realizados en el marco del Proyecto CLEAM, subvencionado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial (CDTI) dentro del programa CENIT. Dichos resultados son, pues, propiedad exclusiva de las empresas que promueven/promovieron dicho proyecto y que constituyen la Agrupación de Interés Económico CLEAM-CENIT, A.I.E.

### DIRECTORES ACADÉMICOS;

- **Luis Vicente García Ballester**

Profesor titular en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería en Edificación, en la Universidad Politécnica de Valencia  
Departamento de Construcciones Arquitectónicas

- **José Ramón Albiol Ibáñez**

Profesor colaborador en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería en Edificación, en la Universidad Politécnica de Valencia  
Departamento de Construcciones Arquitectónicas

### DIRECTOR DE LA EMPRESA;

- **Luis Miguel Ordóñez Belloc**

Coordinador División de Cementos, Morteros y Hormigones.  
Unidad Técnica de Investigación de Materiales  
Empresa: AIDICO, Instituto Tecnológico de la Construcción

*a mi madre y mi abuelo,  
por apoyarme durante toda mi vida  
a mi abuela y a mi tía,  
por haberlo hecho hasta que la vida lo permitió  
a mi amor,  
por hacerlo desde que nos conocimos  
gracias*

# ÍNDICE

<b>1. Estado del arte</b>	
1.1. Hormigones de alta resistencia	2
1.2. Nanotubos de Carbono	4
1.3. Pastas, morteros y hormigones con NTCs	22
1.4. Punto de partida	23
<b>2. Objetivos de este proyecto</b>	<b>25</b>
<b>3. Método experimental</b>	<b>26</b>
3.1 Caracterización de materiales	27
3.2 Diseño del hormigón	27
3.3 Vibrado y amasado del hormigón	28
3.4 Propiedades del estado fresco y endurecido	29
3.5 Descripción de los ensayos realizados	30

<b>4. Materiales empleados. Clasificación y caracterización. Propiedades</b>	<b>33</b>
4.1. Cemento	34
4.2. Humo de sílice	36
4.3. Áridos	39
4.4. Superplastificante	41
<b>5. Hormigón de alta resistencia de referencia</b>	<b>42</b>
<b>6. Nanotubos de carbono</b>	<b>51</b>
6.1. Variedad de nanotubos de carbono	52
6.2. Dispersión	52
6.3. Propiedades	54
<b>7. Morteros con nanotubos de carbono</b>	<b>58</b>
<b>8. Hormigones con nanotubos de carbono</b>	<b>63</b>
<b>9. Demostrable con elementos prefabricados de hormigón</b>	<b>67</b>
<b>10. Comentarios y conclusiones</b>	<b>89</b>
<b>11. Referencias y enlaces</b>	<b>95</b>

## **CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE**

## 1. Estado del arte

### 1.1 Hormigón de alta resistencia

El hormigón convencional que hoy en día utilizamos para pequeñas y medianas alturas responde a una resistencia a la compresión de 25-30 Mpa, muy por encima de los hormigones disponibles en la época donde los pioneros del diseño y fabricación del hormigón de altas prestaciones empezaron a realizar sus aportaciones a este material. Por aquel entonces (1960), los ingenieros se conformaban con realizar construcciones con hormigones de no mas de 15-17 Mpa por desconocimiento de las cualidades del material y por seguridad.

De esta forma, el concepto que se tenía del hormigón era de que únicamente servía para ejecutar los cimientos de los futuros grandes rascacielos, recubrir perfiles de acero estructural con la finalidad de resguardarlos frente al fuego y en algunas casos, elementos estructurales horizontales.

No obstante, como en todos los campos a los que tiene acceso el ser humano, este tiende a innovar, y en este contexto y como escenario la ciudad de Chicago, se empezó a experimentar con un tipo de hormigón con el que posteriormente se logrará realizar grandes construcciones.

Cabe destacar que, en dicha época, los cementos utilizados para el diseño de hormigones se molían mas gruesos que los actuales y que sobre todo, los reductores de agua disponibles no tenían la tecnología suficiente, y su composición y pureza variaban mas de lo deseable como para rebajar excesivamente la relación agua/cemento; como efecto añadido, un uso excesivo de los reductores de agua a base de lignosulfonatos tendían a atrapar aire en la matriz cementante y retardar el fraguado.

Las cenizas volantes también jugaron un papel crucial de forma indirecta: Se utilizaban para la reducción del contenido de cemento en el hormigón sin saber que a largo plazo este componente aumenta la resistencia del material.

El método que siguieron los diseñadores y productores de hormigón para hacer crecer progresivamente la capacidad compresiva del hormigón de altas prestaciones fue lento pero seguro (High-Strength Concrete Chicago Style): Cuando un promotor encargaba la construcción de un edificio de hormigón, estas dos personas anteriormente mencionadas, proponían al promotor incluir dos columnas de hormigón 10-15 Mpa

mas resistente que el resto de la estructura. De esta forma experimentaban con hormigones mas resistentes cada vez; cuando tenían bien estudiado y asegurado un hormigón con una resistencia, lo usaban para una para una estructura completa y aprovechaban el mismo edificio para incluir dos columnas mas con otro hormigón 10-15 Mpa mas resistente.

De esta forma se logró alcanzar la barrera tecnológica de los 60 Mpa en relativamente poco tiempo y que no pudieron franquear con las materias primas disponibles en ese momento (1970).

Con la finalidad de reducir la relación a/c, se aumentó la dosificación del reductor de agua (tan solo un poco mas de lo recomendado para hormigones de 25 Mpa) aunque no podía ser muy alta por el problema del atrapamiento de aire en la matriz y el retardo en el fraguado.

Este último problema era mas grave de lo que parece: A un contratista le interesa un hormigón que tenga un rápido endurecimiento (después de la puesta en obra) y por lo tanto, que se pueda esperar unas altas resistencias a corto plazo, ¿Qué mas le da a él, al fin y al cabo, si el hormigón es capaz de desarrollar 25 o 30 Mpa mas si con uno de mas baja resistencia a 28 días puede quitarle antes la cimbra y continuar mas rápido el proceso constructivo?

Con la llegada de los superplastificantes en el 1970 y su inclusión en hormigones casi de forma simultánea en Alemania y Japón (Meyer 1981, Hattori 1981) se pudo bajar la relación a/c de forma considerable a 0.30 con una consistencia de 200 mm, cuando antes de la salida de este nuevo producto solo se consiguieron relaciones a/c de 0.40 a 0.35 y una consistencia de 75 a 100 mm. Pero conforme fue avanzando la tecnología de este aditivo, esta fue bajando a 0.27, luego a 0.23, 0.20 y 0.17, teniendo esta última una consistencia de 230 mm pero con baja capacidad compresiva (125 Mpa), seguramente debido a la falta de hidratación del cemento.

Los superplastificantes, a la hora de la ejecución material de construcciones, y al fin y al cabo, en la utilización práctica del hormigón, se utilizaban para mejorar la colocación de este en en obra, ya que se seguían fabricando en central con lignosulfonatos (era mas barato y mantenían la consistencia inicial durante mas tiempo, a diferencia de los superplastificantes de primera generación).

Un poco mas adelante en el tiempo se introdujo el humo de sílice. Fue en Escandinavia a principio del 1970 como material ligante suplementario para el hormigón, pero hasta 1983 no se comenzó a utilizar en Estados Unidos.

Todo comenzó porque durante mucho tiempo, los productores de silicio y ferrosilicio habían permitido que el subproducto de su industria (humo de sílice) se vertiese a la atmósfera, pero fue cuando su gobierno les obligó, por obvias medidas medioambientales, dejar de verterlo e instalar costosos sistemas de recogida de este desecho.

Cinco años mas tarde, en los países nórdicos europeos se comenzó a utilizar el humo de sílice en el hormigón convencional obteniendo muy buenos resultados, y con los grandes descubrimientos de Bache (consiguió bajar a una relación de 0.16 utilizando humo de sílice y bauxita calcinada y obtener 280 Mpa con métodos especiales de curado) se extendió su uso a mas países y tipos de hormigones<sup>13</sup>.

Hoy en día se consiguen hormigones de resistencias muy superiores utilizando materiales y métodos de curación mas avanzados.

Tras pasada la barrera de los 150 Mpa se abre una puerta a hormigones de ultra alta resistencia que consiguen alcanzar mas de 800 Mpa a compresión con una consistencia aceptable. La elección de los materiales, la inclusión de fibras, y el uso de altas dosis de superplastificante y humo de sílice, así como métodos de curado y compactado especiales, son vitales para conseguir este tipo de hormigones que consiguen doblar la resistencia a compresión del acero estructural.

## 2.1 Nanotubos de carbono

### 2.1.1 Introducción

Para hacer referencia a los nanotubos de carbono es necesario centrarse en sus orígenes, inicios y a las primeras experiencias científicas que se tuvieron.

En 1985, un conjunto de sucesos dentro de una investigación científica, dieron lugar a un inesperado resultado. Este, al contemplarlo al microscopio produjo una sorpresa sobre los investigadores que a dicho proyecto se dedicaban: Era sin duda una nueva forma molecular confeccionada únicamente con carbono. Un elemento que por aquel entonces, los científicos pensaban que ya no se podía aprender mas sobre él.

Esta nueva forma molecular fue bautizada como *buckyballs* (fullereno C<sub>60</sub>), la primera descubierta de la familia de los fullerenos, formas moleculares del carbono muy estables, por detrás del diamante y el grafito.

Es llamado de esta forma por el nombre del famoso arquitecto *Buckminster Fuller*, que introdujo la semiesfera geodésica (misma morfología que las *buckyballs*) en la arquitectura para la materialización de cúpulas.<sup>1,4</sup>

Las *buckyballs* eran 60 átomos de carbono colocados en cada vértice de una supuesta pelota de fútbol (fig. 1). En la imagen aparece representada una isosuperficie que emula la densidad electrónica de la molécula.

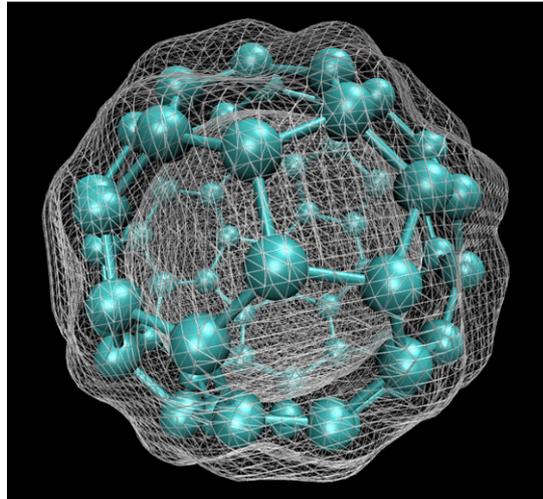
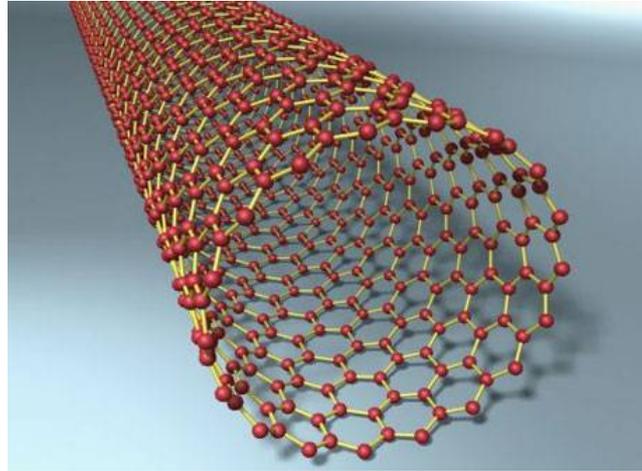


Figura 1. Modelización de una *Buckyball*<sup>1</sup>

Como las *buckyballs*, hay muchos tipos de fullerenos ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$ ...) con diferente morfología molecular y densidad electrónica. En lo que a este proyecto se refiere nos centraremos en un tipo de fullereno en concreto.

Los nanotubos de carbono (CNT) son un tipo de fullereno muy especial, ya que forma una estructura cilíndrica con el aspecto de un tubo de un diámetro nanométrico de átomos de carbono ubicados de tal forma que estructuran una malla hexagonal enrollada (Fig. 2). Esta morfología es muy interesante a la hora de utilizarlo en una matriz de hormigón, ya que adopta la función de fibra (y son archiconocidos los beneficios que aportan las fibras metálicas, poliméricas, de madera, etc al hormigón) aportándole al material anfitrión nuevas características interesantes y que posteriormente se evaluarán.

Figura 2. Nanotubo de carbono de una capa<sup>II</sup>

Los nanotubos de carbono consisten en láminas de grafito enrolladas en una forma cilíndrica. La longitud de los CNT es del orden de las micras, mientras de que su diámetro es del orden de nanómetros. Gracias a sus extraordinarias propiedades, los CNT son considerados como unos adecuados candidatos para diversas aplicaciones en nanotecnología, tales como aditivos para diferentes sustratos (ya sean poliméricos, cerámicos, metálicos, o la que nos ocupa matrices cementantes). Sin embargo, la falta de solubilidad y la dificultad de manipulación y dispersión en muchos disolventes, ha creado grandes limitaciones en el uso de estos CNT. De hecho, los CNT como tal, son insolubles en todos los disolventes orgánicos y en las disoluciones acuosas. Pueden dispersarse en algunos disolventes mediante sonicación (agitación por ultrasonidos), pero vuelven a precipitar al interrumpir el proceso. Por otro lado, se sabe que estos CNT pueden reaccionar con diferentes clases de compuestos; y lo más importante, estos CNT pueden sufrir reacciones químicas que los hacen solubles en diversos disolventes, pudiéndose así integrarse en sistemas inorgánicos, orgánicos e incluso biológicos.

## 2.1.2 Métodos de modificación<sup>2,12</sup>

Los principales métodos para la modificación de estas estructuras, se pueden agrupar en tres categorías:

Ataque covalente de grupos químicos a través de reacciones con el esqueleto  $\pi$  conjugado de los CNT.

Adsorción no-covalente de varias moléculas funcionales. O mediante el llenado de su cavidad interior vacía.

### 2.1.2.1 Ataque covalente:

#### Halogenación de los CNT

Los NTC pueden ser fluorados con fluor elemental ( $F_2$ ) en un rango de temperaturas entre 25 y 600 °C. Estos nanotubos fluorados, se han caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, del inglés, transmission electron microscopy), Microscopía de Efecto Tunel (STM, del inglés, scanning tunneling microscopy), Espectroscopia electrónica de pérdidas de energía (EELS, del inglés, electron energy loss spectroscopy) y espectroscopia Foto-electrónica (XPS, del inglés, X-ray photoemission spectroscopy).

Los mejores resultados para la funcionalización del material se han obtenido a temperaturas entre 150 y 400 °C. Estos nanotubos fluorados tienen una solubilidad moderada ( $\cong 1$  mg/mL) en disolventes alcohólicos.

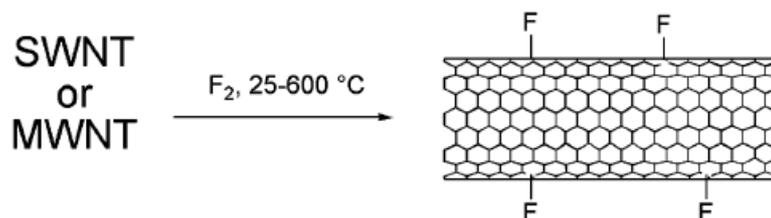


Figura 3. Fluoración de CNT a una temperatura de 25-600 °C

Esta reacción de fluoración es muy útil, ya que estos nanotubos fluorados pueden sufrir sustituciones posteriores con grupos alquilo, diaminas o dialcoholes. Por ejemplo, gracias a la presencia de aminas terminales, los CNT aminoalquilados, pueden disolverse en ácidos diluidos y en agua.

Las reacciones de cloración o bromación de los CNT pueden realizarse mediante métodos de oxidación electroquímica de las sales inorgánicas adecuadas.

#### Hydrogenación.

La hidrogenación de los CNT se puede realizar con Li metal y etanol utilizando como disolvente amoniaco líquido (comúnmente conocida como la reducción de Birch), obteniéndose una estequiometría  $C_{11}H$ . El material así hidrogenado es estable hasta temperaturas en torno a 400 °C.

#### Cicloadiciones

Se han conseguido realizar cicloadiciones [2+1] de carbenos sobre nanotubos de carbono, usando mezclas cloroformo/hidróxido sódico o reactivos mercurícos.

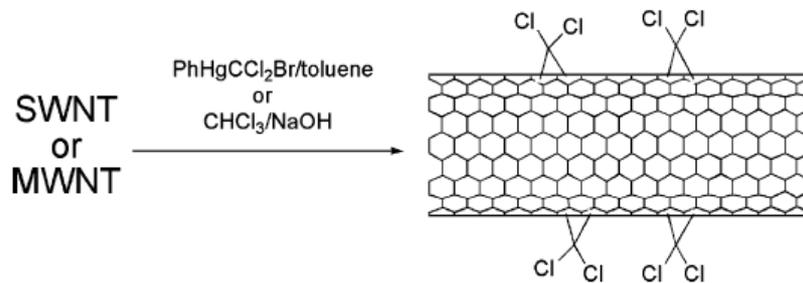


Figura 4. Cicloadiciones sobre CNT

Otras reacciones de cicloadición [2+1] se han realizado mediante la funcionalización térmica de los CNT con nitrenos (a través de la descomposición térmica de una azida). Este CNT derivatizado es soluble en dimetilsulfóxido o en 1,2-diclorobenceno.

De un modo similar, se ha conseguido funcionalizar CNT con azidas ( $R-N_3$ ) gracias a reacciones inducidas fotoquímicamente.

En principio, cualquier unidad puede ser anclada a la pared tubular de los CNT, obteniéndose una amplia variedad de CNT funcionalizados.

Adiciones radicalarias

Los radicales carbono (R·) también tienen una gran probabilidad de anclarse a los CNT, por ejemplo a través de sales de diazonio, mediante reducciones electroquímicas en medio orgánico (o en medio acuoso con sales de diazonio solubles en agua).

La reacción de peróxidos de acilo de ácidos succínico o glutámico, resulta en la adición de radicales carboxialquil a las paredes del CNT.

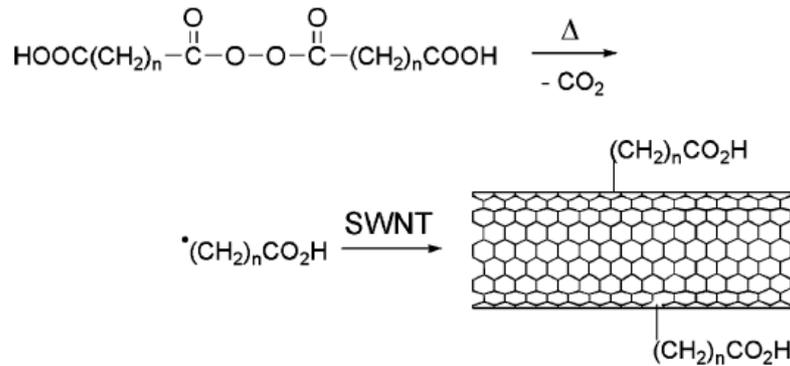


Figura 5. Reacción de peróxidos de acilo en CNT

Adiciones electrofílicas.

Se han realizado adiciones electrofílicas de cloroformo a CNT en presencia de un ácido de Lewis, seguido de una hidrólisis alcalina. La posterior esterificación de los hidróxidos terminales conduce aun aumento de la solubilidad del CNT.

Adición de compuestos inorgánicos.

Los NTC también son capaces de reaccionar con diferentes compuesto inorgánicos, como porejemplo, Tetróxido de Osmio (uno de los oxidantes más potentes para

alquenos) para generar CNTs-alcohólicos, CNT-OH; con *trans*-IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para formar complejos metálicos. También se ha conseguido interconectar NTC entre sí gracias a un complejo metálico inorgánico de rutenio bipyridina.

#### Ozonolisis.

Los NTC pueden tratarse con ozono a baja o temperatura ambiente generando CNT-ozonidos. El tratamiento químico posterior con peróxido de hidrógeno o borohidruro sódico genera una alta proporción de grupos ácido carboxílico/éster, cetona/aldehído y grupos alcohol en la superficie del CNT.

#### Funcionalización mecanoquímica.

La molienda (ball-milling) de los CNT en atmósfera reactiva ha producido CNT cortos conteniendo diferentes grupos funcionales químicos como aminas, amidas, tioles y mercaptanos. El material sólido obtenido después del tratamiento con diferentes gases produce alto rendimiento.

Con una estrategia similar CNT se han hecho reaccionar con hidróxido potásico mediante una técnica de molienda en fase sólida. De este modo, la superficie del CNT se cubre con grupos hidroxilo aumentando su solubilidad en agua ( $\approx 3$  mg/mL).

#### Activación por plasma.

Una técnica alternativa para la modificación superficial de CNT consiste en la activación mediante descarga de plasma (por ejemplo plasma de aldehído).

#### Adición nucleofílica.

La modificación covalente de CNT con grupos alquilo o carboxílico se puede realizar mediante el tratamiento inicial con *sec*-BuLi y posterior adición de CO<sub>2</sub>. El CNT resultante puede dispersarse en agua con una concentración de 05, mg/mL.

#### Anclaje (grafting) de polímeros.

La reacción covalente de CNT con polímeros es muy importante, ya que los polímeros de cadena larga ayudan a disolver los CNT en un amplio rango de disolventes, incluso con un bajo grado de funcionalización. Existen dos metodologías para el anclaje

covalente de sustancias poliméricas a la superficie de los CNT, que se definen como “grafting to” y “grafting from”. El primero se basa en la síntesis del polímero con un peso molecular específico y su posterior anclaje al CNT a través del grupo funcional adecuado. El segundo método “grafting from” se basa en la inmovilización covalente del precursor polimérico en la superficie del CNT y la posterior propagación de la polimerización en presencia de las especies monoméricas.

### 2.1.2.2 Interacciones no covalente:

Otro de los métodos utilizados para conseguir la dispersión de los CNT es la interacción no-covalente de la superficie del CNT con varias especies de polímeros, compuestos aromáticos polinucleares, surfactantes e incluso biomoléculas.

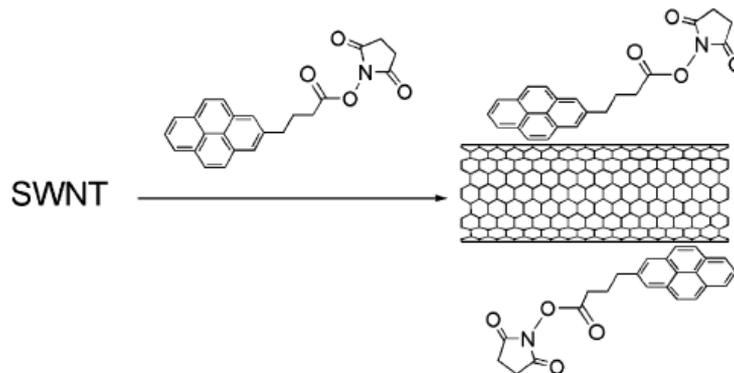


Figura 6. Interacción no covalente con CNT

La funcionalización no-covalente es particularmente atractiva ya que ofrece la posibilidad de incorporar sustancias químicas sin que se vean afectadas las propiedades electrónicas del CNT. La interacción no-covalente está basada en interacciones mediante fuerzas de Van der Waals o apilamiento (stacking)  $\pi$ - $\pi$  controlado por procesos termodinámicos.

### 2.2.3 Llenado de la cavidad interior

El proceso de llenado de la cavidad interior del CNT con diferentes elementos se ha estudiado con el fin de producir nanohilos o para el almacenamiento eficiente de combustibles líquidos. Se pueden comentar los siguientes ejemplos de llenado de los CNT:

- Encapsulación de derivados de fullereno y especies inorgánicas.
- Encapsulación de biomoléculas.
- Encapsulación de líquidos.

### 1.2.3 Propiedades

Actualmente, los nanotubos de carbono son objeto de investigación para ser aplicado a una infinidad de campos y poseen unas propiedades muy interesantes a parte de la muy conocida alta resistencia mecánica.

Principalmente podemos distinguir dos tipos de nanotubos de carbono en función del número de capas que este posea:

Nanotubos de carbono de una sola capa (**SWNT**)

Nanotubos de carbono de varias capas (**MWNT**) (fig. 7)

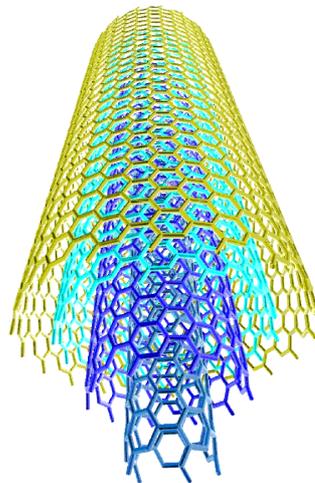


Figura 7. Nanotubo de varias capas<sup>III</sup>

Cada vez se deja mas claro en los distintos experimentos que se realizan que los CNT son las fibras mas resistentes que existen para el uso y aplicación a diversos materiales.

A pesar de esto, hay muchos problemas pendientes de resolver antes de nada, ya que los CNT de forma individual presentan una resistencia y propiedades en general fuera del alcance de cualquier otro tipo de material, y ese potencial es el que se espera ver reflejado en los materiales compuestos por estas fibras, y que hoy por hoy no es una realidad.

Por este motivo es muy importante optimizar sus propiedades creando una una matriz de altas prestaciones que sea capaz de unir el conjunto de fibras y hacerlas trabajar correctamente.

### **1.2.3.1 Comportamiento elástico**

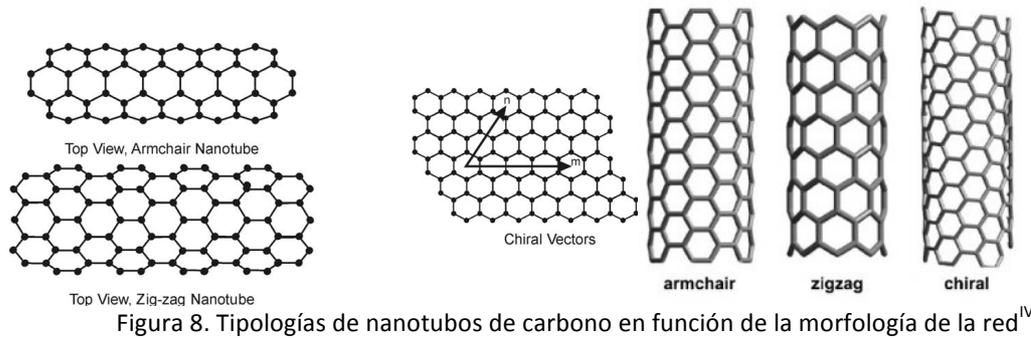
El módulo de Young de los SWNTs está cerca de 1Tpa, y el máximo esfuerzo axil que puede soportar está entorno a los 30 Gpa, aunque algunos autores defienden que puede estar cerca de los 60 Gpa.<sup>11</sup>

Los resultados de de varios estudios a lo largo de los años han mostrado una gran variación en estos valores.

En 1996, los investigadores del NEC de la universidad de Princeton e Illinois establecieron que el módulo de Young era de 1.8 Tpa<sup>5</sup>. Este valor fue medido primero, aislando un tubo y tomando una fotografía al microscopio de una de sus puntas. Después, el módulo fue calculado en función de la cantidad de desenfoque producida en la fotografía.

En 1997 G. Gao, T. Cagin, and W. Goddard III<sup>6</sup> presentaron una ponencia en el *Fifth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology* donde aportaron tres variaciones en el módulo de Young donde 5 decimales dependían directamente del vector quiral.

Al final, concluyeron que que un *armchair tube* tiene un módulo de 640.30 GPa, un *zigzag tube* tiene un módulo de 648.43 Gpa y que un *chiral tube* tiene un módulo de 673.94 Gpa. (fig 8)



En 1998, Treacy<sup>7</sup> et. al. Dijeron que el módulo elástico de los CNT era de 1.25 Tpa utilizando el mismo método experimental que años atrás, usando un Microscopio de Fuerza Atómica forzaron a un nanotubo aislado a salir de su posición de equilibrio y registraron la fuerza que ejercía el nanotubo en la punta. En 1999 E. Hernández and Angel Rubio demostraron mediante cálculos vinculantes que el módulo de Young dependía directamente del tamaño del nanotubo y la quiralidad del SWNT, abarcando un rango de 1.22 Tpa para los mas pequeños, hasta 1.26 para los mas largos. De todas formas, mediante los cálculos principales se extrajo el valor de 1.09 Tpa como módulo elástico pora un nanotubo genérico<sup>8</sup>.

La evidencia previa podría llevar a asumir que el diámetro y la forma del nanotubo fue el factor determinante de su módulo elástico. Sin embargo, cuando trabajaba con diferentes MWNTs, Forró et. al. notó que sus mediciones del módulo de los MWNTs en 1999 (utilizando AFM) no dependía de forma importante en el diámetro, como había sido sugerido recientemente. En vez de eso, argumentaron que el módulo de los MWNTs correlaciona la cantidad de desorden en las paredes de los nanotubos. Sin embargo su evidencia mostraba que el valor para los SWNTs, depende del diámetro; un tubo individual tiene un módulo de alrededor de 1 TPa mientras los manojos (o cuerdas) de 15 a 20 nm de diámetro tienen un módulo de alrededor de 100 GPa<sup>9</sup>. Se ha sugerido que la controversia acerca del valor del módulo se debe a la interpretación

del autor del grosor de las paredes del nanotubo. Si el tubo se considera como un cilindro sólido, entonces tendrá un menor módulo de Young. Si se considera que el tubo es hueco, el módulo se eleva, y entre más delgadas sean las paredes del nanotubo, crecerá el valor del módulo.

## 2.4 Métodos de producción<sup>3,4</sup>

### 2.4.1 Método del sustrato

La síntesis de nanotubos de carbono por esta técnica es esencialmente un proceso de dos etapas, en una primera etapa se preparan los catalizadores y en una segunda etapa se crecen los nanotubos. Los catalizadores son preparados generalmente dispersando nanopartículas de un metal de transición sobre un sustrato. Dado que el elemento activo es el metal en estado elemental, es necesario un tratamiento de reducción con hidrógeno para inducir la nucleación de partículas catalíticas en el sustrato. En la siguiente etapa (el catalizador ha de estar ya en todo momento en atmósfera controlada libre de aire), se introduce en el sistema la fuente de carbono para producir el crecimiento de los nanotubos. Las temperaturas utilizadas para la síntesis de nanotubos por CVD se hallan generalmente comprendidas entre 650 y 900°C. Suele emplearse un reactor tubular, introducido en un horno eléctrico, para llevar a cabo ambas etapas, pasando de una a otra mediante los flujos de gases y las temperaturas. Durante la etapa de crecimiento de nanotubos, suele seguir utilizándose hidrógeno como gas portador ya que este inhibe la formación de carbono amorfo.

Cuando se desea producir VGCF engordadas, suele realizarse una tercera etapa de engrosamiento, donde se disminuye la relación de hidrógeno y se incrementa la temperatura para favorecer el craqueo.

El método del sustrato es versátil y permite obtener los distintos tipos de filamentos con alta selectividad. Sin embargo, las cantidades a producir son muy pequeñas, al ser un proceso discontinuo que requiere de unos tiempos de residencia elevadísimos, por lo que los costes son astronómicos.

### 2.4.2 Ablación Láser

La "ablación láser" es un proceso que consiste en vaporizar un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor.

Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70% en peso y produce nanotubos monocapa, con un diámetro que puede controlarse variando la temperatura en el interior del reactor. (figura 9)

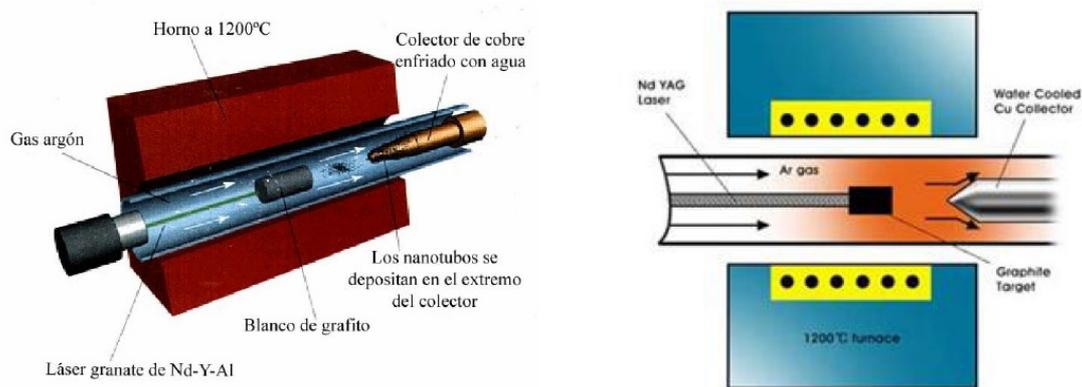


Figura 9. Esquemas del método de producción de ablación láser.<sup>v</sup>

### 2.4.3 Descarga de arco

Desde 1991, la presencia de nanotubos se ha podido observar en el hollín producido al provocar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito. La corriente típica para producir dicho arco era de unos 100 amperes, y paradójicamente lo que se pretendía era producir fullerenos. La primera vez que se produjeron nanotubos de carbono, de forma masiva, fue usando un método similar al anterior, por dos investigadores del Laboratorio de Investigación Básica de la compañía NEC.

En dicho proceso se observó que el carbono contenido en el electrodo negativo sublimaba debido a las altísimas temperaturas producidas por la descarga que provocaban el arco voltaico. Esta técnica es el método más importante usado en la

síntesis de nanotubos, puesto que fue la primera en la que la producción de esta forma alotrópica era apreciable.

La descarga de arco es un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor muy intensos. Se produce entre dos electrodos enfrentados dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión. Por los electrodos de grafito, se hace pasar una corriente intensa, (cientos de amperes) la cual hace sublimar los átomos de carbono de la superficie de los electrodos, formando un plasma alrededor de estos. En un arco abierto al aire y a presión normal, (una atmósfera) el electrodo positivo alcanza una temperatura de unos 3.000 °C.

El rendimiento típico usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto nanotubos monocapa, como multicapa de una longitud típica de unas 50 micras.

Se puede combinar con el método de purificación por oxidación, desarrollado por Ebbesen en 1994, que consiste en el calentamiento de la fullerita extraída después de la descarga a 1000 K, en una atmósfera de oxígeno durante 30 minutos. Este procedimiento permite evaporar las diferentes clases de fullerenos y dejar los nanotubos aislados. También se emplea para evaporar las paredes más externas de los nanotubos de tipo multicapa, y también para abrir los extremos de los mismos. (Fig.10)

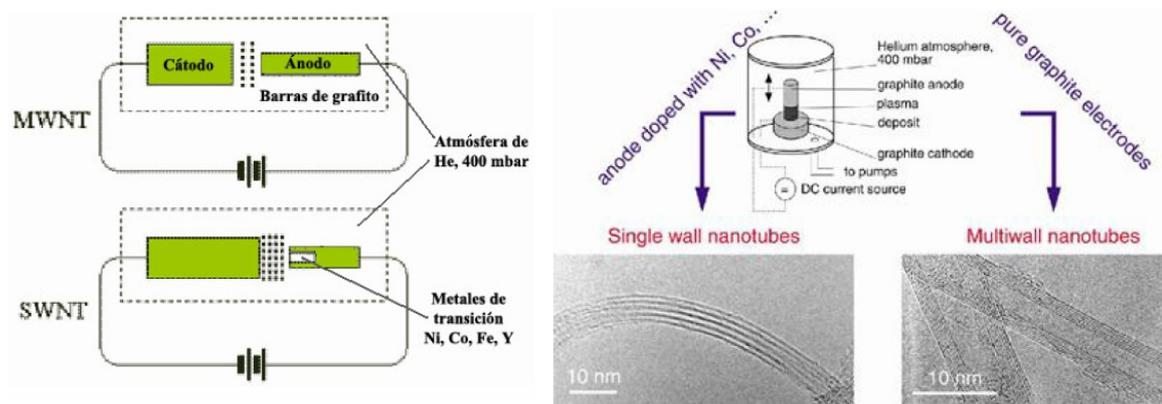


Figura. Método de descarga por arco eléctrico

#### 2.4.4 CVD

La deposición catalítica en fase de vapor, o Catalytic Vapor Phase, (a partir de ahora, CVD) fue descrita por primera vez en 1959, pero no fue hasta 1993 cuando los nanotubos se pudieron sintetizar mediante este proceso. En 2007, un grupo de investigadores de la Universidad de Cincinnati, desarrollaron un proceso de crecimiento que permitía obtener matrices de nanotubos de carbono alineados, de una longitud media de unos 18 mm.

En la CDV, normalmente se prepara un sustrato con una capa de metal, como el níquel, cobalto, oro o una combinación de estos. Las nanopartículas de metal se pueden producir también, por otros medios incluidos la reducción de óxidos o soluciones de óxidos sólidos. Los diámetros de los nanotubos que van a formarse por crecimiento controlado, están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones (o mascararas de metal), o por la adición de agua fuerte sobre la capa de metal. El sustrato se calienta aproximadamente a unos 700 °C.

Para iniciar el crecimiento de nanotubos, se mezclan dos gases en el reactor. Un gas de proceso tal como amoniaco, nitrógeno, hidrógeno y otro gas que se usa como fuente de carbono; así como acetileno, etileno, etanol, metano, etc. Los nanotubos crecen en el lado del catalizador de metal. El gas que contiene carbono se rompe sobre la superficie de las partículas catalíticas, y el carbono es transportado a los límites de la partícula, donde se forman los nanotubos. Este mecanismo está todavía en fase de estudio y discusión. Las partículas catalíticas pueden permanecer sobre las puntas de crecimiento de los nanotubos durante el proceso de crecimiento, o continuar sobre la base del nanotubo, dependiendo de la adhesión entre las partículas catalíticas y el sustrato.

CDV es un método muy frecuente para la producción comercial de nanotubos de carbono. Para este propósito las nanopartículas de metal, se mezclarán cuidadosamente con un soporte catalizador por e.g. ( MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.); para incrementar el área de superficie específica, en aras de una mayor producción de la reacción catalítica de feedstock con las partículas de metal. Otra cuestión de la ruta de síntesis es la eliminación del soporte catalítico mediante un tratamiento ácido, lo que algunas veces podría llevar a la destrucción de la estructura original de los nanotubos. Algunos soportes catalíticos alternativos que son solubles en agua, han demostrado ser más efectivos para el crecimiento de nanotubos.

Si se genera un plasma, aplicando un intenso campo eléctrico durante el proceso de crecimiento (deposición del vapor químico aumentada por plasma); entonces el crecimiento del nanotubo seguirá la dirección del campo eléctrico.

Ajustando adecuadamente la geometría del reactor, es posible sintetizar nanotubos verticalmente alineados, e.g., perpendiculares al sustrato, una morfología que ha sido del interés de los investigadores interesados en la emisión de electrones por parte de nanotubos.

De manera usual, sin la presencia del plasma, los tubos resultantes están orientados aleatoriamente. El resultado es parecido a un "bowl de spaghetti" de carbono. Bajo ciertas condiciones de reacción, incluso en ausencia de campos eléctricos o plasmas, los nanotubos crecerán espaciados estrechamente y mantendrán una dirección de crecimiento vertical. El resultado es una densa matriz de tubos reensamblados a modo de alfombra o bosque.

De los métodos desarrollados para la síntesis de nanotubos, la técnica CVD se muestra la más prometedora para la escala industrial en términos de relación precio/unidad. Hay ventajas adicionales para la síntesis de nanotubos por CVD. De los diferentes métodos de obtención de nanotubos, CVD es la única técnica capaz de lograr un crecimiento directamente sobre un sustrato determinado. Sin embargo, en las demás técnicas, los nanotubos deben ser recopilados posteriormente. Los lugares de crecimiento son controlables por deposición cuidadosa de un catalizador. Además no hay otros métodos de crecimiento, por ahora, que se hayan desarrollado para producir nanotubos alineados verticalmente.

En el año 2007, un grupo de la Universidad de Meijo, desarrolló una técnica CVD para el crecimiento de nanotubos de carbono a partir del alcanfor. Otro grupo de investigadores de la Universidad de Rice, se ha concentrado en diseñar métodos para la producción de cantidades apreciables de nanotubos de gran longitud y pureza de una conformación particular. La forma de acometer el problema, se basa en hacer crecer fibras largas a partir de las semillas que provienen de un único nanotubo cortado. En los análisis de las muestras se comprobó que todas las fibras obtenidas resultaron ser del mismo diámetro y tipo del nanotubo original. Más adelante se espera una mejora en la producción y longitud de los nanotubos, para que puedan usarse en aplicaciones industriales. (Fig. 11)

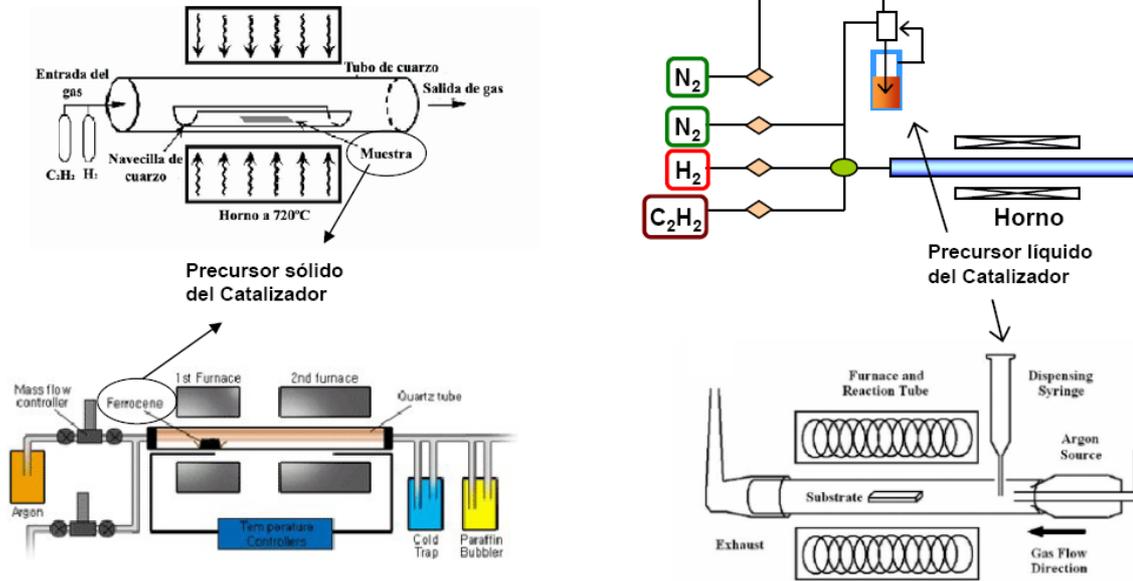


Figura 11. Método del CVD para sintetizar nanotubos de carbono<sup>VI</sup>

### 1.3 Introducción pastas con nanotubos de carbono.

La inclusión de fibras en los hormigones de alta resistencia es un aspecto a tener en cuenta para obtener resultados favorables en cuanto a la resistencia a compresión y flexión se refiere.

Estas fibras, a menudo suelen ser de materiales como acero, polipropileno o vidrio. Sin embargo, esta adición de fibras esta vez será de un material muchísimo más resistente y con más prestaciones que los anteriormente citados y que en este proyecto se valorará.

Después de las comparaciones hechas entre controles de mortero de alta resistencia con y sin CNT's, se llega a la conclusión de que usar adición de CNT's no aumenta, en ningún sentido sus propiedades mecánicas.

Sin embargo, según varios autores, se afirma que en pastas de cemento si que se ve aumentada su resistencia a compresión (Fig. 12)<sup>[28]</sup>

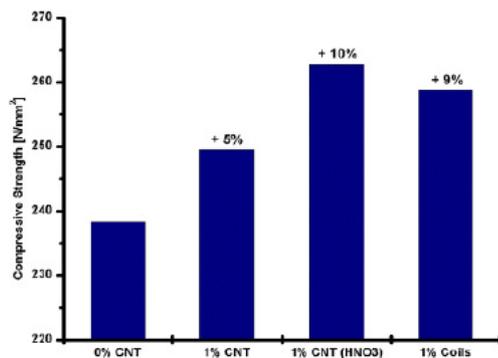


Figure 2: Compressive Strength after 7 d

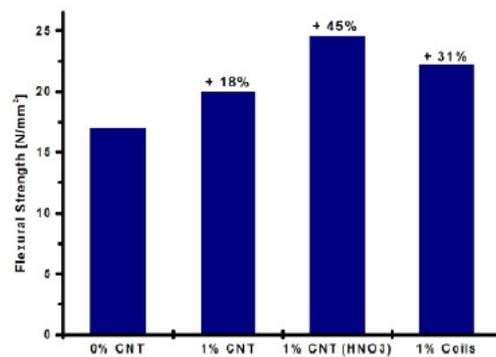


Figure 3: Flexural Strength after 7 d

Figura 12: Resistencia a compresión y a flexión de pastas de cemento con diferente % de nanotubos de carbono

Sin embargo, otros estudios afirman que este tipo de adición no aporta ninguna mejora a otras propiedades como la dureza y el módulo de young<sup>[29]</sup>

Algo también destacable es el tamaño de grano de las partículas: Según algunos autores, para el proceso experimental, se utiliza CEM I 52,5 R<sup>[28]</sup> porque es el que más finamente está molido, y por lo tanto, crea una matriz cementata mucho más compacta y apta para la escala dimensional en la que se encuentran los nanotubos

#### **1.4 Punto de partida del proyecto**

Tras prestar atención a lo anteriormente descrito se podría hacer una composición de lugar, donde se resumiesen los conceptos con los cuales partimos para realizar todo el proceso experimental, ya que resulta de gran ayuda contar con aportaciones de un gran colectivo científico donde basar este proyecto y establecer un punto de inicio para este.

Por lo tanto, se comenta que efectivamente los nanotubos de carbono tienen unas propiedades realmente interesantes, como por ejemplo, su altas prestaciones mecánicas: resistencia a tracción y módulo de young.

También se ha constatado que conjunto con una matriz cementante podrían comportarse de una manera adecuada, actuando como elemento de atado desde la microfisura de la pasta de cemento. Además, como con anterioridad se comentaba, el tamaño máximo de partícula del material es verdaderamente importante, ya que los nanotubos tienen una escala muy pequeña y debe, ser capaces de interactuar con las partículas que componen la matriz cementante.

## **2. OBJETIVOS DE ESTE PROYECTO**

## 2. Objetivos de este proyecto

- Experimentar con la adición de nanotubos en pastas, morteros y hormigones de cemento Portland.
- Anotar los cambios en las propiedades del material en estado fresco respecto a un control
- Anotar los cambios en las propiedades del material en estado endurecido respecto a un control
- Comprobar las diferencias que ocasiona la adición de nanotubos de carbono en materiales cementantes con distinto escalado de partículas
- Realizar demostrables a escala industrial para comprobar si realmente es efectiva la adición de nanotubos de carbono a materiales cementantes.
- Deducir conclusiones a partir de todos los ensayos y determinaciones realizados.

## **CAPÍTULO 3. MÉTODO EXPERIMENTAL**

### 3. Método experimental

#### 3.1 Caracterización de materiales:

La caracterización de los materiales se ha efectuado conforme a la siguiente normativa UNE:

- UNE EN 83133:1990 Áridos para hormigones. Determinación de las densidades, coeficiente de absorción y contenido de agua del árido fino.
- UNE EN 83134:1990. Áridos para hormigones. Determinación de las densidades, porosidad, coeficiente de absorción y contenido en agua del árido grueso.
- UNE EN 480-8:1998 Aditivos para hormigones morteros y pastas. Determinación del estrato seco convencional.

#### 3.2 Diseño de hormigón

El hormigón se ha diseñado tomando como base las pruebas hechas con morteros equivalentes.

De estos morteros, se han evaluado su capacidad de resistencia a compresión a 1, 2, 7 y 28 días según norma UNE correspondiente, y su trabajabilidad, proceso explicado en la norma UNE pertinente.

- UNE EN 83-821. Ensayos morteros. Rotura a flexión y compresión
- UNE-EN-1015-3. Ensayos morteros. Determinación de la consistencia en mesa de sacudidas
- Amasado de los morteros equivalentes (tabla 2):

Tabla 2. Procedimiento de amasado morteros equivalentes

Nº	Tiempo	Acción
1	15''	Adición de toda el agua + 2/3 Aditivo. Mezclar bien (L)
2	30''	Adición mezcla cementante (L)
3	30''	Adición arena (L)
4	60''	Amasado (R)
5	30''	Reposo
6	60''	Adición 1/3 aditivo restante + Amasado (L)
7	60''	Amasado (R)

### 3.3 Amasado y vibrado del hormigón

El HRC fue ensayado a compresión en probetas cilíndricas pequeñas (150x100 mm) para evitar problemas en el ensayo con la prensa debido a su limitada capacidad compresiva.

Para realizar dicho ensayo según norma une, la cara irregular se pulió debidamente quedando totalmente paralela a la cara inferior y perfectamente lisa.

El método de amasado para el HRC fue el indicado en la tabla 3

Tabla 3. Procedimiento de amasado para elaboración del hormigón

Nº	Tiempo	Acción
1	15''	Adición de toda el agua + 2/3 Aditivo. Mezclar bien
2	30''	Adición mezcla cementante
3	30''	Adición arena
4	60''	Amasado
5	30''	Reposo
6	60''	Adición 1/3 aditivo restante + Amasado
7	60''	Amasado
8	2'	Adición Gravas + Amasado

Después de prepararse nueve probetas cilíndricas de tamaño 100x150 mm se colocaron en una mesa de vibración previamente preparada para dicho tamaño siguiendo el procedimiento indicado en la tabla 4:

Tabla 4. Procedimiento de vibrado seguido para la elaboración de las probetas de hormigón

Nº	Acción
1	Colocación de las probetas en mesa de vibración
2	Llenado de las probetas hasta 1/3 con el hormigón
3	Vibrado del hormigón durante 15 segundos
4	Se repitió el paso 2 y 3 dos veces mas.



Se preparó una primera tanda de probetas (6) que se vibraron según el procedimiento descrito, y mas tarde, otra tanda de 3 probetas colocadas a tresbolillo. En esta tanda de probetas se colocaron otros 3 recipientes llenos con hormigón de la misma calidad ya fraguado, para compensar los pesos de la mesa e intentar que las 9 probetas tuviesen la misma calidad de vibrado.

Al día siguiente las probetas se desmoldaron y se sumergieron en agua saturada de cal, en cámara climatizada a 20 °C y humedad relativa de 99%.

### 3.4 PROPIEDADES DEL ESTADO FRESCO Y ENDURECIDO

- UNE 83304:1984 Ensayos De hormigón. Rotura a compresión
- Medición de las propiedades del estado fresco del hormigón con el reómetro 4C Rehometer: Esfuerzo cortante, trabajabilidad y viscosidad plástica (figura 1).



Figura 1. Torta y parámetros reológicos medidos con Rheometer 4C

Cuando ya se tuvo claro las dosificaciones base a emplear (escogidas por su resistencia y consistencia) se procedió a realizar una serie de ensayos mas exhaustivos para conocer todas las propiedades del hormigón base:

Para ello se ajustó el volumen de hormigón a 65 litros por amasada por un total de 4 amasadas y 2 amasadas por dosificación.

La cantidad de material en kilogramos empleado por amasada fué el indicado en la tabla:

Tabla. Peso de los materiales en Kg por amasada de 65 litros

CEM	H. sílice	CV	Agua	Arena	Grava	Aditivo	Aireante
33.2	2.7	3.3	10.3	65.8	50.1	1.3	0.1

### 3.5 DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS REALIZADOS

#### - Determinación de la consistencia en estado fresco

La consistencia del hormigón en estado fresco se determinará siguiendo las pautas establecidas en la norma UNE EN 12350-2 2009 “Ensayos en estado fresco, Parte 2: Ensayo de asentamiento”.

#### - Determinación de la resistencia a compresión

El ensayo de resistencia a compresión se determinará de acuerdo a las pautas establecidas en la norma UNE EN 12390-3 2009: “Ensayos de hormigón endurecido, Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas”.

La resistencia a compresión se determinará a las siguientes edades: 1, 2, 7, y 28 días. Las probetas empleadas serán probetas cilíndricas de 100x200 mm.

#### - Determinación de la resistencia a flexión

El ensayo de resistencia a flexión se determinará de acuerdo a las pautas establecidas en la norma UNE EN 12390-5 2009 “Ensayos de hormigón endurecido, Parte 5: Resistencia a flexión de probetas”.

La resistencia a flexión se determinará a la edad de 28 días. Las probetas empleadas serán probetas prismáticas de 70x70x280 mm.

- Determinación de la retracción (Autógena, Secado)

Se determinará la retracción del hormigón en probetas prismáticas de 70x70x280 mm. Se harán medidas a las siguientes edades: 1, 2, 3, 7, 14, 21 y 28 días. Para la medición de la retracción autógena las probetas estarán en todo momento recubiertas con un film para evitar la pérdida de agua por evaporación.

- Determinación de la resistencia a la tracción indirecta

El ensayo de resistencia a la tracción indirecta se determinará de acuerdo a las pautas establecidas en la norma UNE EN 12390-6 2009 “Ensayos de hormigón endurecido, Parte 6: Resistencia a tracción indirecta de probetas”.

La resistencia a la tracción indirecta se determinará a la edad de 28 días. Las probetas serán cilíndricas de dimensión 150x300 mm.

- Determinación del módulo de elasticidad (Módulo de Young)

El ensayo del módulo de elasticidad se determinará de acuerdo a las pautas establecidas en la norma UNE EN 83316 1996 “Ensayos de hormigón: Determinación del módulo de elasticidad en compresión”

El módulo de elasticidad se determinará a la edad de 28 días. Las probetas serán cilíndricas de dimensión 150x300 mm.

- Determinación de la permeabilidad al agua del hormigón

El ensayo de permeabilidad se determinará de acuerdo a las pautas establecidas en la norma UNE EN 12390-8 2009 “Ensayos de hormigón endurecido, Parte 8: Profundidad de penetración de agua bajo presión”

El ensayo se realizará a la edad de 28 días. Las probetas serán cilíndricas de dimensión 150x300 mm.

- Petrografía

Se hará un análisis petrográfico de la probeta. Para ello se cortará una sección de una probeta y se pulirá hasta obtener una lámina muy fina. Posteriormente la lámina será analizada mediante microscopía electrónica.

- Volumen total de hormigón

El volumen total de hormigón requerido para la realización de todos los ensayos será de 120 L.

## **CAPÍTULO 4. MATERIALES EMPLEADOS. CLASIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN. PROPIEDADES**

## 4. Materiales empleados. Clasificación y caracterización. Propiedades

### 4.1 Cemento

El cemento utilizado en las determinaciones fue el CEM I 52,5 R y CEM II 42,5 SR con la intención de comparar el efecto de dos tipos de cemento en el hormigón con nanotubos.

#### 4.1.1 Análisis químico

Para analizar el contenido químico del cemento se realizó a una pequeña muestra tomada de cada cemento

A continuación se expone una tabla con el contenido en % de los diferentes elementos que conforman cada cemento (tabla 1)

Tabla 1. Contenido en % de dos tipos de cementos

	<b>CEM II 42,5-SR</b>	<b>CEM I 52,5-R</b>
SiO <sub>2</sub> (%)	19.5	20,40
CaO (%)	63.7	63,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4.9	5,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3.08	3,36
SO <sub>3</sub> (%)	2.81	3,38
MgO (%)	1.2	1,19
K <sub>2</sub> O (%)	0.83	0,75
Na <sub>2</sub> O (%)	0.08	0,13
TiO <sub>2</sub> (%)	0.27	0,28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.06	0,06
SrO (%)	0.15	0,19
LOI* (%)	3.31	1,06
MnO (%)	0.08	0.1

\*Lost of Ignition (Pérdida al fuego)

### 4.1.2 Análisis granulométrico

Para conocer la granulometría de los cementos con los cuales vamos a trabajar necesitaremos realizar ensayos con tamices láser, que a pesar del tamaño de finura de las partículas de cemento (por debajo de las 60 micras) nos aporten unos resultados precisos.

Tabla 2. Análisis granulométrico cemento

Propiedades	CEM I
D(36.8)	0.9939
R <sup>2</sup>	17.36
<3 microns, %	71.29
32-3 microns, %	11.35
>32 microns, %	1.028

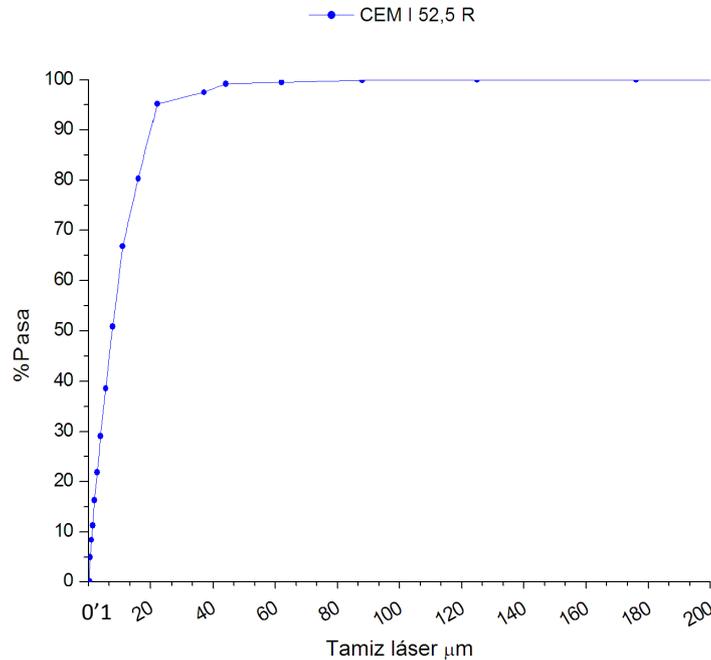


Figura 1. Granulometría de una muestra de CEM I 52,5 R

## 4.2 Humo de sílice

El humo de sílice es una adición mineral que se utiliza para aumentar la capacidad resistente de un hormigón. Su uso en hormigones es aconsejable por temas de sostenibilidad: Reduce el contenido de cemento y además se usa un residuo industrial altamente contaminante.

### 4.2.1 Análisis granulométrico

El humo de sílice se somete al mismo proceso de tamizado láser, obteniendo los siguientes resultados (Tabla 3).

Tabla 3. Análisis granulométrico humo de sílice

<b>Propiedades</b>	<b>Densificado</b>	<b>No Densificado</b>
<b>D(36.8)</b>	138.39	86.09
<b>R<sup>2</sup></b>	0.992	0.9913
<b>&lt;3 microns, %</b>	2.05	4.15
<b>32-3 microns, %</b>	18.29	28.40
<b>&gt;32 microns, %</b>	79.66	67.46

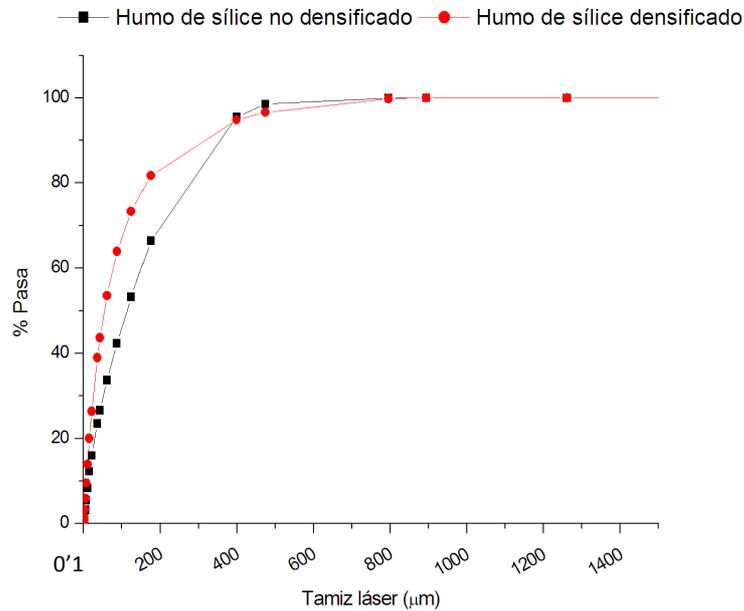


Figura 2. Granulometría de humo de sílice densificado y no densificado

#### 4.2.4 Actividad puzolánica en morteros

Para conocer de forma experimental el efecto del humo de sílice en morteros de cemento se preparó una batería de amasadas con diferentes tipos de humo de sílice y diferentes formas de introducirlo en el proceso de amasado. De esta forma, vemos en las tablas 4 y 5 su dosificación y sus resistencias a compresión a varias edades. Por último se muestra también su trabajabilidad

Este proceso experimental se realizó sobre morteros normalizados.

Los códigos denominamos como ND se refieren al tipo de humo de sílice No Densificado

Los códigos denominamos como D se refieren al tipo de humo de sílice Densificado

Los códigos denominamos como ND se refieren al tipo de humo de sílice No Disperso

Los códigos denominamos como D se refieren al tipo de humo de sílice Disperso

Tabla 4. Dosificaciones de morteros normalizados para con humo de sílice

	CONTROL	HSND-D	HSND-ND	HSD-D	HSD-ND
CEM (g)	405	364.5	364.5	364.5	364.5
Agua (g)	202.5	202.5	202.5	202.5	202.5
Arena (g)	1350.5	1350.5	1350.5	1350.5	1350.5
HS (g)	0	36.45	36.45	36.45	36.45
HS (%)	0	10	10	10	10

Tabla 5. Resultados experimentales de la actividad puzolánica del humo de sílice en morteros normalizados

Código	Rc 1 día (Mpa)	Rc 2 días (Mpa)	Rc 7 días (Mpa)	Rc 28 días (Mpa)	Tr (mm)
CONTROL	26.6±0.8	38.5±1.6	53.3±0.7	59.0±1.4	201.5
HSND-ND	27.5±2.4	38.5±0.4	50.6±3.5	62.6±1.1	147.10
HSD-ND	27.2±0.9	40.2±0.4	54.2±0.4	61.1±1.0	155.12
HSND-D	30.7±0.3	39.9±0.5	55.3±1.3	67.3±1.7	151
HSD-D	28.2±1.7	37.0±0.3	52.7±2.4	59.8±3.3	150

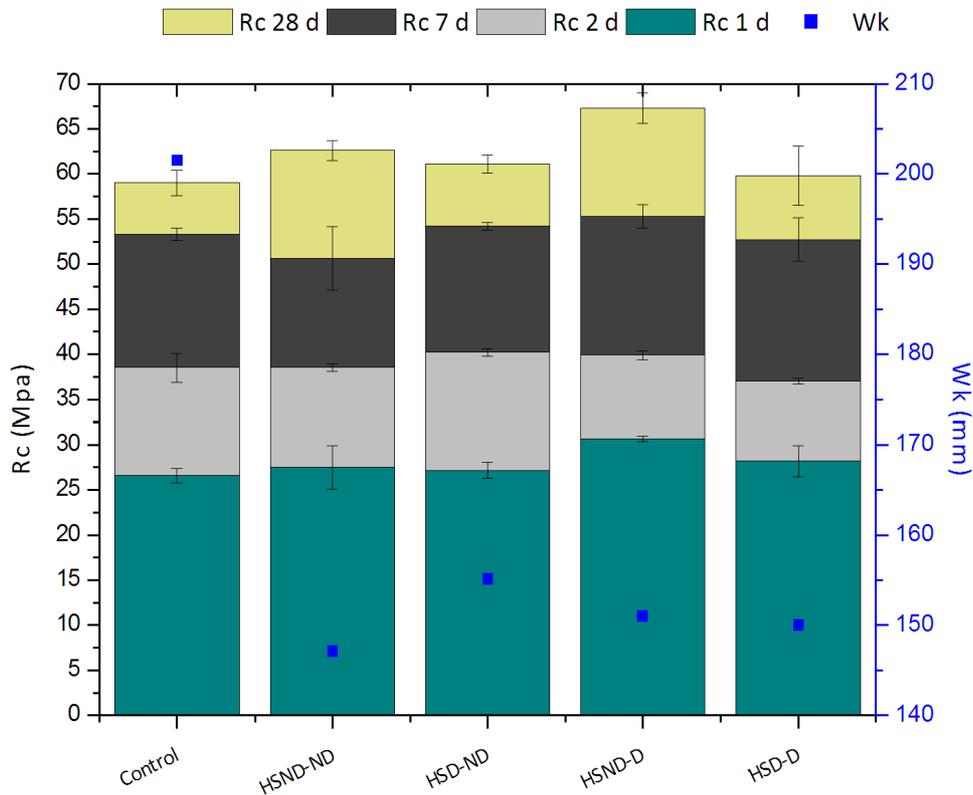


Figura 6. Resistencias a diversas edades y trabajabilidad

Por lo tanto, tras lo visto en las tablas y gráficas anteriores, vemos que la sustitución de cemento por humo de sílice es beneficioso para nuestro hormigón (mortero) ya que mejora sus prestaciones mecánicas y además, disminuye el contenido de cemento. Como se extrae también, los que mejores prestaciones mecánicas poseen son los que se dosifican con humo de sílice no densificado, sin embargo, en cuanto a trabajabilidad, se obtiene mejor comportamiento (aunque no mucho) con los dosificados con humo de sílice densificado. No obstante, en el control es donde mejor trabajabilidad se obtiene.

### 4.3 Áridos

A continuación se muestran los datos obtenidos por los métodos experimentales según normas una para áridos (tablas 6 y 7 y figura 1).100

Tabla 6 Propiedades de los áridos

Material (agregados)	Granulometría nominal	Densidad aparente (mg/m3)	Densidad secado (mg/m3)	Absorción de agua (%)
Grava 1	12/20	2.96	2.85	1.2
Grava 2	6/12	2.96	2.82	1.6
Arena	0/4	2.89	2.81	0.9

Tabla 7 Granulometría de los áridos

Tamiz (mm)	Grava 1 % pasa ac.	Grava 2 % pasa ac.	Arena % pasa ac.
40	100	100	100
31.5	100	100	100
25	100	100	100
22.4	100	100	100
20	100	100	100
16	65	100	100
12.5	3	96	100
11.2	0	78	100
10	0	54	100
8	0	22	100
6.3	0	8	100
5.6	0	4	100
4	0	1	82
2	0	1	51
1	0	1	29
0.5	0	0	16
0.25	0	0	9
0.125	0	0	6
% de finos que pasan 0,063 mm	0.3	0.4	4.0

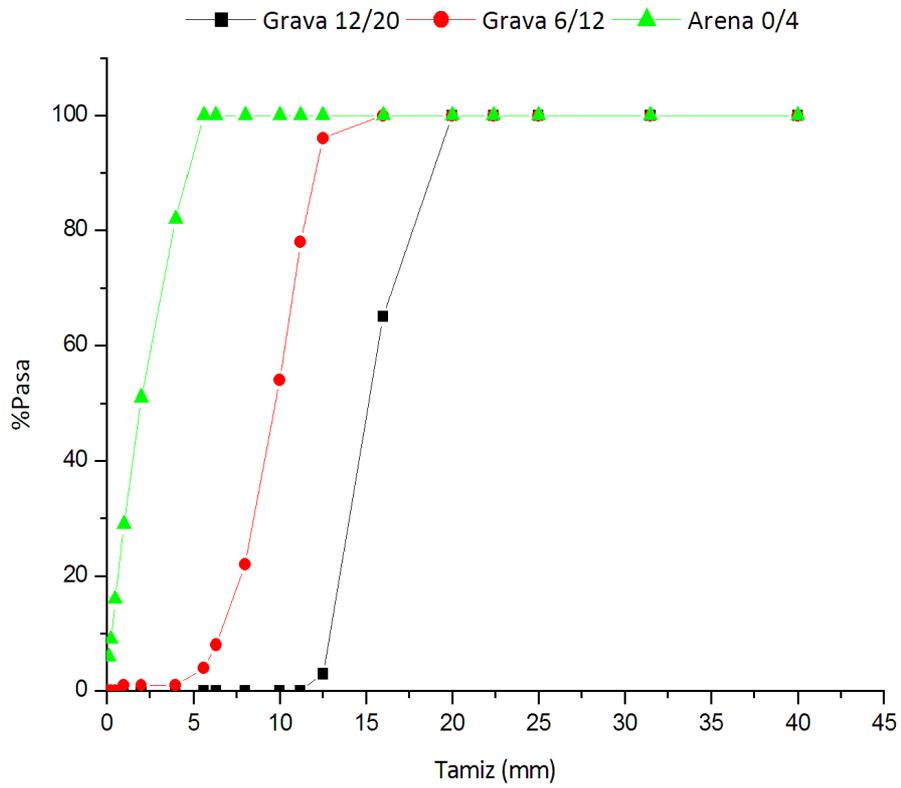


Figura 7. Huso granulométrico de los áridos seleccionados

### 4.3 Superplastificante

Ya que nos disponemos a confeccionar un hormigón de alta resistencia, vamos a utilizar un superplastificante que nos permita bajar la relación a/c lo máximo posible con una consistencia adecuada.

#### 4.4.1 Elección

Durante el proceso experimental se estuvo probando diversos aditivos para comprobar cual de todos ellos presentaba un mejor comportamiento con la combinación de cemento, puzolanas y áridos seleccionados.

Se realizaron diversos ensayos de consistencia en morteros equivalentes para llegar a la siguiente conclusión, plasmada en la tabla 8.

Tabla 8. Consistencias de una misma dosificación de mortero variando la clase de aditivo

Nombre comercial	Estrato seco	Densidad g/cm <sup>3</sup>	%adit	a/c	Tr (mm)
Sika Viscocrete 3425	23.77	1.05	4%	0.3	187-182
Sika Viscocrete 3500	33.8	1.09	4%	0.3	120-116
Sika Viscocrete 5720	37.57	1.09	4%	0.3	150-155
GLENIUM ACE 425	25.28	1.048	4%	0.3	143-145

Como se puede extraer de la tabla 8, el aditivo denominado como Sika Viscocrete 3425 es el que tiene mejor capacidad reductora de agua, dado que ofrece una trabajabilidad muy buena para la misma dosificación comparado con diferentes aditivos.

No obstante, se ha de señalar que este aditivo es muy eficiente para las pruebas realizadas en laboratorio, incluso en prefabricados, pero no para hormigón preparado para obra ya que no mantiene la consistencia durante mucho tiempo comparado con otros aditivos del mercado.

## **CAPÍTULO 5. HORMIGÓN DE ALTA RESISTENCIA DE REFERENCIA**

## 5. Hormigón de alta resistencia de referencia

En este proceso de obtener un hormigón de referencia se plantean diferentes dosificaciones con el ánimo de obtener un hormigón trabajable que aporte la resistencia esperada.

Partimos de una dosificación base proporcionada por OHL (Tabla 1):

Tabla 1 Dosificación base OHL

Materiales	Kg/m3
Grava 12/20	881
Grava 6/12	363
Arena 0/4	562
H. sílice	45
Cemento	510
Agua	143
Aditivo	5.1

Esta dosificación con los materiales anteriormente citados nos proporcionaba una trabajabilidad nula, por lo que decidimos descartarla y trabajar en otras posibles mezclas.

En primera instancia se efectuaron dosificaciones y ensayos a morteros equivalentes, tomando como base la dosificación proporcionada por OHL, que progresivamente fuimos cambiando y ajustando. Cuyos resultados (Tabla 9) composición (Tabla 8) se expresan aquí.

Tabla 2 Dosificación de morteros equivalentes.

Código	ADIT (%)	a/c	CEM (kg)	HS (kg)	agua (kg)	Arena (kg)	Tr(mm)
HRC-0-c	0	0,51	712.2	57	370,3	784,9	195
HRC-1-b	1,5	0,3	854.2	68.3	255,2	941,3	136,5
HRC-2-a	1	0,32	838.3	67.1	270,3	923,7	144
HRC-2-c	1,5	0,32	838.3	67.1	267,2	923,7	300
HRC-4-a	2	0,28	875.2	69.9	240,1	962,2	266
HRC-4-b	1,7	0,28	875.2	69.9	242,1	962,2	176

En la tabla 2 identificamos las dosificaciones de los morteros equivalentes. Principalmente nos centramos en la relación a/c y el porcentaje de aditivo utilizado. Por ello, vemos como varía la trabajabilidad (según ensayo con mesa de sacudidas **UNE-EN-1015-3** en función de las dos variables anteriormente dichas.

De todas ellas, cabe destacar el **HRC-4-b** que con una relación a/c de 0.28 tiene el porcentaje de aditivo mas bajo.

Tabla 3 Resistencia a compresión en probeta prismática de 40x40x160 mm

	HRC-0-C	HRC-1-B	HRC-2-A	HRC-2-C	HRC-4-A	HRC-4-C
<b>1 Día (Mpa)</b>	24.3±0.4	57.2±1.6	52.3±0.9	47.8±1.6	50.5±1.2	54.0±0.4
<b>7 Días (Mpa)</b>	49.1±1.1	90.1±2.2	83.3±3.7	77.6±0.2	83.3±1.4	70.3±0.0
<b>28 Días (Mpa)</b>	65.4±1.8	107.2±0.3	102.0±0.7	97.7±2.4	97.7±3.0	104.3±3.3

De los resultados de resistencias a compresión reflejados en la tabla 3, destacamos dos de ellos:

-**HRC-1-B**, que como vimos en la tabla anterior tiene una a/c= 0.30 y un % aditivo del 1,5%. Es el que mas resistencia nos ofrece, aunque su trabajabilidad podría mejorar bastante ya que fué bastante seco

- **HRC-4-B**, con una a/c= 0.30 y un % aditivo del 1,5%. es el que menor relación a/c tiene con menos % de aditivo.

Podemos comprobar que si aumentamos el % de aditivo, a parte de conseguir mayor trabajabilidad, se observa una merma de la capacidad resistente (Comparar resultados del - **HRC-4-B** con - **HRC-4-A**)

Las dosificaciones para hormigones que se probaron y los resultados obtenidos son los reflejados en la tabla:

Tabla 4 Dosificaciones y resistencias a compresión en probeta cilíndrica 100x150 mm

	HRC-11-a	HRC-11-b	HRC-11-c	SV 3425
	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
<b>CEM</b>	510	510	510	510
<b>Humo Sílice</b>	40,8	40,8	51	40,8
<b>Agua total</b>	281,5	181,4	169,9	169,8
<b>a/c</b>	0,51	0,32	0,3	0,3
<b>Arena 0/4</b>	562	562	562	562
<b>Grava 12/20</b>	363	363	363	363
<b>Grava 6/12</b>	881	881	881	881
<b>Aditivo</b>	0	4,34	6,12	6,12
<b>% Aditivo</b>	0	0,85	1,2	1,2
<b>Rc 1 (Mpa)</b>	17,2±0.1	38,4±0.2	45,6±0.8	-
<b>Rc 7 (Mpa)</b>	40,7±0.1	58,9±0.1	72,7±0.5	-
<b>Rc 28 (Mpa)</b>	56,6±0.5	78,3±0.1	83,5±3	-

A la vista de los resultados, se ve como a menor relación a/c obtenemos mayor resistencia. A pesar de ello, a diferencia de los morteros, el utilizar mas cantidad de aditivo no implica una bajada notable de resistencia, que podría ser debido a dos cosas:

Distinta interacción de las partículas, o estamos por debajo del porcentaje de aditivo que afectaría visiblemente a la resistencia.

No del todo satisfechos con la trabajabilidad ofrecida por las nuevas mezclas, decidimos incorporar cenizas volantes, eliminar la grava 12/20 y aumentar el % de aditivo.

También decidimos probar el efecto que causaba cambiar el tipo de cemento. Por ello , el cemento usado en los morteros equivalentes fue **42.5 SR**. Elaboramos las siguientes dosificaciones para morteros equivalentes (tabla 5)

Tabla 5 Dosificación morteros equivalentes

Código	% adit.	a/c	Cem (kg)	HS (kg)	agua (kg)	Arena (kg)	CV (kg)
HRC-1-F	2	0.4	594	47.5	238.6	1179.1	59.4
HRC-1-G	3	0.4	593.6	47.5	235.0	1178.3	59.5
HRC-1-H	4	0.3	635.9	50.9	182.6	1262.4	63.6

Las Resistencias a compresión y la trabajabilidad obtenida fue (tabla 6 y fig 3):

Tabla 6. Resistencias a compresión y trabajabilidad

	HRC-1-F	HRC-1-G	HRC-1-H
1 Día (Mpa)	21.1±0.0	22.2±0.0	31.8±0.5
2 Días (Mpa)	35.2±1.2	36.0±0.5	48.2±0.1
7 Días (Mpa)	44.2±2.2	63.7±1.0	79.9±1.2
28 Días (Mpa)	77.4±1.4	83.8±0.3	98.9±1.9
Tr (mm)	159.9	300	152.5

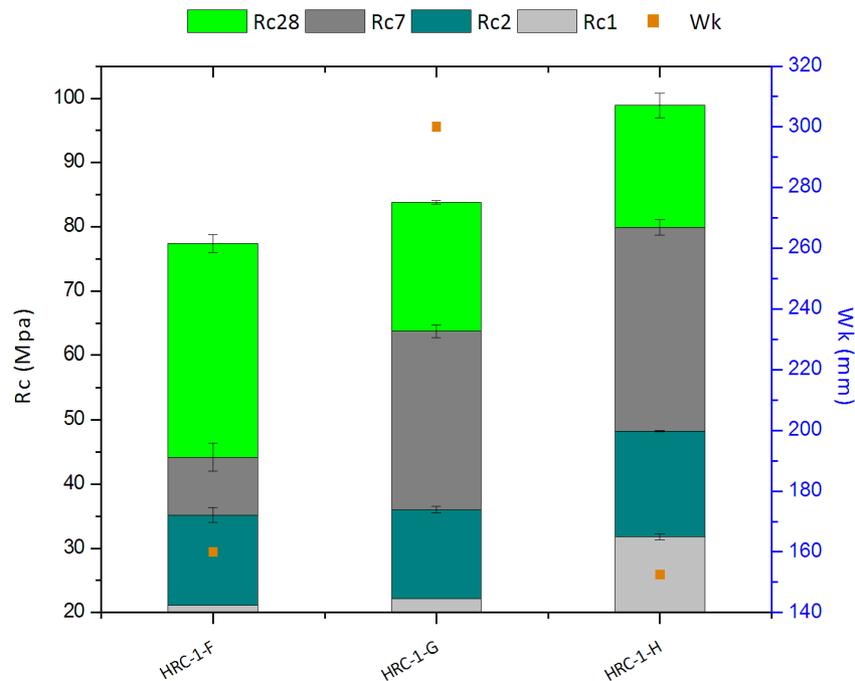


Figura 3 Resistencias a compresión y trabajabilidad a 1,2, 7 y 28 días

Una vez claro estos aspectos, elaboramos hormigones con la siguiente dosificación (tabla 7) y comprobamos qué tipo de cemento nos proporciona mejores resultados (tabla 8)

Tabla 7 Dosificación de hormigones de distinto tipo de cemento

	a/c	% aditivo	CEM	% Cenizas	% Humo sílice
<b>HRC-K-2</b>	0.3	4	52,5 R	10	8
<b>HRC-I-1</b>	0.3	4	42,5 SR	10	8

Tabla 8 Resultados experimentales, reómetro y compresión

	Ystress (Pa)	Tr(mm)	T500(s)	Rc1 Día (Mpa)	Rc2 Días (Mpa)	Rc 7 Días (Mpa)	Rc 28 Días (Mpa)
<b>HRC-I-1</b>	40	605	39.7	31.11±0.68	46.43±0.04	70.81±0.44	94.3±0.4
<b>HRC-K-2</b>	63	550	24.4	44.5±0.16	62.02±0.44	89.00±0.37	109.4±0.1
<b>HRC-L-1</b>	ND	ND	ND	37.7±1.3	45±2.5	63.3±0.1	76.5±2.3

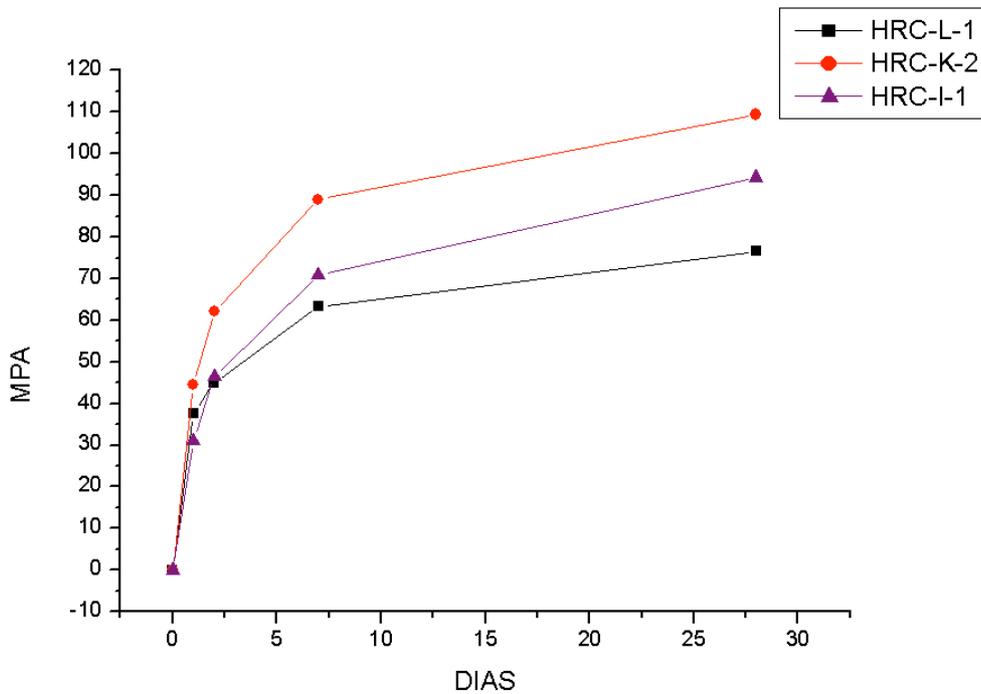


Figura 4: Evolución de resistencias a compresión

Después de todas las pruebas pertinentes realizadas, procedemos a elaborar una amasada de **65 litros** de hormigón.

Tras hacerla, nos percatamos que la consistencia ha empeorado notablemente, dando como resultado **5 cm** en cono de Abrahams . Se rellenan probetas.

Seguidamente se procede a la elaboración de otro hormigón con la misma dosificación pero con el uso de un aditivo aireador **MICRO AIR 100** (0,3%) con la intención de mejorar la reología de la mezcla y obteniendo como resultados los datos de la tabla 15 y se aprecia en la figuras 6 y 7.



Figura 5. HRC-L-1 Amasado



Figura 6. HRC-L-1 Cono

Después de realizar la amasada y rellenar las probetas se procede realizar los ensayos pertinentes, dando los siguientes resultados (Tablas 15 y 16, fig 4).

Tabla 15. Resultados HRC-L-1

<b>Tr (mm)</b>	425
<b>Cono (cm)</b>	23.5
<b>Rc 1día (Mpa)</b>	37.7±1.3
<b>Rc 2días (Mpa)</b>	45±2.5
<b>Rc 7días (Mpa)</b>	63.3±0.1
<b>Rc 28días (Mpa)</b>	76.5±2.3
<b>R tracción 28 días (Mpa)</b>	26±1.7
<b>Módulo de young (GPa)</b>	ND
<b>R flexión 40 días (Mpa)</b>	9.1±0.7
<b>Permeabilidad</b>	ND

Tabla 16. Retracción a seis edades distintas

	2 días	6 días	14 días	21 días	28 días
<b>Química (mm/m)</b>	0.045±0.025	0.24±0.024	0.393±0.025	0.477±0.014	0.568±0.013
<b>Secado (mm/m)</b>	-0.05±0.016	0.106±0.014	0.256±0.013	0.311±0.025	0.396±0.029

Visto el descenso importante de la resistencia a compresión del hormigón codificado como HRC-L-1 (debido a la diferencia del volumen en el amasado y la adición del aireante respecto al codificado como HRC-K-2) se procede a evaluar la variación en la resistencia en función del porcentaje de aditivo aireante utilizado.

Una vez realizadas las amasadas, se compraba la consistencia y las resistencias a compresión a dos edades (Tabla 16 y fig 7).

Tabla 16. Cono y resistencias de hormigones con distinto % de aireante

	<b>Cono (cm)</b>	<b>Rc 1 día (Mpa)</b>	<b>Rc 28 días (Mpa)</b>
HRC-K-2 (0%)	22	44.5±0.1	109.4±0.1
HRC-M-1 (0,15%)	18.5	35.3±0.1	96.2±2.3
HRC-M-2 (0,15%)	24.5	43±0.5	101.56±0.0
HRC-N-1 (0,075%)	22.7	45.2±0.3	93.7±1.3
HRC-O-1 (0,3%)	7.8	39.6±2.3	92.1±1.1
HRC-O-2 (0,3%)	23	41.5±0.0	91.8±2.0

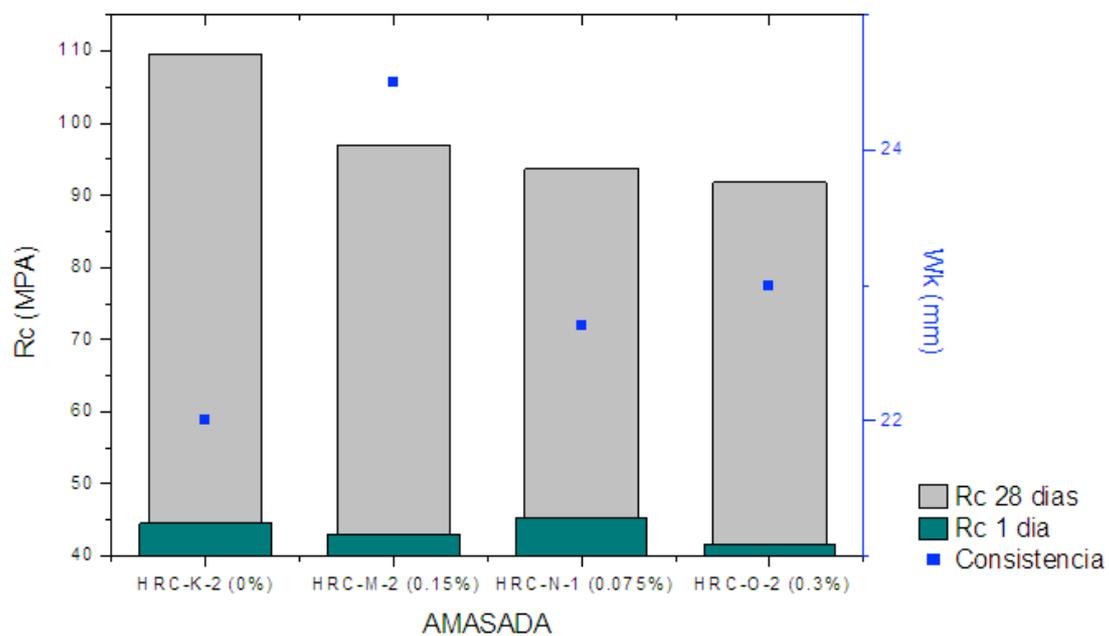


Figura 7. Cono y resistencias de hormigones con distinto % de aireante

## **CAPÍTULO 6. NANOTUBOS DE CARBONO**

## 6. Nanotubos de carbono

En este proyecto como ya hemos nombrado con anterioridad consiste en evaluar las propiedades que se le confiere a un hormigón de alta resistencia al añadir nanotubos de carbono.

El estudio de las propiedades de los NTC es primordial a la hora de posteriormente sacar conclusiones, ya que los hay de tipo y naturaleza muy diversa.

### 6.1 Variedad de nanotubos de carbono

En este proyecto contamos con dos variedades de nanotubos de carbono:

- MWCNT con un 88% de pureza 20-30 nm de diámetro, 20-30 micras de longitud, funcionalizados con grupos -OH
- MWCNT con un 95% de pureza 20-30 nm de diámetro, 20-30 micras de longitud, funcionalizados con grupos -OH

El porcentaje de impurezas se debe a su método de fabricación. Se tratan de catalizadores metálicos tales como el hierro, cromo o níquel.

### 6.2 Dispersión

Dada la condición de los nanotubos de carbono, estos se encuentran aglomerados en grupos amorfos que no llegan a “desenredarse” por su propia cuenta cuando entran en contacto con el resto de componentes del hormigón y son amasados.

Por lo tanto han de ser dispersado de una forma efectiva para lograr que las partículas se repartan de forma homogénea por toda la matriz cementante y obtener así la mayor ínter actuación entre ellos y el material anfitrión. Por esta razón utilizaremos un método de dispersión basado en ultrasonidos.

Para ello utilizaremos un sonicador (Fig.) que tiene una terminación en punta de aguja donde concentra los ultrasonidos para una mayor efectividad.

El método de dispersión aplicado fue el siguiente:

1. Preparación del recipiente con la cantidad necesaria de nanotubos de carbono.
2. Adición del agua necesaria para dispersarlo.
3. Ajuste de la bandeja de la cabina y aguja del sonicador. Introducción la aguja en el interior del recipiente con el preparado.
4. Ajustar el tiempo del sonicador: 5 minutos efectivos sonicando con paradas de 5 segundos cada 20 segundos. 30% de Amplitud.
5. Una vez dispersado ya es apto para ser utilizado en el mortero u hormigón.

En las siguientes imágenes se puede ver una secuencia gráfica de lo anteriormente descrito. La primera imagen (fig.1) corresponde a una espátula con una muestra de NTC de 88% de pureza con la que se tomó la cantidad necesaria para una amasada de un litro de mortero pesándolo en la báscula.

En la segunda imagen (fig.2) podemos ver ya un recipiente con la cantidad correcta de NTC con el agua necesaria para ser dispersado.

En la tercera imagen (fig.3) podemos ver el recipiente anterior colocado en el interior de la cabina del sonicador y la aguja que va a transmitir los ultrasonidos colocada en el centro del vaso a una altura media.

Por último, en la cuarta imagen (fig. 4) se ve perfectamente el resultado de dicha dispersión: Los nanotubos se encuentran perfectamente distribuidos de forma homogénea en todo el volumen de agua.



Figura 1. NTC 88% de pureza



Figura 2. NTC sin dispersar

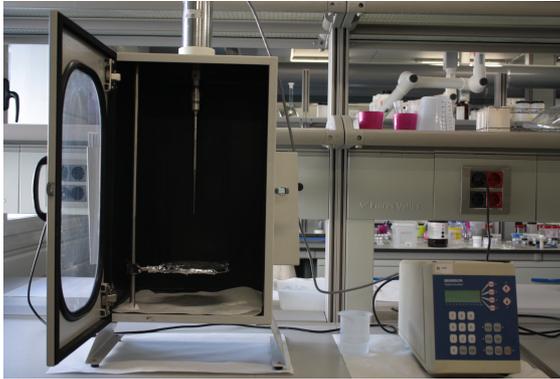


Figura 3. Sonicador

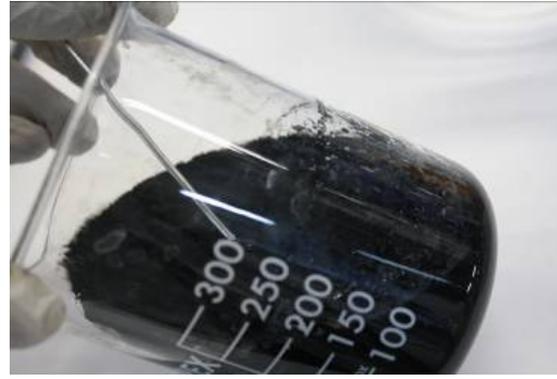


Figura 4. NTC dispersados

### 6.3 Caracterización morfológica de nanotubos de carbono por microscopía electrónica de barrido (SEM)

A continuación se describirá perfectamente con documentación gráfica este proceso a nivel microscópico, donde se apreciará realmente la diferencia entre nanotubos de carbono de 88% de pureza y 95% de pureza, y de estar dispersados a no estarlo.

La siguiente imagen (fig.5) corresponde a una muestra de NTC sin dispersar vista en el SEM, donde se puede apreciar como estas nanopartículas se aglomeran formando geometrías amorfas de gran tamaño.

Esta es la consecuencia de no haber sufrido un proceso adecuado de dispersión y por lo tanto no interactuará de forma correcta con la matriz cementante.

A esta escala y sin haberlos dispersado previamente, no existen diferencias apreciables a la vista entre los NTC de 88% de pureza y los de 95% de pureza.

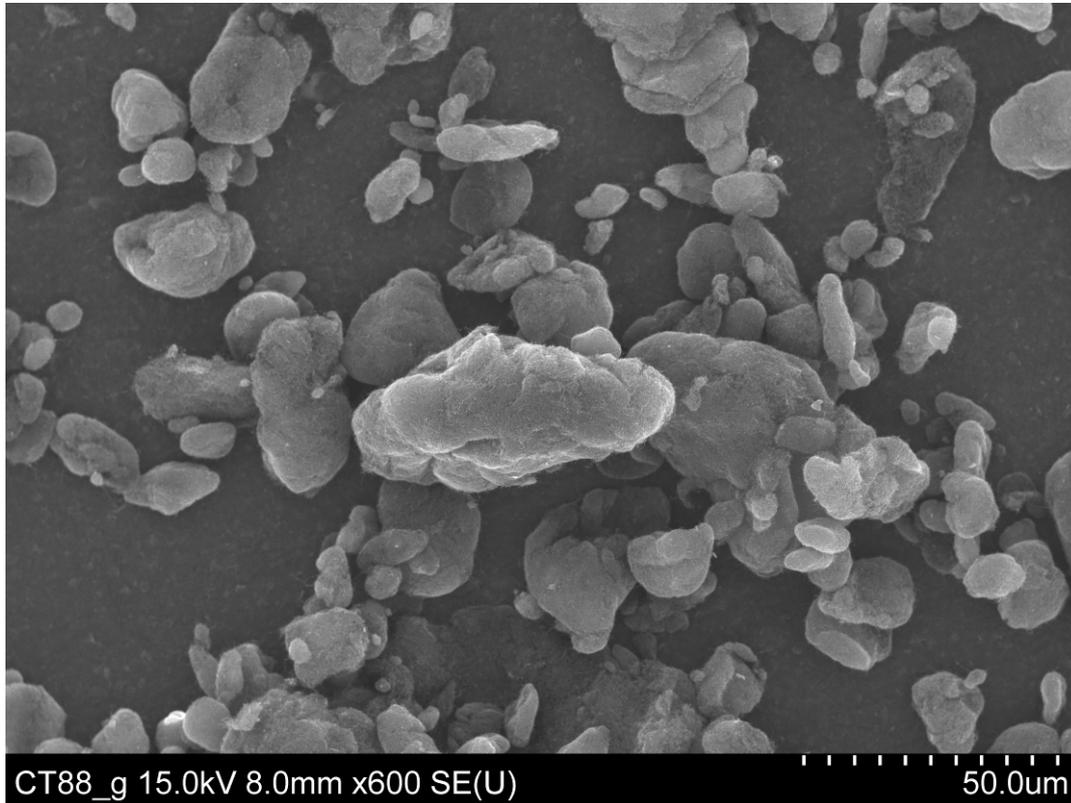


Figura 5. Imagen SEM a x600 aumentos de NTC sin dispersar

Como podemos apreciar en las dos imágenes siguientes, vemos dos fotografías tomadas con un microscopio electrónico. Ambas están realizadas bajo las mismas condiciones de configuración del equipo y la muestra ha sido preparada de forma idéntica. La única diferencia que hay entre una muestra y otra es el grado de pureza. Como claramente se ve, la primera imagen (fig.6) que corresponde a un 88% de pureza tiene un grado de dispersión mucho menor que la segunda (fig 7). Si nos fijamos, en la primera todavía siguen existiendo agrupamientos de nanotubos mientras que en la segunda imagen estos agrupamientos son mucho más pequeños o casi inexistentes. Nótese que ambas imágenes se han tomado con los mismos aumentos.

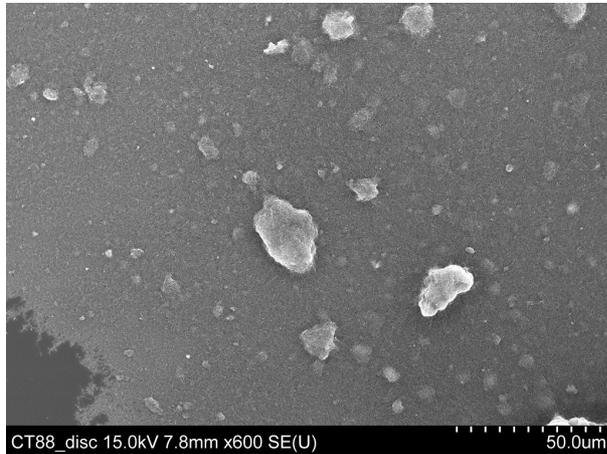


Figura 6. Imagen SEM a x600 aumentos de NTC dispersados de 88% de pureza

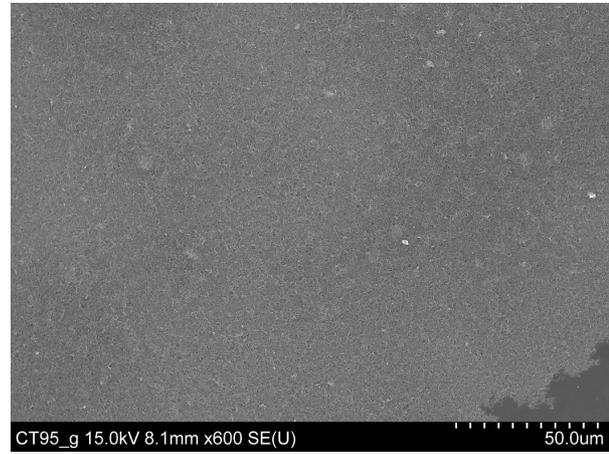


Figura 7. Imagen SEM a x600 aumentos de NTC dispersados de 95% de pureza

A continuación se presentan otras dos imágenes de SEM. La primera de ellas (fig.) corresponde a una muestra de NTC de 95% de pureza dispersados y la segunda corresponde a una muestra de NTC de 88% de pureza también dispersados. Ambas imágenes se toman con los mismos aumentos.

Aunque parezcan muy diferentes son muy parecidas. La diferencia es que en la fig. la imagen se toma de los NTC que están al borde de la muestra (y por lo tanto hay menos densidad de material) y en la fig. se aprecia mayor densidad de material porque la imagen fue tomada en el centro de la muestra.

Dejando a un lado este pequeño matiz, ambas muestras de NTC presentan el mismo tamaño de partícula.

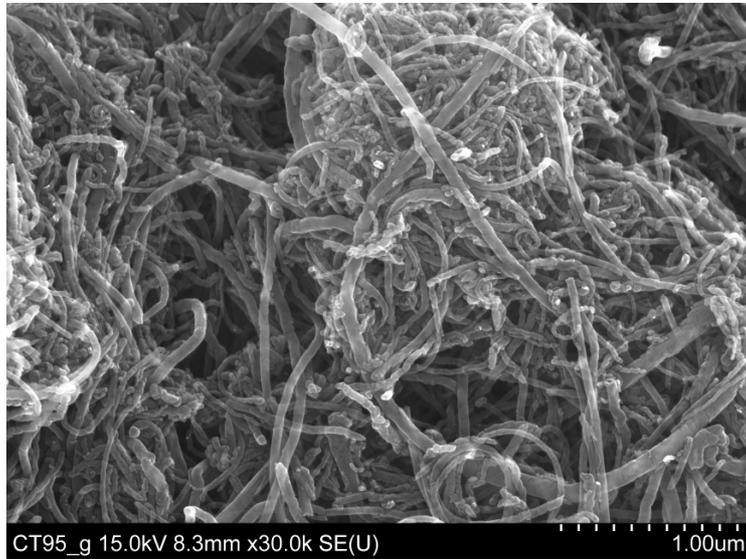


Figura 8. Imagen SEM a x30.000 aumentos de NTC dispersados de 95% de pureza

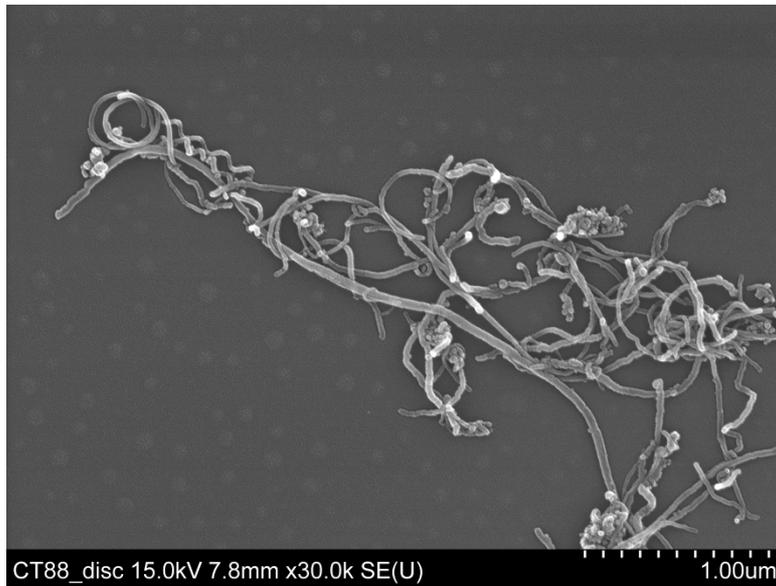


Figura 9. Imagen SEM a x30.000 aumentos de NTC dispersados de 88% de pureza

## **CAPÍTULO 7. MORTEROS CON NANOTUBOS DE CARBONO**

### 7. Morteros con Nanotubos de carbono.

Habiendo experimentado con diferentes dosificaciones de hormigón de alta resistencia se procede a realizar un control de mortero equivalente y una dosificación con un **0,5%** de nanotubos de carbono (Fig. 8) para poder cotejar resultados. Se aumentó la relación a/c a **0.36** porque el uso de nanotubos en la mezcla implicaría una bajada notable de la consistencia.

El procedimiento de amasado del mortero equivalente con CNT's fue igual que el de Control.

La única diferencia fue que los CNT's fueron añadidos con 100 ml del agua inicial, previamente dispersados con un sonicador.

Se rellenaron tres probetas prismáticas de 40x40x160 mm (Tabla 1):

Tabla 1. Trabajabilidad y resistencias a compresión a distintas edades

	Tr (mm)	Rc 1 día (Mpa)	Rc 2 días (Mpa)	Rc 7 días (Mpa)	Rc 28 días (Mpa)
HRC-CONTROL	230	40.7±1.8	50.8±4.4	80.8±3.2	95.5±4.4
CNT-AP-1	147	33.1±1.6	49.2±1.5	69.0±2.9	90.6±0.9
CNT-IND-1	AGUA INSUFICIENTE, EL MATERIAL NO COHESIONA				
HRC-CONTROL-2	255	37.4±0.6	48.1±0.7	73.2±0.7	89±1.1
CNT-AP-2	156	36.6±0.4	48.9±1.7	77.0±1.9	84.8±1.4
CNT-IND-2	137	37.2±0.3	51.3±0.1	76.1±2.2	87.5±1.4
HRC-CONTROL-3	257	33.6±1.2	50.1±0.3	72.1±3.7	91.2±0.2
CNT-IND-3	154	32.8±0.4	48.5±0.5	69.5±2.4	90.3±1.0

Una de las cosas a tener en cuenta en todos estos ensayos es la pérdida de consistencia que supone el usar los nanotubos de carbono en la mezcla.

A continuación (tabla 2), veremos una muestra de cómo, efectivamente, se pierde por completo trabajabilidad de un mortero cuando se le añaden los nanotubos de carbono, siendo exactamente igual su dosificación.

Tabla 2. Control de trabajabilidad en morteros con nanotubos de carbono

<b>Código</b>	<b>HRC-CONTROL-2 (fig. 1)</b>	<b>CNT-IND-2 (fig. 2)</b>
<b>A/C</b>	0.38	0.38
<b>%SP</b>	4%	4%
<b>%CNT's</b>	0	0.5
<b>CNT's (g)</b>	0	3.1
<b>Consistencia (mm)</b>	255	137
<b>Observaciones</b>	Sin golpes, solo levantando el cono	Después de 15 golpes en la mesa de sacudidas
<b>Comentarios</b>	Ambas amasadas estaban dosificadas de forma idéntica, salvo la cantidad de nanotubos de carbono	

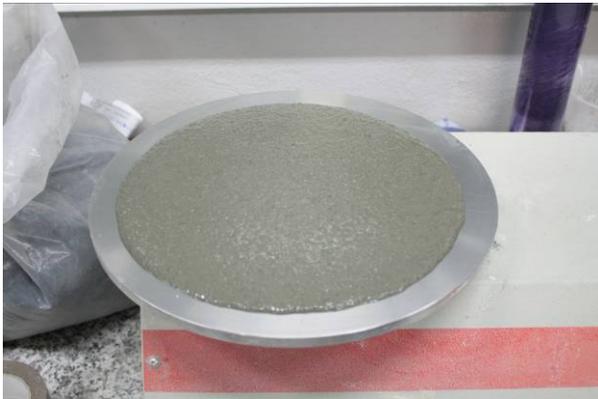


Figura 1 Mesa de sacudidas HRC-CONTROL-2

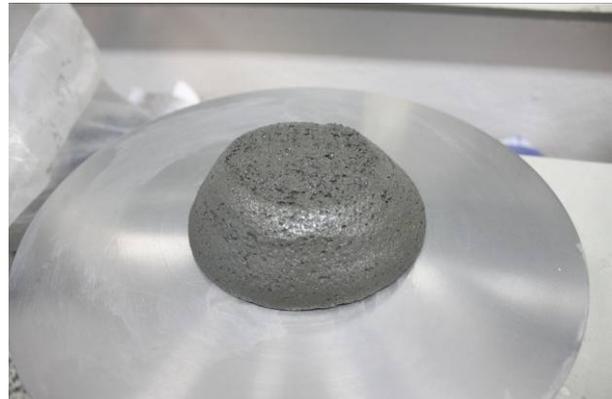


Figura 2 Mesa de sacudidas HRC-CONTROL-2

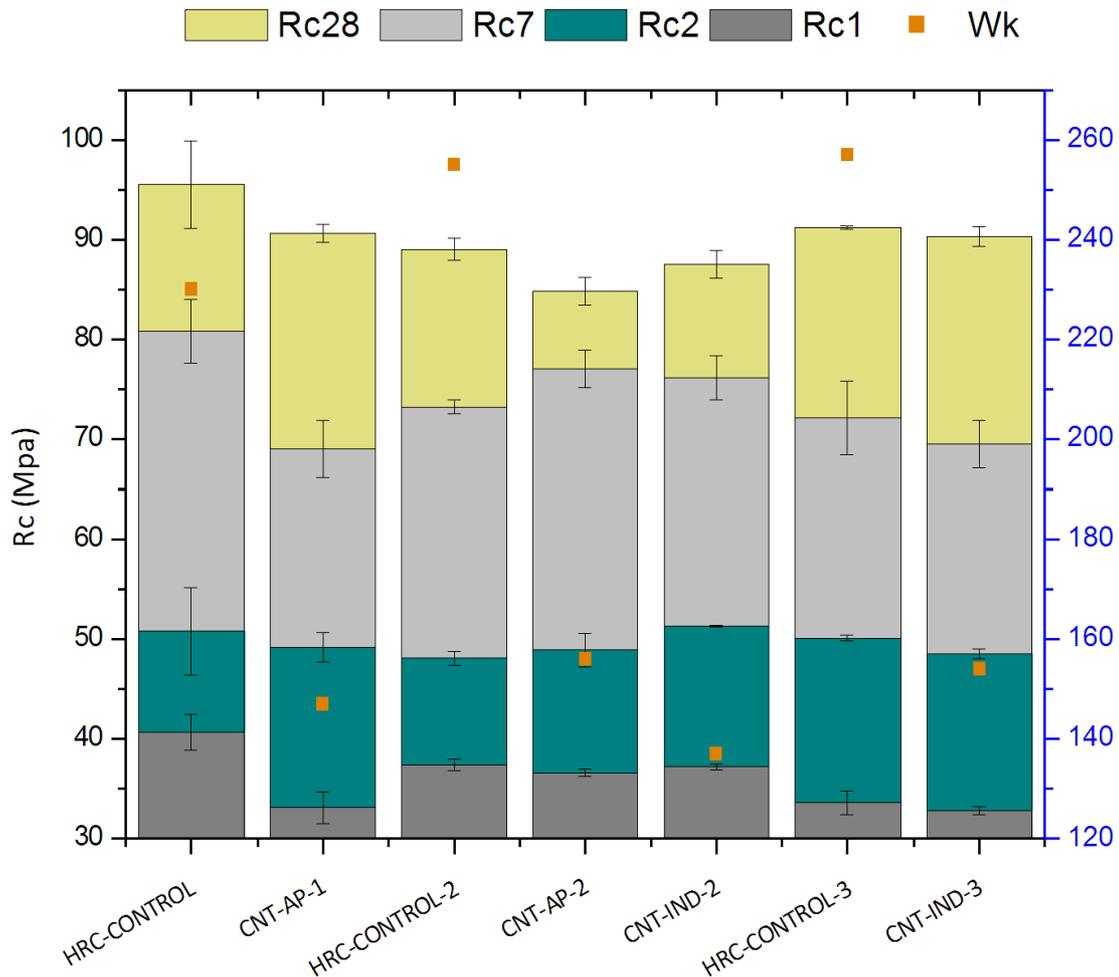


Figura 3. Resistencias a varias edades de morteros con nctcs respecto a controles variando la relación a/c

Como se extrae de las tablas 1,2 y figuras 1,2 y 3 hay una pérdida considerable de la consistencia al incluir CNT's.

En la mezcla. Se realizaron dos calorimetrías, cada una de ellas correspondiente a una dosificación, aportando los siguientes resultados, reflejados en las gráficas (Fig. 4) y de las cuales se deduce que el hecho de añadir CNT's a la dosificación no altera notablemente el calor de hidratación de la pasta y por lo tanto no es la causa de la gran pérdida de consistencia:

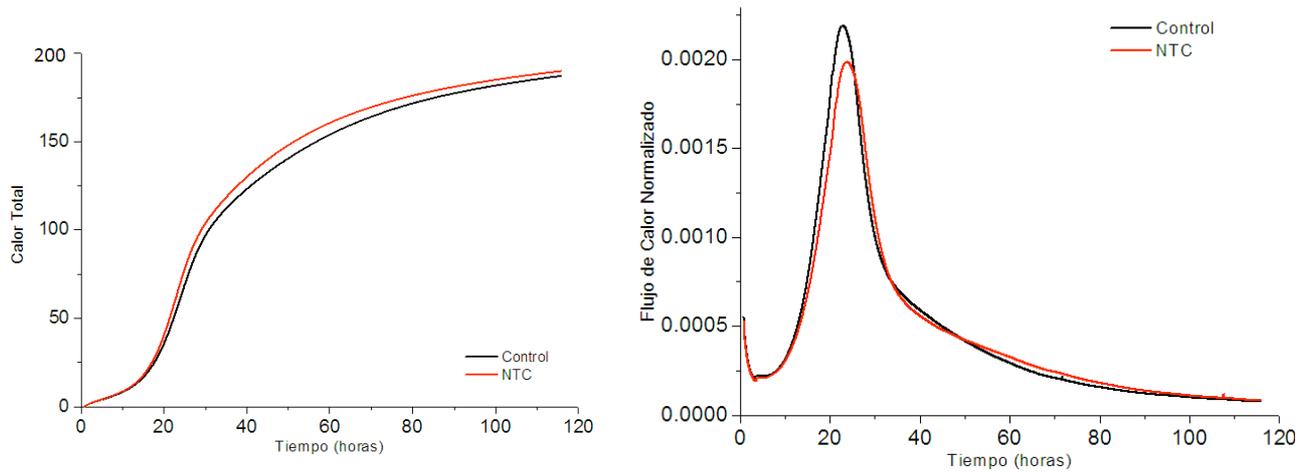


Figura 4. Calor total y Flujo de calor en función del tiempo de una muestra de cemento CEM I 52,5-R

## **CAPÍTULO 8. HORMIGÓN CON NANOTUBOS DE CARBONO**

## 8. Hormigón con nanotubos de carbono

Tras las comprobaciones realizadas con los morteros con adición de nanotubos de carbono procedimos a realizar un demostrable con elementos estructurales prefabricados de hormigón en una empresa.

En este apartado no se describirá exactamente la experiencia extraída de este demostrable ya que eso se hará mas adelante, sino que a la hora de efectuarlo se aprovechó para hacer probetas y así llevar un control de las diferentes amasadas hechas en la empresa a nivel industrial, con una amasadora de 1m<sup>3</sup> de capacidad.

En la tabla 1 podemos ver dichos resultados, que mas adelante comentaremos.

<b>Código</b>	<b>Tipo</b>	<b>Rc 1 día</b>	<b>Rc 7 días</b>	<b>Rc 28 días</b>
P-1	Control	24.1±0.1	49.7±0.6	55.2±2.5
P-2	Control	19.1±0.3	46.9±0.1	53.9±0.7
P-3	Control	20.7±0.6	43.7±1.8	51.7±2.0
P-4	Control	21.2±0.4	47.0±0.1	51.6±0.3
P-5	Control	-	40.4±1.8	48.5±1.0
P-6	NTC	-	33.1±0.9	38.8±0.6
P-7	NTC	8.9±0.3	28.7±0.4	35.6±0.4
P-8	NTC	8.9±0.4	29.3±1.1	35.2±0.1
P-9	NTC	8.2±0.1	29.3±0.0	36.8±2.2
P-10	Control	-	38.6±0.0	45.7±0.3
P-11	NTC	-	34.9±0.3	42.7±1.3

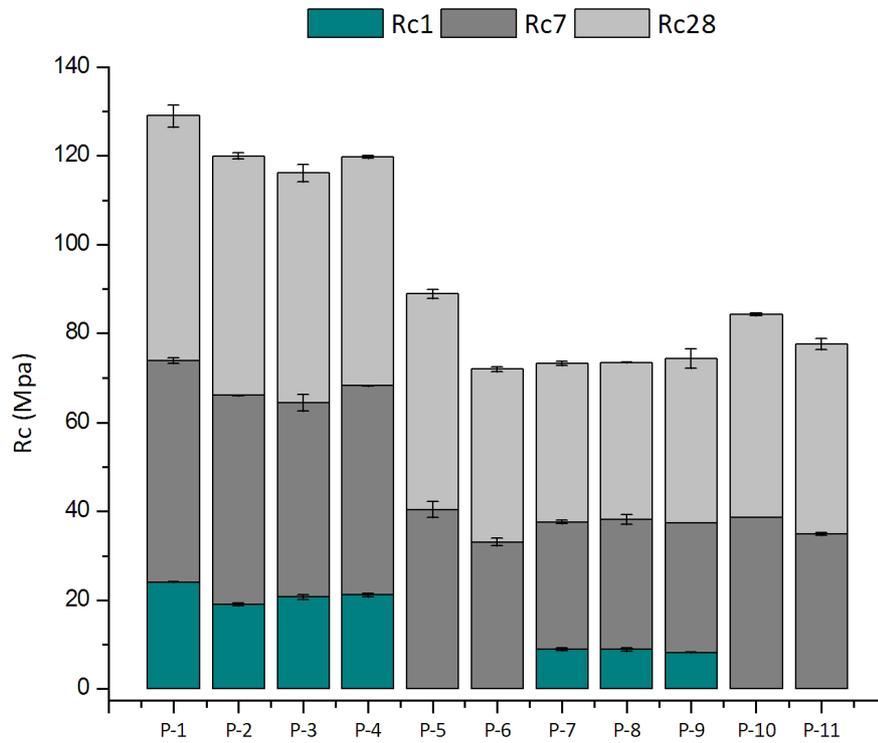


Figura 1. Datos de resistencias a compresión a 1,7 y 28 días.

A continuación se realiza el ensayo de permeabilidad a 28 días de edad según la norma UNE-EN 12390-8:2001 obteniéndose los resultados de la tabla 22

Tabla 22. Resultados de ensayo de permeabilidad en probetas cilíndricas

Código	1	2	3	7	8
Profundidad de penetración máxima (mm)	82	80	88	55	63
Profundidad de penetración media (mm)	72	66	73	40	48

Como vemos, las columnas resaltadas en color gris son los datos de las probetas con hormigón de nanotubos de carbono. Estas, a la luz de los ensayos, presentan una mejora notable en cuanto a permeabilidad. Se adjuntan imágenes durante y después del ensayo de permeabilidad.



Probetas cilíndricas durante el ensayo de permeabilidad



Probetas cilíndricas después del ensayo de permeabilidad

## **CAPÍTULO 9. DEMOSTRABLE CON ELEMENTOS PREFABRICADOS**

## 9. Demostrable con elementos prefabricados

Depués de toda la recopilación de datos y ensayos anteriores, se plantea la fabricación de elementos estructurales prefabricados tales como losas alveolares y pilares cuyas dimensiones y características se citan a continuación:

**Elemento** Pilar con hormigon alta resistencia convencional ( $600 \text{ kg/cm}^2$ )  
**Dimensiones** Dimensiones:  $3 \times 0.25 \times 0.25$  (unidades en metros)  
**Nº piezas** 3  
**Tipo de hormigón** Convencional, el empleado en PACADAR

**Elemento** Pilar con hormigon alta resistencia convencional ( $600 \text{ kg/cm}^2$ )  
**Dimensiones** Dimensiones:  $3 \times 0.35 \times 0.35$  (unidades en metros)  
**Nº piezas** 3  
**Tipo de hormigón** Convencional, el empleado en PACADAR

**Elemento** Pilar con hormigon alta resistencia convencional ( $600 \text{ kg/cm}^2$ )  
**Dimensiones** Dimensiones:  $3 \times 0.45 \times 0.45$  (unidades en metros)  
**Nº piezas** 3  
**Tipo de hormigón** Convencional, el empleado en PACADAR

**Elemento** Pilar de hormigon convencional con NTC (2.5kg aprox)  
**Dimensiones** Dimensiones:  $3 \times 0.25 \times 0.25$  (unidades en metros)  
**Nº piezas** 3  
**Tipo de hormigón** Convencional, el empleado en PACADAR

**Elemento** Pilar de hormigon convencional con NTC (2.5kg aprox)  
**Dimensiones** Dimensiones:  $3 \times 0.35 \times 0.35$  (unidades en metros)  
**Nº piezas** 3  
**Tipo de hormigón** Convencional, el empleado en PACADAR

<b>Elemento</b>	Pilar de hormigón convencional con NTC (2.5kg aprox)
<b>Dimensiones</b>	Dimensiones: 3x0.45x0.45 (unidades en metros)
<b>Nº piezas</b>	3
<b>Tipo de hormigón</b>	Convencional, el empleado en PACADAR

<b>Elemento</b>	Placa Alveolar - Convencional
<b>Dimensiones</b>	3x1.6x0.20 (unidades en metros)
<b>Nº piezas</b>	3
<b>Tipo de hormigón</b>	Convencional, el empleado en PACADAR
<b>Vol. por pieza</b>	500 litros
<b>Vol. total</b>	aprox. 1500 litros

<b>Elemento</b>	Placa Alveolar – con NTC (6 kg aprox)
<b>Dimensiones</b>	3x1.6x0.20 (unidades en metros)
<b>Nº piezas</b>	3
<b>Tipo de hormigón</b>	Convencional, el empleado en PACADAR
<b>Vol. por pieza</b>	500 litros
<b>Vol. total</b>	aprox. 1500 litros

La empresa encargada de realizar los elementos prefabricados es PACADAR edificación. PACADAR es una empresa que realiza elementos estructurales prefabricados de hormigón armado y pretensado tales como losas alveolares, losas de escaleras, viguetas, vigas, pilares...y demás elementos usados en edificación.

En primer lugar y a fecha de 20/1/2011, se realizó un demostrable en el cual se ejecutaron 2 pilares de hormigón armado de dimensiones 0,45x 0,45 x 3 metros: un

pilar con hormigón convencional PACADAR y otro exactamente igual pero con la adición de NTCs.

El tiempo de amasado hormigón convencional es de 1 minuto después de tener todos los componentes en la amasadora

**Amasado total: 355 segundos**

El watímetro osciló entro los valores 3.1 – 3.2 W durante el amasado. Normalmente, el watímetro oscila entre 4 – 4,1 W con el hormigón que normalmente usa la empresa. Eso se debió a que el hormigón presentaba una consistencia mas fluída, probablemente debido a la no corrección del agua por la humedad del árido.

No se determinó consistencia en cono, ya que se obtuvo una trabajabilidad propia de un hormigón autocompactante.

Se adjunta documentación gráfica en la fábrica durante su ejecución (Fig.4,5,6 y 7)



Figura 1. Amasado del hormigón convencional



Figura 2. Vertido de la mezcla amasada para el pilar



Figura 3. Pilar de hormigón convencional ya hormigonado



Figura 4. Armadura del pilar mientras se hormigona

Después de todo ello se procedió al amasado de hormigón con la adición de NTCs, siendo igual su dosificación con la salvedad de los NTCs.

A la fábrica se llevo desde AIDICO dos cubos con la adición dispersada en medio acuoso. En uno de los cubos había 18 litros y en otro 12, sumando un total de 1200 gramos de NTCs dispersos.

Una vez se terminó de amasar el hormigón convencional, no se paró la amasadora y se fue añadiendo paulatinamente la adición, comprobando que su mezcla era lo mas homogénea posible.

El total de tiempo de amasado fue de 665 segundos y el watímetro subió a 4,5 W, algo lógico ya que anteriormente ya se había comprobado que con adición de NTCs se perdía notablemente la consistencia de la mezcla.

Se adjunta documentación gráfica del pilar hormigonado con adición de NTCs (Fig 8,9,10 y 11)

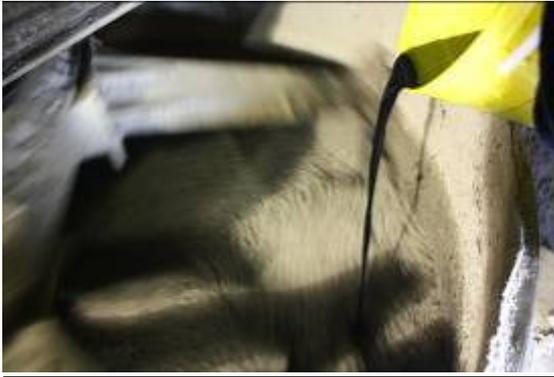


Figura 5. Adición de NTCs mientras se amasa



Figura 6. Hormigonado del pilar con NTCs



Figura 7. Detalle de partículas en suspensión de NTCs



Figura. 8 Armadura del pilar prefabricado con NTCs

El volumen de amasado de cada amasada fue de 1 m<sup>3</sup> y se tomaron 6 probetas cúbicas de cada amasada para ensayarlas a 7 y 28 días.

Después del hormigonado de pilares de prueba de la primera visita a la empresa de prefabricados PACADAR se procede a ejecutar el resto de elementos estructurales detallados con anterioridad:

**24/2/2011**

Se procedió a realizar cuatro amasadas de control para hormigonar seis pilares. La dosificación  $\text{kg/m}^3$  de dichas amasadas fue (Tablas 19 y 20):

Tabla 19. Dosificación en  $\text{kg/m}^3$  de la primera amasada

Arena Lav.	Arena trit.	Agua	Grava1	Grava2	CEM I	Aditivo
650	365	130	550	400	250	4

Tabla 20. Dosificación en  $\text{kg/m}^3$  de las amasada 2,3 y 4

Arena Lav.	Arena trit.	Agua	Grava1	Grava2	CEM I	Aditivo
650	365	140	550	400	250	4

Las consistencias (cono) de cada amasada fueron las siguientes:

Amasada 1	Amasada 2	Amasada 3	Amasada 4
50 mm	230 mm	185 mm	210 mm

**25/2/2011**

En este día se procedió a hormigonar 4 pilares de hormigón: 2 de control y otro con nanotubos de carbono, para ello se realizaron 2 amasadas.

La dosificación empleada fue la siguiente (Tablas 21 y 22)

Tabla 21. Dosificación en  $\text{kg/m}^3$  de la quinta amasada

Arena Lav.	Arena trit.	Agua	Grava1	Grava2	CEM I	Aditivo
650	365	130	550	400	250	4

Tabla 21. Dosificación en kg/m<sup>3</sup> de la sexta amasada

Arena Lav.	Arena trit.	Agua	Grava1	Grava2	CEM I	NTC	Aerosil	Aditivo
650	365	130	550	400	250	1.2	0,2	4

Las consistencias (cono) de cada amasada fueron las siguientes:

Amasada 5	Amasada 6
85 mm	80 mm

**28/2/2011**

Se realizaron tres amasadas, con las que se hormigonaron 4 pilares. Todas ellas con nanotubos de carbono. La dosificación en kg/m<sup>3</sup> es la reflejada en las siguientes tabla (Tabla 22).

Tabla 22. Dosificación en kg/m<sup>3</sup> de la 7,8 y 9 amasada

Arena Lav.	Arena trit.	Agua	Grava1	Grava2	CEM I	NTC	Aerosil	Aditivo
676	372	140	544	410	248	1	0,3	3.8

Las consistencias en cono fueron las siguientes:

Amasada 7	Amasada 8	Amasada 9
70 mm	75 mm	95 mm

**4/3/2011**

Esta vez se ejecutaron en el demostrable placas alveolares pretensadas, para las cuales se realizaron 6 amasadas, 4 de control y 2 de nanotubos de carbono. La dosificación en kg/m<sup>3</sup> es la reflejada en las siguientes tabla (Tabla 23 y 24)

Tabla 23. Dosificación en kg/m<sup>3</sup> de la 10,11 y 14 amasada

Arena Lav.	Arena trit.	Agua	Grava2	CEM I	Aditivo
600	523	210	800	300	2

Tabla 24 Dosificación en kg/m<sup>3</sup> de la 12 y 13

Arena Lav.	Arena trit.	Agua	Grava2	CEM I	NTC	Aerosil	Aditivo
600	523	195	800	300	1,4	0,9	2.6

Los ensayos de consistencia fueron los siguientes:

Amasada 10	Amasada 11	Amasada 12	Amasada 13	Amasada 14
0 mm	1mm	2 mm	2 mm	0 mm

Las resistencias a compresión a 1 y 7 días de todas las amasadas fueron las siguientes (Tabla 24)

Tabla 24. . Resistencias a 1 y 7 días de todas las amasadas en Mpa

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rc1	24.1	19.1	20.7	21.2	-	-	8.9	8.9	8.2
Rc7	49.7	46.9	43.7	47.0	40.4	33.1	28.7	29.3	29.3

Fotografías tomadas durante la ejecución del demostrable:



Fig.9 Armadura de pilar con basa de anclaje



Fig.10 Armadura de pilar en encofrado



Fig.11 Medida de consistencia con cono de Abrams



Fig.12 Vibrado del hormigón ya colocado



Fig.13 Pilares prefabricados ya ejecutados



Fig.14. Probetas cúbicas de hormigón de control y con nanotubos de carbono



Fig.15 Amasado antes de adicionar los NTC



Fig.16 Amasado después de adicionar los NTC



Fig.17 Ejecución de losa alveolar con hormigón de control

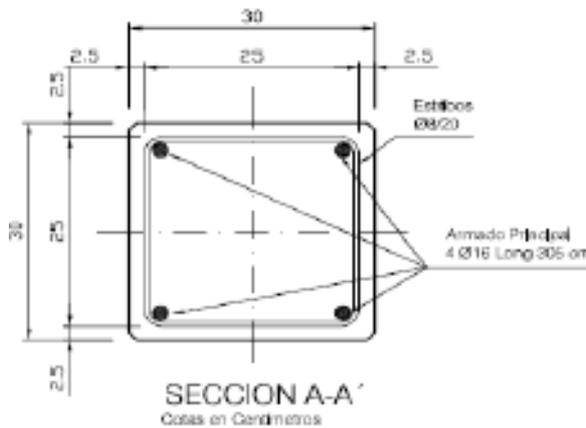


Fig.18 Ejecución de losa alveolar con hormigón de NTC

A continuación se realiza el ensayo de permeabilidad a 28 días de edad según la norma UNE-EN 12390-8:2001 obteniéndose los resultados de la tabla 22

**Objeto**

El objeto del presente informe es la presentación de los resultados en cuanto a deformaciones y cargas obtenidas en los ensayos realizados sobre pilares de 3m de longitud con carga puntual centrada. En la *Figura 1* se muestra la sección transversal de los pilares ensayados, tratándose de una sección cuadrada de 30x30cm con 4 redondos de diámetro 16mm en las esquinas.



*Figura 1. Sección transversal del pilar ensayado*

**Metodología.**

**Diseño del Ensayo.**

La carga de rotura prevista a nivel de sección obtenida a continuación indica la necesidad de aplicar una carga de 5000kN por lo que se dispone un actuador de dicha carga alimentado con una presión de 250 bares.

$$\text{Carga última a nivel sección: } 51.1 \cdot 10^3 \cdot 0.3 \cdot 0.3 + 8.04 \cdot 10^{-4} \cdot 500 \cdot 10^3 = 5001 \text{ kN}$$

El sistema de carga del ensayo debe generar una carga de 5000kN si la rotura se alcanzase a nivel sección obviando la existencia de la participación de los efectos secundarios originados por las imperfecciones geométricas debidos a la esbeltez o de ejecución de la propia pieza. Dicha carga debe conseguirse con un sistema de aplicación de carga suficientemente rígido, por lo que se emplea el pórtico rígido presentado en la *Fotografía 1*. En esta fotografía se aprecia la disposición del pilar en posición de ensayo con las placas supletorias para alcanzar el punto de aplicación de carga del actuador.

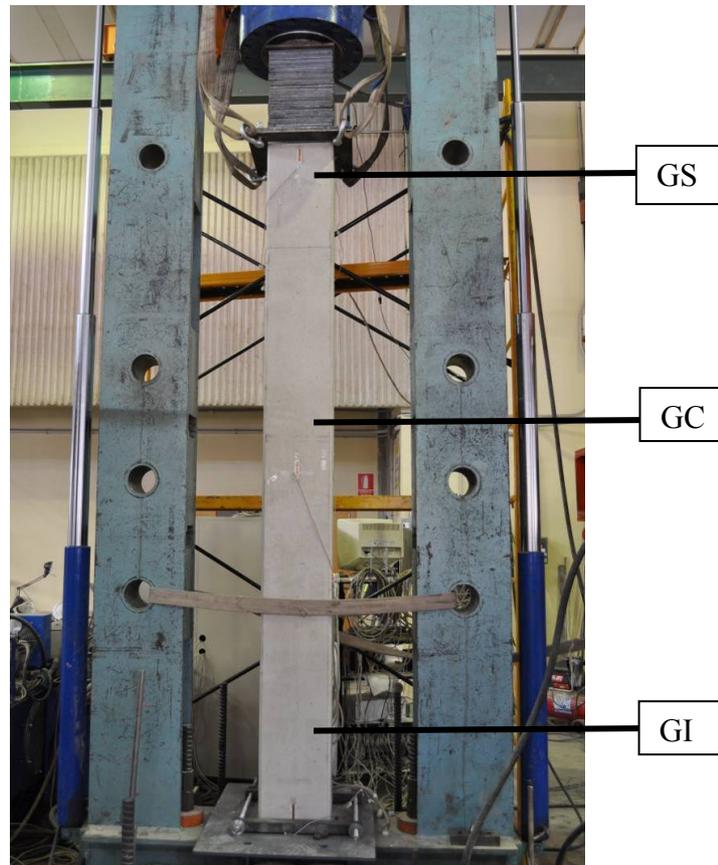


Fotografía 1. Configuración del ensayo

## Instrumentación

El ensayo se monitorizó mediante la siguiente instrumentación:

- Transductor de desplazamiento: localizado en el extremo superior del soporte para medir los acortamientos del mismo.
- Galgas extensométricas (*Fotografías 2 y 3*): situadas sobre las cuatro caras del pilar se localizan un total de 12 galgas en la dirección axial de carga. Las galgas extensométricas se distribuyen en tres alturas: galgas en el extremo inferior a 5cm de la placa de carga (GI), galgas en el extremo superior a 5cm de la placa de carga (GS) y galgas en la sección central (GC).



Fotografía 2. Distribución de galgas en tres niveles



Fotografía 3. Galgas en sección central

Se lleva a cabo un registro continuo de las medidas tanto en desplazamientos como de las deformaciones.

## **Materiales**

### ***Hormigón***

Con el fin de caracterizar la resistencia del hormigón de ambos pilares, se proporciona los siguientes resultados a 28 días sobre las probetas de hormigón de acompañamiento (*Tabla 2*).

Tabla 2. Resistencia del hormigón

<b>Muestra</b>	<b>Tipo</b>	<b>R. Media<sub>28</sub> (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Designación</b>
PACADAR 1	PILAR 1. Control	<b>55.2±2.5</b>	Control
PACADAR 2	PILAR 1. Control	<b>53.9±0.7</b>	Control
PACADAR 3	PILAR 1. Control	<b>51.7±2.0</b>	Control
PACADAR 4	PILAR 1. Control	<b>51.6±0.3</b>	Control
PACADAR 5	PILAR 1. Control	<b>48.5±1.0</b>	Control
PACADAR 6	PILAR 2. NTC	<b>38.8±0.6</b>	NTC
PACADAR 7	PILAR 2. NTC	<b>35.6±0.4</b>	NTC
PACADAR 8	PILAR 2. NTC	<b>35.2±0.1</b>	NTC
PACADAR 9	PILAR 2. NTC	<b>36.8±2.2</b>	NTC
PACADAR 10	PILAR 1. Control	<b>45.7±0.3</b>	Control
PACADAR 11	PILAR 2. NTC	<b>42.7±1.3</b>	NTC

## **Resultados**

El ensayo del 1 de abril tuvo lugar entre las 12.51 y las 13.30h mientras que el ensayo del 7 de abril tuvo lugar entre las 13.21 y las 14.12h, La velocidad de carga de ambos ensayos es aproximadamente 70kN/min.

En ambos ensayos se obtienen cargas últimas similares a compresión, tal y como se muestra en la *Tabla 3*.

Tabla 3. Cargas últimas en ensayos.

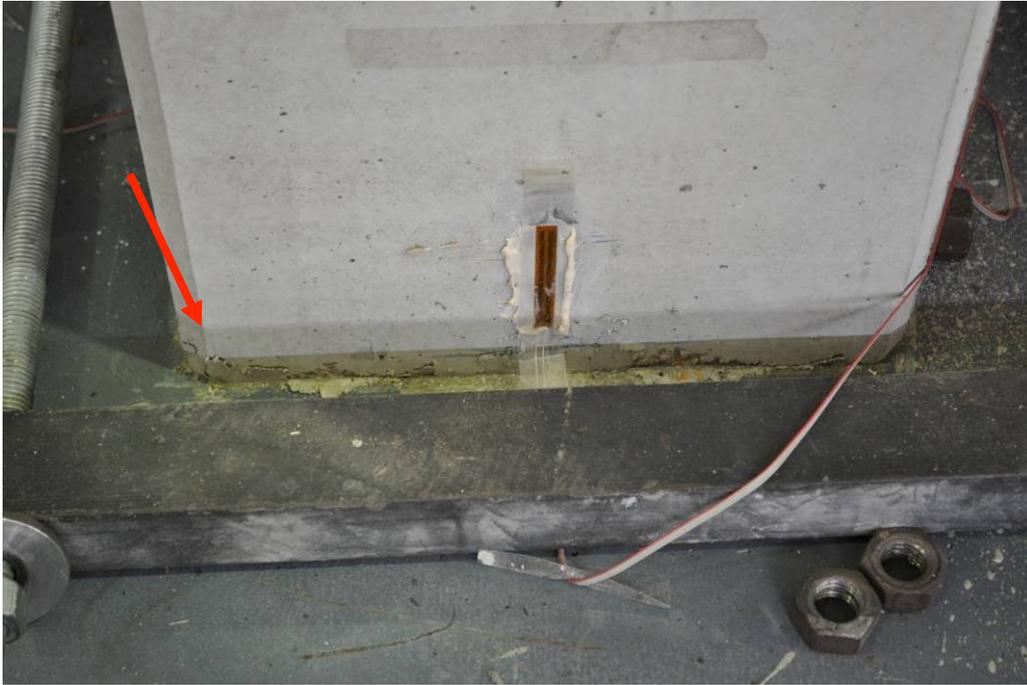
<b>Ensayo 1</b>	<b>Cargas</b>
PILAR 1. Control	2805 kN
PILAR 2. NTC	2766 kN

A continuación se representan los resultados de medida directa de deformaciones y acortamiento en pilares, a través de las galgas extensométricas dispuestas y el transductor de desplazamientos respectivamente.

Pilar 1: Control



Fotografía 4 se muestra la fisuración detectada en la sección inferior en el instante de rotura



Fotografía 5, Fisuración vertical en extremo inferior por concentración de tensiones observada en rotura. Los resultados de deformaciones y desplazamientos frente a carga se representan en la Figura 2.

Figura 2a. Galga en Extremo Superior

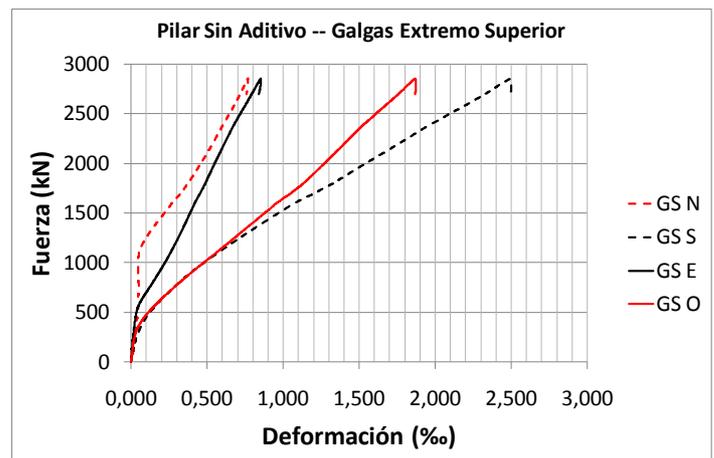


Figura 2b. Galga en Extremo Central

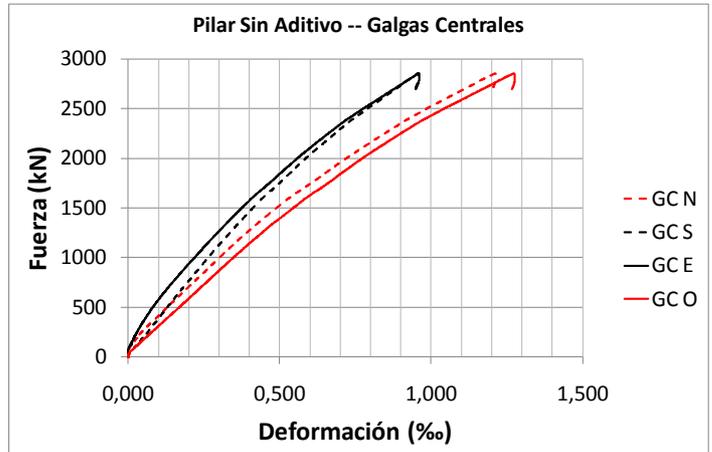


Figura 2c. Galga en Extremo Inferior

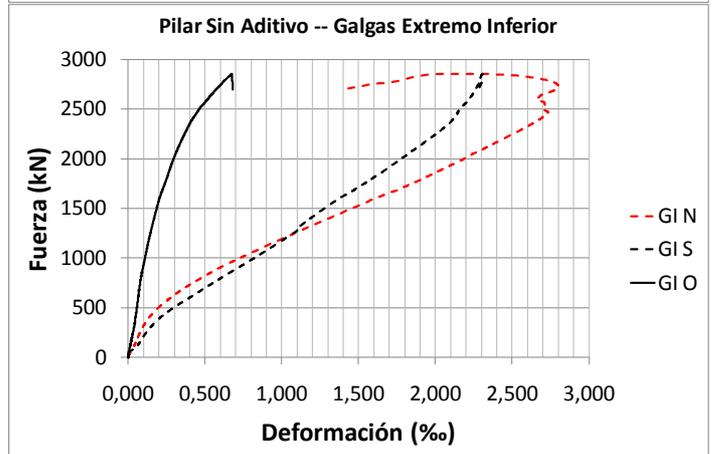
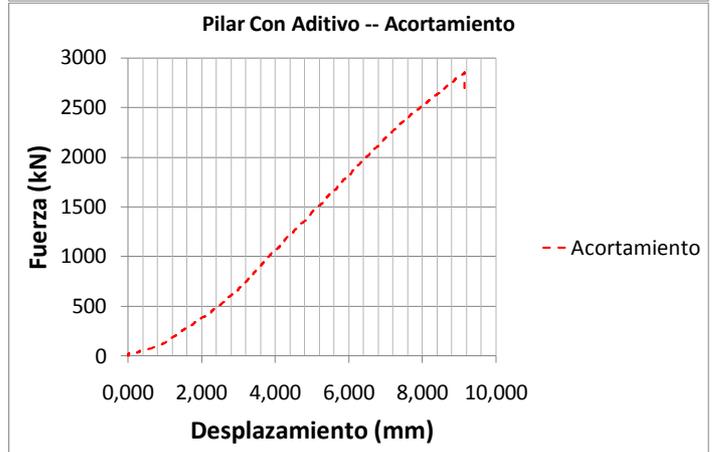


Figura 2d. Acortamiento del pilar



Como resumen de los resultados se destaca que el máximo acortamiento es de 9.15mm y la máxima deformación en Extremo Inferior Norte es de 2.80‰.

De las medidas de las deformaciones en las cuatro caras del soporte, se observa la dificultad de conseguir una carga perfectamente centrada en un elemento de 3m de longitud, tal y como muestra la diferente deformación en la cara norte o sur del elementos en su extremo superior (*Figura 2a*)

#### Pilar 2: Con nanotubos de carbono

En las *Fotografía 5* se muestra la fisuración detectada en la sección inferior en el instante de rotura.



Fotografía 6, Fisuración vertical en extremo superior por concentración de tensiones observada en rotura

Los resultados de deformaciones y desplazamientos frente a carga se representan en la *Figura 3*.

Figura 3a. Galga en Extremo Superior

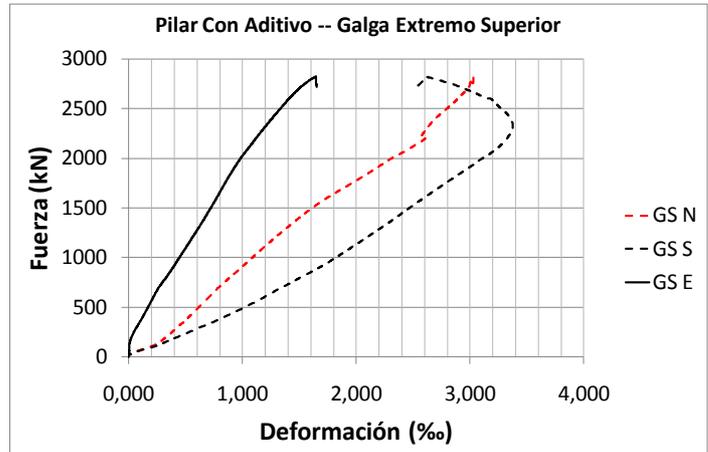


Figura 3b. Galga en Extremo Central

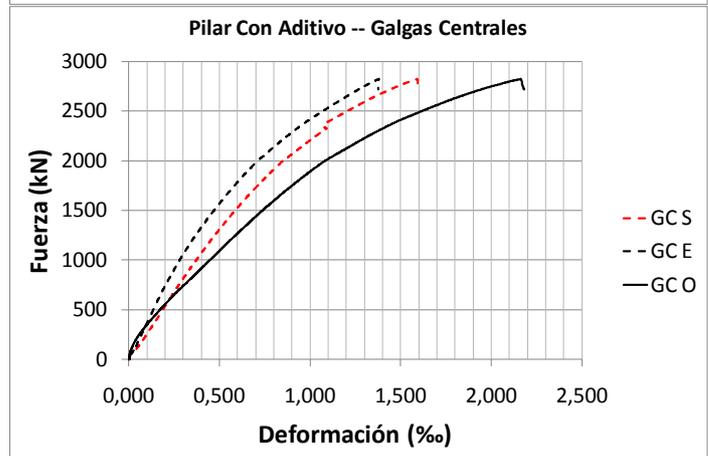


Figura 3c. Galga en Extremo Inferior

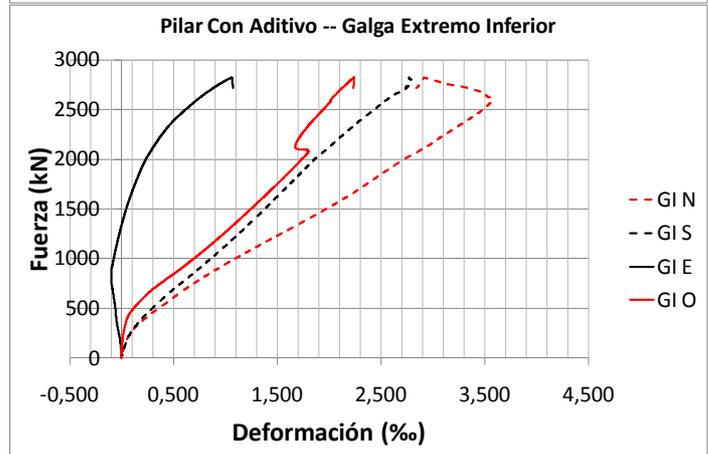
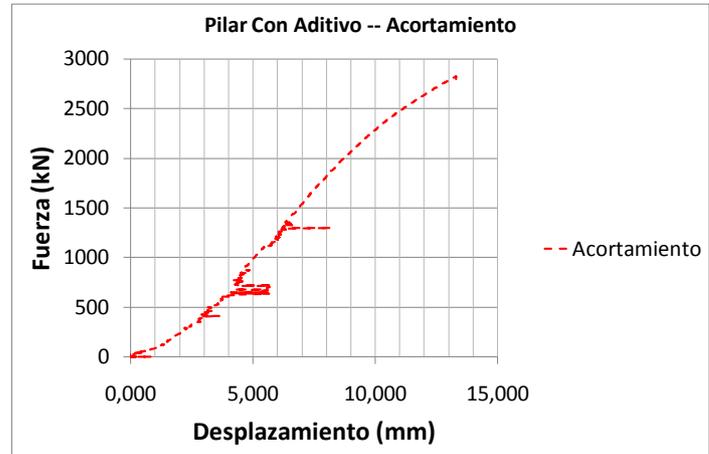


Figura 3d. Acortamiento del pilar



Como resumen de los resultados se destaca que el máximo acortamiento es de 13.31mm y la máxima deformación en Extremo Inferior Norte es de 3.57‰.

### **Conclusiones del ensayo**

Se refieren a continuación las siguientes conclusiones de los dos ensayos realizados y cuyos resultados se han presentado en este informe:

- La carga última de ambos soportes obtenida en los ensayos es muy similar, por lo que obviando los problemas que pudieran derivarse del nivel estructura (efectos de segundo orden o imperfecciones geométricas), se podría enunciar la escasa incidencia que la presencia de aditivo supone en la resistencia a compresión de la probeta.
- La presencia de aditivo con carácter fibrilar como el presente en el *Pilar 2* podría mejorar el comportamiento frente a la fisuración del hormigón, por lo que se podría estudiar el comportamiento de este material en pilares sometidos a flexocompresión, de manera que se genere un estado tensional en las piezas que dé lugar a tracciones.

## **CAPÍTULO 10. COMENTARIOS Y CONCLUSIONES**

## 10. Comentarios y conclusiones

Tras elaborar el estado del arte y desarrollar todo el proyecto podemos establecer una serie de conclusiones basándonos en el trabajo realizado.

Cabe decir, que esta adición experimental de nanotubos de carbono a un hormigón de alta resistencia y hormigón convencional no aporta los resultados que debiera o esperábamos inicialmente. No obstante, se ha comprobado la diferencia que existe entre usar nanotubos de carbono con un alto grado de pureza (95%) y otra clase de nanotubos con una pureza a nivel industrial (88%).

Señalar que con este proyecto se pretendía abordar el tema desde un punto de vista de mejora de las capacidades mecánicas del hormigón de referencia; no obstante, se han observado que hay otras propiedades como la permeabilidad, que se ven mejoradas en mayor o menor grado en función del contenido de nanotubos en la mezcla y la dosificación del hormigón base.

De esta forma, podemos establecer una relación de hipótesis que podrían ajustarse como conclusiones del proyecto desarrollado.

Comenzando por el punto mas obvio, las capacidades mecánicas, diremos que no se han obtenido, ni mucho menos los resultados esperados: un material con una resistencia a tracción de 150 GPa y un módulo de Young de 1,3 TPa (dependiendo a que estudio nos remitamos, ya que hay gran variedad de nanotubos y diferentes métodos de caracterizarlos) debería transferir a la matriz cementante un grado de resistencia tanto a compresión como a tracción superior al de un hormigón convencional. Para nuestra sorpresa, nos damos cuenta con los experimentos realizados con morteros y hormigones de que esto no es ni mucho menos de esta forma. No obstante, nos preguntamos el por qué de ello, ya que en el desarrollo del estado del arte, los ensayos realizados con pastas de diversos autores daban buenos resultados (un aumento de la resistencia a compresión del 10% y un 35% de la resistencia a flexión)<sup>28,29</sup>.

Finalmente, podemos establecer una relación de hipótesis que podrían ajustarse como conclusiones al proyecto desarrollado y porqué no se han conseguido algunos de los objetivos de este.

La primera de estas hipótesis se podría formular exponiendo que todo lo que los nanotubos de carbono pueden hacer y afectar a la matriz lo encontramos a nivel micro y nanométrico. (fig 1, fig. 2)

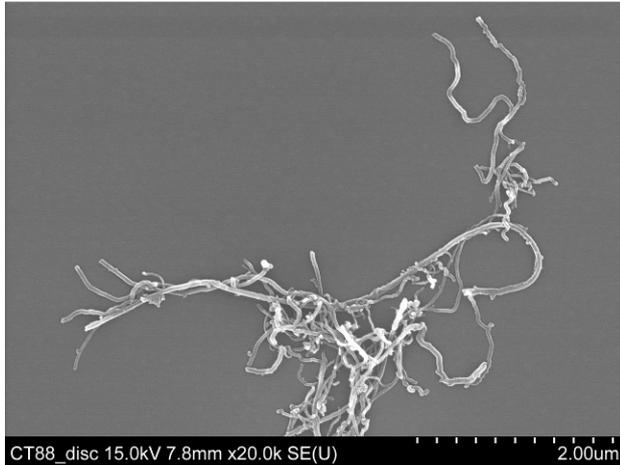


Fig 1. NTC en SEM a 20.0k aumentos



Figura 2. CEM I 52,5 R en SEM a 5.00k aumentos

Como vemos en la primera imagen (fig.1) encontramos una muestra de nanotubos de carbono visualizada en el microscopio electrónico (SEM) a 20.000 aumentos. Si prestamos atención a la escala nos daremos cuenta de que efectivamente, el tamaño de los nanotubos oscila entre 5-8 micrómetros de largo y los 20-30 nanómetros de diámetro. Como ya sabíamos, el tamaño de esta partícula es muy pequeña y su relación longitud/diámetro es muy alta.

Sin embargo, atendiendo a la segunda imagen (fig.2) encontramos una partícula de cemento CEM I 52,5-R el cual fue utilizado para realizar las determinaciones de pastas con nanotubos de carbono y vemos que efectivamente esta partícula es mucho mas grande que un nanotubo de carbono.

Tras ver esas imágenes llegamos a la conclusión de que, evidentemente, con esa diferencia de tamaños no podríamos obtener nunca buenos resultados porque los nanotubos de carbono no colaboran conjuntamente la matriz: Es decir, el cemento no envuelve a los nanotubos de carbono para que aporten sus propiedades al mortero. Mas bien es al revés, los nanotubos envuelven a las partículas de cemento.

Si esto efectivamente añadimos que el mortero lleva una serie de componentes inertes que no reaccionan con el agua para formar nuevos compuestos y que, a pesar de ello, también tienen un tamaño mucho mayor que el de los nanotubos (2 mm)

creando por lo tanto, poros mas grandes que el tamaño de los NTC, concluiremos en que es lógico que no veamos grandes cambios respecto a un control.

A continuación veremos unas imágenes de SEM de un fragmento de mortero con nanotubos de carbono en el que se aprecia la idea perfectamente.

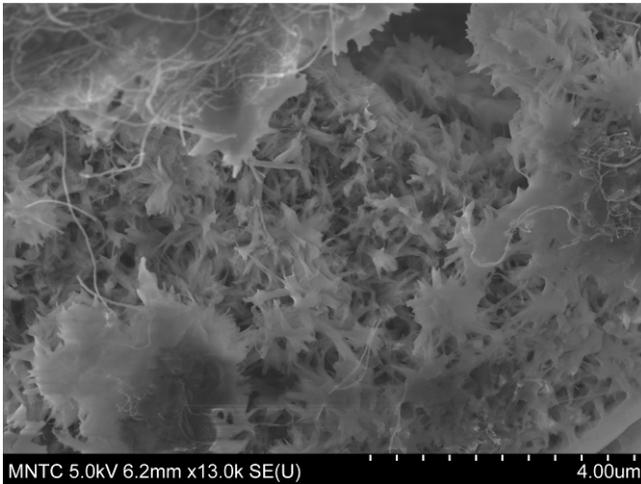


Figura 3 Mortero con nanotubos de carbono (13000 aumentos)

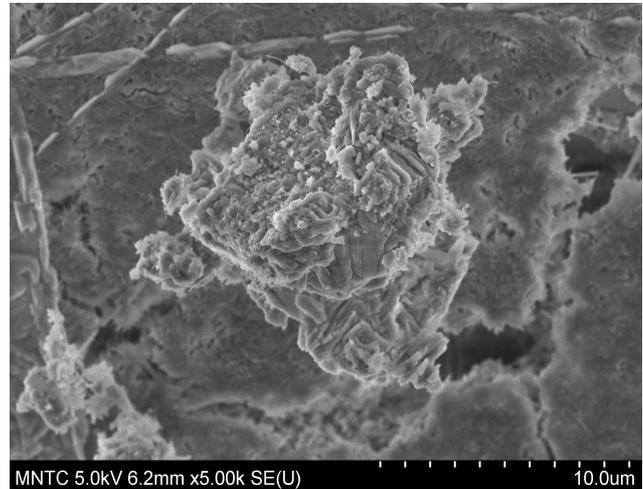


Figura 4. Mortero con nanotubos de carbono (5000 aumentos)



## **REFERENCIAS Y ENLACES**

- [1] Mraz, S.J. (2005). "A new buckyball bounces into town".
- [2] Hirsch, A. and Vostrowsky, O. (2007) "*Functionalization of Carbon Nanotubes, in Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*". Chapter 1.
- [3] Journet, C. Bernier, P. (1998) "*Production of carbon nanotubes*"
- [4] Susan B. Sinnott a; Rodney Andrews Critical. (2001) "*Reviews in Solid State and Materials Sciences. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications*"
- [5] Phillip F. Schewe and Ben Stein (1996) "*Physics News Update, The American Institute of Physics Bulletin of Physics News, Number 279 (Story #2)*"
- [6] Guanghua Gao, Tahir Cagin (1997) "*Energetics, Structure, Mechanical and Vibrational Properties of Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT)*"
- [7] E. DUJARDIN, AND T. W. EBBESEN, AND A. KRISHNAN, AND P. N. YIANILOS, AND, M. M. J. TREACY, (1998) "*Young's Modulus of Single-Walled Nanotubes*",
- [8] E. Hernández and Angel Rubio (1999) "*Nanotubes: Mechanical and Spectroscopic Properties*"
- [9] ", L. Forró, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, R. Basca, N. H. Thomson, S. Garaj, L. Thien-Nga, R. Gaál, A. Kulik, B. Ruzicka, L. Degiorgi, A. Bachtold, C. Schönenberger, S. Pekker, K. Hernadi, (1999) "*Electronic and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes*"
- [10] P.C-Aïtcin (1998) High Performance Concrete

- [11] Makar, J, Marjeson, J, Luh, J. (2005) *“Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications”*
- [12] Dimitrios Tasis, Nikos Tagmatarchis, Alberto Bianco and Maurizio Prato (2006) *“Chemistry of Carbon Nanotubes”*
- [13] Aïtcin, Pierre – Claude (2007) *“Binders for Durable and Sustainable Concrete (Modern Concrete Technology)”*
- [14] Makar, J.M.; Beaudoin, J.J. (2003) *“Carbon nanotubes and their application in the construction Industry”*
- [15] S. Wansom, N.J. Kidner, L.Y. Woo, T.O. Mason (2006) *“AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites”*
- [16] Geng Ying Li a,b,, Pei Ming Wang , Xiaohua Zhao (2006) *“Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites Geng Ying Li a,b,, Pei Ming Wang , Xiaohua Zhao”*
- [17] Xuli Fu and D.D.L. Chung (1996) *“Submicron carbon filament cement-matrix composites for electromagnetic interference shielding”*
- [18] D.D.L. Chung (2006) *“Comparison of submicron-diameter carbon filaments and conventional carbon fibers as fillers in composite materials”*
- [19] V. Shanov, Yeo-Heung Yun, M. J. Schulz (2006) *“Synthesis and characterization of carbon nanotube materials”*
- [20] J. Vera-Agullo, V. Chozas-Ligero, D. Portillo-Rico, M.J. García-Casas, A. Gutiérrez-Martínez, J.M. Mieres-Royo, and J. Grávalos-Moreno *“Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials”*
- [21] A. Cwirzena, K. Habermehl-Cwirzena, A.G. Nasibulinb, E.I. Kaupinenb, P.R. Mudimelab, V. Penttala (2009) *“SEM/AFM studies of cementitious binder modified by MWCNT and nano-sized Fe needles”*
- [22] Hongjie Dai (2000) *“Carbon nanotubes: opportunities and challenges”*

[23] Grigorij Yakovlev, Jadvyga Keriené, Albinas Gailius, Ingrida Girniené (2006)  
*“Cement Based Foam Concrete Reinforced by Carbon Nanotubes”*

[24] Geng Ying Li, Pei Ming Wang , Xiaohua Zhao (2005)  
*“Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes”*

[25] Xin Jiang, Torsten L. Kowald, Thorsten Staedler and Reinhard H. F. Trettin (2003):  
*“Carbon nanotubes as a new reinforcement material for modern cement-based binders”*

[26] Y. Sáez de Ibarra, J.J. Gaitero and I. Campillo (2000): *“Atomic force nanoindentation of cement pastes modified by nanotube dispersions”*

[27] Simone Musso, Jean-Marc Tulliani, Giuseppe Ferro, Alberto Tagliaferro (2009):  
*“Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behaviour of cement composites”*

[28] Xin Jiang, Torsten L. Kowald, Thorsten Staedler and Reinhard H. F. Trettin (2003):  
*“Carbon nanotubes as a new reinforcement material for modern cement-based binders”*

[29] Y. Sáez de Ibarra, J.J. Gaitero and I. Campillo (2000): *“Atomic force nanoindentation of cement pastes modified by nanotube dispersions”*

[30] Simone Musso, Jean-Marc Tulliani, Giuseppe Ferro, Alberto Tagliaferro (2009):  
*“Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behaviour of cement composites”*

[1]83133:1990 Áridos para hormigones. Determinación de las densidades, coeficiente de absorción y contenido de agua del árido fino.

[2]UNE EN 83134:1990. Áridos para hormigones. Determinación de las densidades, porosidad,

[3]Coeficiente de absorción y contenido en agua del árido grueso.

[4]UNE EN 480-8:1998 Aditivos para hormigones morteros y pastas. Determinación del estrato seco convencional.

[5]UNE-EN-1015-3. Ensayos morteros. Determinación de la consistencia en mesa de sacudidas

[6]UNE-EN 12390-3:2003 Ensayo de compresión a 1,2,7 y 28 días.

[7]UNE-EN 12390-5:2001 Ensayo a flexión a 28 días.

[8]UNE-EN 12390-6:2001. Ensayo brasileño (tracción indirecta) a 28 días. UNE-EN 12390-6:2001

[9]UNE-EN 12350-6:2006. Ensayo determinación de la densidad en estado fresco y endurecido

[10]UNE 83.318:94. Ensayo de retracción autógena y seca

[11]UNE-EN 12390-8:2001 Ensayo de permeabilidad al agua a 28 días.

[12]UNE-EN 183316:96. Ensayo de determinación del módulo de young a 28 días

[I] <http://students.chem.tue.nl/ifp03/images/mwnt.gif>

[II] [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a7/C60\\_isosurface.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a7/C60_isosurface.png)

[III] <http://mrbarlow.files.wordpress.com/2009/04/carbon-nanotube.jpg>

[IV] <http://www.robaid.com/wp-content/gallery/carbon-nanotubes/nanotube.jpg>

[V] <http://students.chem.tue.nl/ifp03/images/image015.jpg>

[VI] <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/images/cvd.gif>

