UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Departamento de Construcciones Arquitectónica

TÉSIS DOCTORAL

Efecto de la adición de cal en las propiedades mecánicas y durabilidad de hormigones con altos contenidos en cenizas volantes silíceas.

Autor **Rafael Calabuig Pastor**

Dirigida por **Dr. Javier Benlloch Marco**
Dr. Manuel Valcuende Payá

Valencia noviembre 2015

Resumen.

Se investiga un conglomerante con menor “huella de carbono”, mediante la sustitución de 50% de cemento Portland (CP) por ceniza volante silícea (CV), añadiendo cal hidratada (CL) y siendo la relación CL/CV=0,20 (en algunos CL/CV será 0,10). En trabajos anteriores, en los que participa este autor (Calabuig y Lorca, 2009; Lorca et al., 2014), se estudiaron las ventajas de sistemas ternarios CP:CV:CL con buenos resultados. En esta investigación se pretende dar un paso más para mejorar estos sistemas. Para ello se muele conjuntamente la CV y CL “(CV:CL)m” aumentando la finura, mejorando la homogeneidad y reactividad de ambos componentes.

Esta tesis comprende investigaciones sobre el comportamiento físico y puzolánico de la cal hidratada en sistemas simples CP y binarios CP:CV. También estudia la resistencia a compresión de microhormigones variando la relación agua/conglomerante (w/b) y el tipo de conglomerante, contrastando los resultados respecto del conglomerante CP:(CV:CL)m. En estos sistemas binarios la relación CP/CV=1 y la relación CL/CV=0,20.

Se hace un estudio de durabilidad de microhormigones con relación w/b=0,5, contrastando las prestaciones de los sistemas CP y CP:CV respecto de CP:(CV:CL)m. Las pruebas consisten, fundamentalmente, en durabilidad del hormigón frente a sulfatos y corrosión de las armaduras. Para el seguimiento del grado de corrosión de las armaduras de acero se han aplicado técnicas electroquímicas, midiendo la resistencia a la polarización de probetas curadas en agua (referencia) y sometidas a corrosión por cloruro y cloruro-sulfato. A la vez, se hace un seguimiento de la resistividad del hormigón, en las mismas probetas, dado que dicho valor es determinante en la difusión de cloruros.

Una aplicación de interés del conglomerante CP:CV:CL puede ser como componente de hormigones autocompactantes aprovechando las propiedades de cohesión y viscosidad que proporciona la cal hidratada al hormigón fresco.

Los resultados de esta tesis muestran que, en sistemas simples de CP, en ausencia de otros finos, la cal hidratada funciona como un fino inerte, de manera similar a los finos calizos, mejorando la resistencia mecánica del sistema a corto plazo. En estos sistemas, cuando están saturados de finos (finos calizos o ceniza volante), la adición de CL, aparentemente, no produce ningún efecto sobre la resistencia mecánica. En sistemas binarios CP:CV (CP/CV=1), la adición de CL ha mejorado siempre la resistencia mecánica a todas las edades.

En igualdad de condiciones, el conglomerante CP:(CV:CL)m (en microhormigones variando w/b) mejora con claridad la resistencia mecánica de sistemas CP:CV y CP:CV:CL a todas las edades estudiadas. También, a largo plazo, un año, este conglomerante supera la resistencia a compresión en microhormigones hechos solo con CP. El conglomerante CP:(CV:CL)m, mejora la durabilidad de sistemas CP:CV en todas las pruebas realizadas. Respecto de la corrosión de las armaduras, cuando el contenido de cal fue CL/CV=0,2, tiene un comportamiento similar al CP, mejorando cuando el ataque es sólo de cloruros, ofreciendo mayor resistencia a la penetración de ión Cl^- para las edades estudiadas. Por otra parte, respecto a la carbonatación del hormigón con CP:(CV:CL)m mejora los sistemas CP:CV siendo algo peor que en sistemas sólo con CP.

Se realizan análisis termogravimétricos para comprobar la presencia de $Ca(OH)_2$ a largo plazo en estos conglomerantes. Los resultados de esta prueba a 360 días manifiestan un contenido muy bajo de $Ca(OH)_2$, cuando el conglomerante fue CP:CV (CP/CV=1). Este sistema se puede considerar prácticamente autoneutralizado, no ocurriendo lo mismo en sistemas con adición CL.

En condiciones de laboratorio, más severa que las condiciones naturales, se puede afirmar que este conglomerante tiene unas prestaciones excelentes, pudiendo competir con ventaja si no con un CEM I 52,R sí con otros cementos con adiciones, contemplados en RC-08. Cierto es que estos conglomerantes que contienen CV, requieren periodos de curado más largos.

Palabras clave: Ceniza volante, cal hidratada, autoneutralización, ataque por sulfatos, corrosión de armaduras.

Abstract.

One binder with less "carbon footprint" is investigated, by replacing 50% of cement Portland (CP) siliceous fly ash (CV), adding hydrated lime (CL) being the CL/CV=0.20 ratio (in some CL/CV will be 0.10). In previous work, in which these authors, (Calabuig and Lorca, 2009, Lorca et al, 2014) are involved, the advantages of CP ternary systems studied were CV:CL with good results. This research aims to go a step further to improve these systems. For this purpose, the CV joint grinding and CL "(CV:CL)m" increasing fineness and improving homogeneity and reactivity of both components.

This thesis comprises research into the physical behavior and/or hydrated lime pozzolan in simple systems and binary CP:CP:CV. It also studies the compressive strength of binder varying the ratio water/binder (w/b) the type of binder, contrasting the results with respect to the binder CP:(CV:CL)m. These binary systems CP/CV=1 ratio and CL/CV=0.20 ratio.

A study of durability of microconcretes is relative w/b=0.5, contrasting the performance of CP and CP:CV systems CP:CV regarding (CV:CL)m. The tests consist mainly on the durability of concrete against sulfate, and reinforcement against corrosion. To monitor the degree of corrosion of steel reinforcements techniques electrochemical were applied, measuring the polarization resistance of specimens cured in water (reference) and exposed to corrosion by chlorides and chloride-sulfate, monitoring at the same time resistivity of concrete specimens, as these results are crucial to understand the spreading of the chlorides.

An interesting application of the binder CP:CV:CL may be as a component of self compacting concrete based on the properties of cohesion and viscosity providing hydrated lime to fresh concrete.

The results of this thesis show that in simple CP systems in the absence of other fine, hydrated lime acts as an inert fine, fine limestone similar manner, improving the mechanical strength of short-term system. In these systems, when saturated of fines (fine limestone or fly ash), CL adding apparently no effect on the mechanical strength. In binary systems CP:CV (CP/CV=1), the addition of CL has always improved mechanical strength at all ages.

Being equal, the binder CP:(CV:CL)m (binder varying w/b) clearly improves the mechanical strength of CP systems: CP and CV:CV:CL to all ages studied. Also, in the long-term (one year) this binder exceeds the compressive strength binder made only with CP. The binder CP:(CV:CL) m, improves the durability of CP systems. Regarding the reinforcement against corrosion, when the lime content was CL/CV=0.2, CP has similar behavior, improving only when the attack of chlorides and offering greater resistance to Cl^- ion penetration for the studied ages. Moreover, regarding the concrete carbonation CP:(CV:CL)m improves systems CP:CV, expert systems being a little worse than only with CP.

One thermogravimetric analysis is performed to verify the presence of $Ca(OH)_2$ in the long term in these binders. The results of this test to 360 days show a very low content of $Ca(OH)_2$, when the binder was CP:CV (CP/CV=1). This system can be considered practically self-neutralization, which did not happen in addition CL systems.

Under laboratory conditions, more severe than natural conditions, we can say that this binder has excellent performance and can compete very well, if not with a CEM I 52 R itself, with other cements with the additions listed in RC-08. It is true that these binders containing CV require longer curing periods.

Keywords: fly ash, hydrated lime, self-neutralization, sulphate attack, reinforcement corrosion.

Resum.

S'investiga un conglomerant amb menor "huella de carbono", mitjançant la substitució de 50% de ciment Portland (CP) per cendra volant silícia (CV), afegint calç hidratada (CL) sent la relació CL/CV=0,20 (en alguns CL/CV serà 0,10). En treballs anteriors, en els quals participa aquest autor (Calabuig i Lorca, 2009; Lorca et al., 2014), es van estudiar els avantatges de sistemes ternaris CP:CV: CL amb bons resultats. En aquesta investigació es pretén fer un pas més per millorar aquests sistemes. Per a això es mol conjuntament la CV i CL "(CV:CL)m" augmentant la finor, millorant l'homogeneïtat i reactivitat de tots dos components.

Aquesta tesi comprèn investigacions sobre el comportament físic i/o putzolànic de la calç hidratada en sistemes simples CP i binaris CP:CV. També estudia la resistència a compressió de formigons variant la relació aigua / conglomerant (w/b) i el tipus de conglomerant, contrastant els resultats respecte del conglomerant CP:(CV:CL)m. En aquests sistemes binaris la relació CP/CV=1 i la relació CL/CV= 0,20.

Es fa un estudi de durabilitat de formigons amb relació w/b=0,5, contrastant les prestacions dels sistemes CP:CP:CV respecte de CP:(CV:CL)m. Les proves consisteixen, fonamentalment, en durabilitat del formigó enfront de sulfats i corrosió de les armadures. Per al seguiment del grau de corrosió de les armadures d'acer s'han aplicat tècniques electroquímiques, mesurant la resistència a la polarització a provetes curades en aigua (referència) i sotmeses a corrosió per clorurs i clorur-sulfats. Alhora, es fa un seguiment de la resistivitat del formigó a les mateixes provetes atès que aquest valor és determinant en la difusió de clorurs.

Una aplicació d’interès del conglomerant CP:CV:CL pot ser com a component de formigons auto-compactants aprofitant les propietats de cohesió i viscositat que proporciona la calç hidratada al formigó fresc.

Els resultats d'aquesta Tesi mostren que, en sistemes simples de CP, en absència d'altres fins, la calç hidratada funciona com un fi inert, de manera similar als fins calcaris, millorant la resistència mecànica del sistema a curt termini. En aquests sistemes, quan estan saturats de fins (fins calcaris o cendra volant), l'addició de CL, aparentment, no produeix cap efecte sobre la resistència mecànica. En sistemes binaris CP:CV(CP/CV=1), l'addició de CL ha millorat sempre la resistència mecànica a totes les edats.

En igualtat de condicions, el conglomerant CP:(CV:CL)m (en formigons variant w/b) millora amb claredat la resistència mecànica de sistemes CP:CV i CP:CV:CL a totes les edats estudiades. També, a llarg termini, un any, aquest conglomerant supera la resistència a compressió en formigons fets només amb CP. El conglomerant CP:(CV:CL)m, millora la durabilitat de sistemes CP: CV en totes les proves realitzades. Respecte de la corrosió de les armadures, quan el contingut de calç va ser CL/CV=0,2, té un comportament similar al CP, millorant quan l'atac és només de clorurs i oferint major resistència a la penetració d'ió Cl^- per a les edats estudiades. D'altra banda, respecte a la carbonatació del formigó amb CP:(CV:CL)m millora dels sistemes CP:CV sent una mica pitjor que sistemes només amb CP.

Es realitzen anàlisis termogravimétrics per comprovar la presència de $Ca(OH)_2$ a llarg termini en aquests conglomerants. Els resultats d'aquesta prova a 360 dies manifesten un contingut molt baix de $Ca(OH)_2$, quan el

conglomerant va ser CP:CV (CP/CV=1). Aquest sistema es pot considerar pràcticament autoneutralitzad, no ocorrent el mateix en sistemes amb addició CL.

En condicions de laboratori, més severes que les condicions naturals, es pot afirmar que aquest conglomerant té unes prestacions excel·lents, podent competir amb avantatge si no amb un CEM I 52, R sí amb altres ciments amb addicions, previstes en RC-08. És cert que aquests conglomerants que contenen CV, requereixen períodes de curat més llargs.

Paraules clau: Cendra volant, calç hidratada, autoneutralització, atac per sulfats, corrosió d'armadures.

AGRADECIMIENTOS.

Me gustaría expresar mi gratitud a mis directores de tesis: Dr. Javier Benlloch Marco y Dr. Manuel Valcuende Payá, por sus comentarios detallados y constructivos, orientando el desarrollo de esta Tesis. También deseo expresar mi más sincero agradecimiento al equipo que compone el laboratorio de electroquímica: Dr. Juan Soto Camino, gran científico y mejor persona, por su ayuda indispensable en esta tesis; Dr. José Manuel Gandía Romero, cuyos conocimientos de electroquímica han sido de gran ayuda, y a José Enrique Ramón, científico emergente, siempre dispuesto a ayudar, también a Pablo Monzón por su ayuda. Muchas gracias también a Dr. Jordi Payá y Dr. Lourdes Soriano del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón por la colaboración en la realización de ensayos de finura láser, TG y FESEM e interpretación de resultados, importantes en esta tesis. Así mismo agradecer a Dr. Pablo Lorca por la ayuda prestada y el camino que hemos hecho juntos en el tema de adición de cal a conglomerantes. Agradecer al Departamento de Construcciones Arquitectónicas por prestar las instalaciones y equipos.

Quiero expresar mi agradecimiento a mis compañeros y amigos del Laboratorio de Materiales de Construcción que han estado cerca y siempre dispuestos a colaborar: José Ramón Albiol, Elías Arilla, Manolo Calabuig, Luis García, Jesús Martínez y otros.

Una mención especial a mi familia que ha sufrido mis horas de aislamiento trabajando en esta Tesis. A mi mujer Julia, mis hijos Paloma y Borja y nieto Daniel. También a mis padres que ya no están.

.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1.- Objetivos 3

1.2.- Ámbito general del proyecto 4

1.3.- Estructura de la Tesis 7

CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE

2.1 Sostenibilidad 11

2.2 Cemento Portland 15

2.3 Adiciones minerales 27

2.4 Cal hidratada 35

2.5 Ceniza volante 41

2.6 Finos calizos 52

2.7 Adición de cal hidratada 55

2.8 Hormigón autocompactante 59

2.9 Durabilidad 63

CAPÍTULO III PROGRAMA EXPERIMENTAL

3. Introducción 89

3.1 Parte I. Comportamiento CL en sistemas CP:CP:CV. 91

3.2. Parte II: Influencia de la molienda en la resistencia a compresión de microhormigones “(CV:CL)m”, variando w/b 94

3.3 Parte III. Estudio de durabilidad de microhormigones (CV:CL)m 96

3.4 Parte IV. Hormigón autocompactante con conglomerante CP:CV: 99

3.5 Resumen de ensayos 100

CAPÍTULO IV. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

4 Introducción 103

4.1 Materiales componentes de pastas y hormigones 103

4.1.1 Cemento 103

4.1.2 Ceniza volante CV 104

4.1.3 Cal hidratada CL 107

4.1.4 Molienda conjunta de CV y CL (CV20CL)m. 108

4.1.5 Áridos 110

4.1.6 Superplastificante. 110

4.2. Preparación de probetas y ensayos 111

4.2.1 Tipos y forma de probetas. 111

4.2.2 Curado de probetas. 113

4.3 Descripción de ensayos. 114

4.3.1 Ensayo a compresión en microhormigones. 114

4.3.2 Ataque químico por sulfatos, inmersión continua. 114

4.3.3 Ataque físico-químico por sulfatos . 115

4.3.4 Expansión por sulfatos. 115

4.3.5 Carbonatación. 116

4.3.6 Penetración de agua bajo presión. 117

3.3.7 Medida de la intensidad de corrosión. 118

3.3.8 Conductimetría. Medida de la resistividad 121

3.3.9. Migración de cloruro no estacionario 122

3.3.10. Difusión de cloruros en el hormigón 123

3.3.11. Cloruros libres 124

3.3.12 Método colorimétrico de detección de cloruros 125

4.4 Ensayos complementarios. 125

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Parte I. Comportamiento de la cal hidratada en sistemas CP y CP:CV. 129

5.1.1 Sistemas simples CP. Acción cal hidratada y/o filler calizo 129

5.1.1a Adición de filler calizo. 131

5.1.1b Adición de filler calizo. 133

5.1.1c Adición cal hidratada. 135

5.1.1d Adición cal hidratada. 137

5.1.2 Sistemas binarios CP:CV. Acción cal hidratada en CP/CV=1 139

5.1.2a. Adición CL. 139

5.1.2b. Adición CL. 141

5.1.2c. Adición CL. 143

5.1.2d. Adición CL 145

5.1.3 Evolución de resistencia de conglomerantes PC, PC:CV y PC:CV:CL 147

5.1.3a CP:CV:CL 147

5.1.3b CP:CV:CL 149

5.1.3c CP:CV:CL 151

5.1.4 Conclusiones Parte I 153

5.2. Parte II. Resistencia a compresión de microhormigones moliendo conjuntamente CV y CL “(CV:CL)m”, variando w/b 155

5.2.1 Relación w/b=0,60. 157

5.2.2 Relación w/b=0,50. 159

5.2.3 Relación w/b=0,45. 161

5.2.4 Relación w/b=0,40. 163

5.2.5 Relación w/b=0,36. 165

5.2.6 Resistencia a compresión aumentando (CV:CL)m. 171

5.2.7 Conclusiones Parte II. 173

5.3. Parte III. Durabilidad microhormigones (CV:CL)m 175
3.5.1 Durabilidad del hormigón 176
5.3.1a Resistencia compresión y deterioro físico tras ataque por sulfatos 177
5.3.1b Expansión por sulfatos, 188
5.3.1c Carbonatación. 190
5.3.1d Penetración de agua bajo presión 191
5.3.1e Absorción de agua, ASTM:C 642 192
5.3.1f Conclusiones de durabilidad del hormigón 190

5.3.2 Durabilidad de las armaduras 195
5.3.2a Migración de cloruro no estacionario. 195
5.3.2b Difusión de cloruros 199
5.3.2c Cloruros libres 201
5.3.2d Resistividad del hormigón 204
5.3.2e Medida de la I_{corr} y resistividad eléctrica 206
5.3.2e_1 Probetas curadas en agua 207
5.3.2e_2 Solución cloruro 209
5.3.2e_3 Solución cloruro-sulfato 211
5.3.2f Conclusiones durabilidad de las armaduras 221

5.3.3 Ensayos complementarios 223
5.3.3a Termogravimetría (TG) 223
4.4.3 b Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) 225

Parte IV. Conglomerante CP:CV:CL en hormigón autocompactante. 231
5.4.1 Hormigón autocompactante CP:CV:CL variando w/b. 231
5.4.2. Hormigón autocompactante en sistemas simples y ternarios con relación w/b 0,5. 233

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES GENERALES
6.1 Introducción 237
6.2 Conclusiones 239
6.3 Trabajos futuros 247

Bibliografía 249

Anejo I Lista de símbolos y abreviaturas 259
Anejo II Listado de figuras y tablas 261
Anejo III Termogravimetría. 267

CAPÍTULO I

Introducción

1.1 Objetivos.

El reto de esta investigación es diseñar hormigones para proyectos en armonía con la naturaleza, utilizando el concepto de desarrollo sostenible. Esto implica el uso de materiales de alto rendimiento, respetuosos con el medio ambiente y producidos a un coste razonable.

Los objetivos principales de la presente Tesis son:

Diseñar un conglomerante con menor huella de carbono, sustituyendo el 50% del cemento Portland (CP) por ceniza volante (CV) añadiendo cal hidratada (CL), manteniendo unos niveles de resistencia y durabilidad semejantes a hormigones de 100% CP, estimados a largo plazo.

Mejorar el sistema CP:CV:CL estudiado por Lorca et al. (2014), moliendo conjuntamente ceniza volante y cal hidratada, (CV:CL)m.

Mejorar las prestaciones del sistema CP:CV por el propuesto, CP:(CV:CL)m con relación w/b=0,5. Las relaciones entre los componentes serán: CP/CV=1 y CL/CV=0,20 (En algunos CL/CV será 0,10).

Conseguir hormigones autocompactantes, con el conglomerante CP:CV:CL, a un coste razonable desde un punto de vista ecológico y económico, reduciendo CP, aditivos y finos.

1 2 Ámbito general del proyecto. Motivación.

Las emisiones de CO_2 en la fabricación del clínker de cemento Portland son muy altas, siendo necesario el uso de materiales cementantes con menor huella de carbono. Se puede lograr un hormigón más sostenible, “green concrete”, mediante la sustitución de parte del cemento Portland por materiales cementantes suplementarios (SCM). El reemplazo parcial de CP por CV, tiene limitaciones debido a la cantidad de $Ca(OH)_2$ liberada en la hidratación del CP. Además, cuando se sustituye una parte importante del CP por SCM puzolánicos, estos consumen $Ca(OH)_2$ y podría provocar la autoneutralización de la matriz cementante, (Bouzoubaa et al., 2001). Por este motivo se añade cal hidratada para mejorar la hidratación de la CV y evitar la autoneutralización del sistema.

En el estudio de Calabuig y Lorca, (2009) se planteó mejorar el comportamiento de hormigón con altos volúmenes de sustitución de cemento Portland (CP) por ceniza volante baja en calcio (CV) con la adición de cal hidratada (CL), obteniendo resultados satisfactorios. Posteriormente en otro estudio Lorca et al. (2014) se profundizó más en estos sistemas, llegando a conclusiones de interés como la siguiente: “El uso del conglomerante CP:CV en microhormigones, con alta reducción de cemento Portland (50%-75%), la adición de cal hidratada produce mayor reacción puzolánica, no sólo se observó a través de mediciones mecánicas, sino también por análisis termogravimétricos”.

De los estudios anteriormente citados, se observó cierta dificultad para dispersar la cal hidratada respecto del conglomerante en un amasado convencional, llegando a apreciarse grumos de cal de difícil dispersión. También la cal hidratada comercial presenta cierto número de partículas

agregadas de difícil dispersión, aumentando de manera considerable el tamaño medio de partícula. En esta investigación se pretende mejorar estos sistemas. Para ello se muele conjuntamente la CV y CL, que en adelante llamaremos “(CV:CL)m”, a la vez que se aumenta la finura tanto de la CV como de CL, mejorando la reactividad de estos componentes. El valor para definir la finura será el tamaño medio de partícula medido por granulometría láser.

El programa experimental se divide en cuatro partes:

- Parte I. Estudia el comportamiento físico y puzolánico de la cal hidratada en sistemas CP y CP:CV. También se hace un contraste de los sistemas CP, CP:CV CP:CV:CL variando la procedencia del cemento.

- Parte II. Estudia la resistencia a compresión de microhormigones con distintos conglomerantes (CP; CP:CV; CP:CV:CL y CP:(CV:CL)m), variando w/b. Se obtendrán valores de resistencia a corto y largo plazo (360 días).

- Parte III. Estudia de durabilidad de microhormigones con relación w/b 0,5 (w/b 0,4 en un caso) variando el tipo de conglomerante. Se realizan pruebas de durabilidad tanto del hormigón como de las armaduras.

- Parte IV. Se estudia una aplicación del conglomerante CP:CV:CL en hormigón.

Se realizan otros ensayos complementarios para ayudar en la interpretación de los resultados anteriores, como granulometrías láser de los distintos conglomerantes, así como termogravimetría (TG) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Y finalmente se discuten los resultados de las distintas pruebas para llegar a unas conclusiones.

1 3 Estructura de la Tesis.

Metodología. Se plantea un esquema de trabajo en cinco capítulos.

CAPÍTULO I	Introducción
CAPITULO II	Estado del arte
CAPITULO III	Planteamiento experimental
CAPITULO IV	Materiales y procedimientos
CAPITULO V	Resultados experimentales y discusión
CAPITULO VI	Conclusiones y trabajo futuro
Bibliografía	
Anejos	

Capítulo I. Es una introducción de la tesis que resume la estructura y los objetivos. Capítulo II. Estado del arte. Ofrece una revisión de la literatura de la parte que afecta a esta investigación. Se estudia el cemento Portland y el uso de materiales cementantes suplementarios SCM, en especial la sustitución de CP por altos volúmenes de CV y las ventajas en estos sistemas de la adición de cal hidratada, estudiando la durabilidad de sistemas CP:CV. También se detalla la fabricación de hormigón autocompactante desde el punto de vista de normativa aplicable y propiedades. El Capítulo III, detalla el proyecto experimental y en el Capítulo IV se da una descripción detallada de los materiales y procedimientos empleados. El siguiente capítulo, Capítulo V, proporciona los resultados de los diferentes ensayos para diferentes sistemas. También en este capítulo se discuten los resultados, con base en estudios previos en la literatura. El Capítulo VI resume las conclusiones más importantes de la tesis. A parte, también se incluye bibliografía empleada. Y al final se incorporan anejos de interés.

CAPÍTULO II

ESTADO DEL ARTE

2.1 SOSTENIBILIDAD

La Instrucción EHE-08 permite y fomenta el empleo de materiales más respetuosos con el medio ambiente. El Art. 77.2, identifica una serie de criterios que permiten a cualquiera de los diferentes agentes (Fabricante, Constructor, Dirección Facultativa, etc.) diferenciar aquellos productos que pueden tener mayores valores añadidos desde el punto de vista medioambiental.

En el Anejo 13 EHE-08, respecto del índice de contribución de la estructura a la sostenibilidad dice lo siguiente: “La sostenibilidad es un concepto global, no específico de las estructuras de hormigón, que requiere que se satisfagan una serie de criterios medioambientales, así como otros de carácter económico y social”. Los criterios que menciona este Anejo se refieren exclusivamente a actividades relativas a las estructuras de hormigón. En el caso particular de la optimización del cemento, el criterio está asociado al empleo de subproductos industriales y uso de adiciones tanto al cemento como al hormigón, empleando materias primas que minimicen las emisiones de CO_2 o que se obtengan mediante procesos que consuman menos energía.

2.1.1 Desarrollo sostenible. El reto es diseñar proyectos en armonía con la naturaleza, utilizando el concepto de desarrollo sostenible. Esto implica el uso de materiales de alto rendimiento, respetuosos con el medio ambiente y producidos a un costo razonable.

Uso de cemento Portland. Para el desarrollo sostenible de la construcción es importante la reducción de CO_2 asociado a la fabricación y uso de cemento Portland (CP) (Khokhar et al., 2010). A pesar de los esfuerzos de

la industria, la producción de clínker de CP sigue siendo uno de los principales emisores de CO_2 que contribuye aproximadamente al 7% del global de GHG (green-house gases) que conducen al calentamiento global (Moriconi 2007; Thomas 2010; Arezoumandi et al., 2013). Para disminuir la el impacto ambiental de las estructuras de hormigón armado, debe reducirse el contenido de clínker mediante la sustitución de una parte de CP por materiales cementantes suplementarios (SCM), como por ejemplo, ceniza volante (CV), (Dinakar et al., 2008; Younsi et al., 2011; Lothenbach et al., 2011; Arezoumandi et al., 2013). Por otra parte, según Thomas (2010), en un hormigón con conglomerante CP:CV, incluso a niveles de reemplazo relativamente altos de CP, no se ve afectado negativamente cuando se utiliza cemento Portland con caliza (ej. CEM IIA-L) en lugar de CP sin adiciones, permitiendo así mayor reducción de clínker.

En el caso de hormigón autocompactante se requiere mayor cantidad de finos, lo que en muchos casos hace necesario aumentar la cantidad de cemento. En estos casos se deben aumentar las adiciones minerales para reducir la cantidad de cemento, a niveles razonables, para un desarrollo sostenible. Según Nehdi et al., (2004), se puede fabricar hormigón autocompactante mediante la sustitución de hasta el 50% de CP por adiciones minerales, tales como ceniza volante, escoria granulada de alto horno y finos calizos. Se propone la adición de cal hidratada para mejorar la cohesión de estos hormigones, reduciendo el contenido total de finos incluyendo el cemento.

La producción de CP es muy superior a los SCM más conocidos, escoria de alto horno y ceniza volante, y no están disponibles en todas las zonas. En consecuencia, niveles más altos de reemplazo sólo se pueden lograr, de

forma generalizada, si se utiliza una gama más amplia de SCM, como puzolanas naturales y arcillas activadas. Los finos calizos son una adición particularmente interesante, debido a su bajo coste y cerca de cero emisiones asociadas de CO_2, y pueden reaccionar con aluminatos de calcio para llenar espacios de carboaluminatos de calcio (Matschei et al., 2007; Lothenbach et al., 2008). También el coste relativo del transporte de un material voluminoso, como el cemento, significa que para mejorar la sostenibilidad será necesario el uso de materiales locales. La variabilidad de materiales locales, particularmente para el uso como SCM es un reto importante. Por estas razones, la sostenibilidad sólo puede lograrse a través de la posibilidad de utilizar una gran variedad de distintas combinaciones de materiales cementantes adaptados a los disponibles locales (Scrivener y Nonat 2011).

Uso de ceniza volante. El aumento significativo del uso de CV en el hormigón reduce significativamente las emisiones de CO_2 (Solikin et al., 2013). Aunque la CV se produce a partir de la generación de electricidad del carbón, importante emisor de CO_2, se considera sin emisiones de CO_2, ya que es un subproducto de la generación de energía y tendría que eliminarse si no se reutiliza (Thomas 2010). Es conocido que la CV puede mejorar muchas de las propiedades del hormigón fresco y endurecido, así como reducir los gases de efecto invernadero asociado con el uso del CP. En el caso de hormigón autocompactante el uso de CV reduce la demanda de agua, cemento, finos, arena y la necesidad de aditivos moduladores de la viscosidad (VMA). También se han utilizado, con éxito, cenizas de fondo de quema del carbón como reemplazo de arena en el desarrollo de hormigón autocompactante (Dinakar et al., 2013).

Tabla 2.1 Beneficio ambiental por cada 10% de sustitución de CP por SCM.

Beneficio ambiental	10% Escoria	10 % C V
Ahorro de emisiones CO_2	8,6 %	8,5 %
Ahorro de energía	6,0 %	7,0 %
Reducción de material extraído	1,4%	1,5 %

Fuente: SCA Slag Cement association 2009. Slag Cement in concrete nº 22.

Uso de cal hidratada. Según Lorca et al., (2014), el reemplazo parcial de cemento Portland por puzolanas, como ceniza volante, tiene sus limitaciones debido a la cantidad de hidróxido de calcio generado en la mezcla. Estos autores consiguen mejorar los sistemas CP:CV altos en CV, añadiendo cal hidratada, abriendo la posibilidad de aumentar las adiciones y mejorar la durabilidad de estos hormigones.

Impacto medioambiental del cemento Portland y cal hidratada. La cal hidratada tiene impacto de 0,78 respecto del cemento Portland (tabla 2.2).

Tabla 2.2 Impacto medioambiental CP y CL, Argüello y Cuchí, (2008).

Coste energético por kg de materia				Emisión de CO_2 por kg materia		
CP	4.360 MJ	1.211 kWh	1	CP	0.410 kg	1
CL	3.430 MJ	0.953 kWh	0,79	CL	0.320 kg	0,78

Para mejorar la sostenibilidad de estructuras de hormigón en obra pública y edificación se debe:

- Aumentar el uso de materiales cementantes suplementarios (SCM).
- Desarrollo y uso de nuevos SCM.
- Desarrollo y uso de diferentes tipos de clínker.

.

2.2.1 CEMENTO PORTLAND (CP).

El cemento Portland es un conglomerante hidráulico; es decir, un material inorgánico finamente molido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece por medio de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua. El endurecimiento hidráulico se debe principalmente a la hidratación de los silicatos de calcio, aunque también participan los aluminatos cálcicos (EN 197-1).

El cemento Portland está compuesto de: clínker Portland (una mezcla de silicatos y aluminatos en diversas proporciones) con otros componentes principales o adiciones (puzolanas, escorias y caliza), y al que para retardar el proceso de fraguado se añade sulfato de calcio.

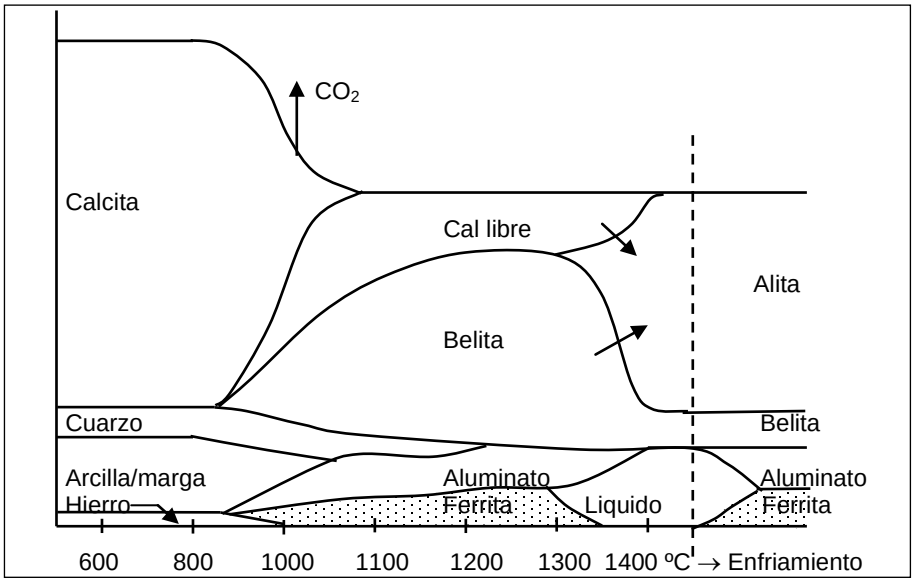
El clínker de CP es un material hidráulico, del que más de dos tercios son silicatos cálcicos. El resto contiene aluminio, hierro y otros componentes. La relación CaO/SiO_2 debe de ser ≥ 2 y el óxido de magnesio $MgO \leq 5\%$ (EN 197-1). El clínker consta esencialmente de cuatro fases cristalinas: silicato tricálcico C_3S (alita), silicato bicálcico βC_2S (belita), aluminato tricálcico C_3A y ferritoaluminato tetracálcico C_4AF, íntimamente asociadas entre sí. También contiene otros minerales tales como los sulfatos de calcio (yeso, anhidrita y/o hemihidrato), calcita, óxido de calcio, óxido de magnesio y, habitualmente sulfatos de Na y K (Na_2SO_4, K_2SO_4). La hidratación de estos compuestos forma diversos hidratos, tales como: silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), portlandita, ettringita, monosulfoaluminato de calcio o monocarboaluminato de calcio (Mehta, 1993; Scrivener, 2004; Lothenbach y Winnefeld, 2006; Quennoz y Scrivener, 2013). En la práctica, la composición química del CP se suele expresar en términos de óxidos,

mediante el uso de las ecuaciones de Bogue. A esta estimación de la composición química del clínker, se le conoce como composición potencial (Mehta, 1993).

Abreviaturas usuales en la composición del clínker de CP.

C = CaO	S = SiO_2	A = Al_2O_3	F = Fe_2O_3	M = MgO
$ = SO_3	K = K_2O	N = Na_2O	H = H_2O	$\underline{C}$ = CO_2

Fig 2.1 Diagrama esquemático que muestra las variaciones en los contenidos típicos de fases, durante la formación de clínker de CP (Mehta, 1993).



2.2.2 Estructuras cristalinas y reactividad de las fases del clínker CP.

La composición química de las fases del clínker de CP industrial no es exactamente C_3S, C_2S, C_3A, y C_4AF. Estos compuestos incluyen impurezas tales como magnesio, sodio, potasio, y azufre, que poseen la capacidad de entrar en soluciones sólidas de las principales fases del clínker (Mehta 1993). Las imperfecciones estructurales cristalinas representan la inestabilidad de estos compuestos con el agua.

Tabla 2.3: Principales componentes del clínker de CP y sus características en las pastas de cemento hidratadas (Taylor, 1997).

Abreviatura	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Nombre	Alita	Belita	Aluminato	Ferrita
% en CP	40-80	0-30	3-15	4-15
Reactividad	Alta	Baja	Alta	Baja
Impurezas	Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO	Al_2O_3, Fe_2O_3 Na_2O, K_2O, SO_3	Fe_2O_3, Na_2O K_2O, MgO	MgO, SiO_2 TiO_2

Silicatos de calcio. Las formas impuras de C_3S y βC_2S se conocen como alita y belita. La estructura de alita (C_3S) es irregular, pero los poros intersticiales formados son mucho más grandes que en el caso de la belita. Esto hace que alita (C_3S) sea mucho más reactiva que belita (C_2S). Otra forma cristalográfica es γC_2S que tiene una estructura ordenada y no es reactiva (Mehta, 1993). La alita del clínker contiene 3-4% de óxidos de sustitución, siendo los cationes más importantes: Mg^{2+}, Al^{3+} y Fe^{3+}. Cuando el CP es alto en belita suele contener 4-6% de los óxidos de sustitución. Según Taylor (1997), si se trata de un clínker alto en SO_3, la belita tiende a ser alta en ese componente.

Aluminato y ferrita. Pueden existir varios aluminatos de calcio hidráulicos en el sistema CaO-Al_2O_3, sin embargo, el C_3A es el compuesto principal de alúmina en el clínker de CP. Las estructuras cristalinas de los aluminatos, C_3A y C_4AF son muy complejas, similares a los silicatos de calcio, conteniendo en sus estructuras también cantidades significativas de impurezas tales como: magnesio, sodio, potasio y sílice (Mehta, 1993). Según Taylor (1997), en el C_3A se suelen sustituir importantes proporciones de Ca y Al, del orden de 13 a 20 %, siendo el contenido de Na_2O equivalente del orden de 1 a 4%.

Óxido de calcio y magnesio. El óxido de calcio no combinado o cal libre (CaO), lo contienen la mayoría de los clínkeres en proporciones altas; en el caso de ser mayores de 2,5 %, puede causar expansión (Gamá 1979; Labahn y Kohlhaas, 1985). Según Mehta (1993), el CaO rara vez está presente en cantidades significativas en los CP modernos. Por otra parte, el magnesio presente en el clínker, generalmente procede de la dolomita, componente habitual en la mayoría de calizas. Una parte del MgO entra en solución sólida en las diferentes fases, pero en proporciones altas puede quedar MgO libre, causando expansión semejante al CaO (Gamá 1979; Labahn y Kohlhaas, 1985; Mehta, 1993;). Los óxidos cristalinos MgO, CaO formados a alta temperatura se hidratan lentamente y la reacción de hidratación es capaz de causar expansión en hormigones endurecidos. El MgO cristalino formado a alta temperatura (> 1400 ºC) es mucho menos reactivo con el agua que el CaO cristalino, expuesto a la misma temperatura. Esta es la razón por la cual, en virtud de temperaturas de curado normales, la presencia de cantidades significativas de CaO cristalino en CP puede causar expansión en el hormigón, mientras que una cantidad similar de MgO cristalino generalmente resulta inofensivo (Gamá 1979; Mehta 1993).

Compuestos alcalinos y sulfato. Los álcalis (K, Na) en el clínker provienen de los componentes de arcilla, presentes en las materias primas y en el carbón. Sin embargo los sulfatos (en el clínker) proceden generalmente del combustible. La presencia de sulfatos alcalinos solubles tiene una influencia significativa en las reacciones de hidratación iniciales del cemento. A veces, se añade sulfato a propósito en forma de yeso en el crudo, para conseguir mayor reactividad (Mehta 1993). Cuando el CP se pone en contacto con agua, los sulfatos alcalinos solubles se disuelven rápidamente (5 min),

liberando en la solución K, Na y S (azufre). Otros sólidos menos solubles tales como yeso, anhidrita y calcita se disuelven parcialmente hasta que se alcanza el equilibrio en la solución de poro (Lothenbach y Winnefeld, 2006).

2.2.3 Hidratación. La hidratación es un proceso más complejo que la clínkerización, ya que el clínker requiere añadir por lo menos dos compuestos más, el agua y sulfato. Además hay que incluir los álcalis (Na_2O y K_2O). La complejidad del sistema se puede incrementar por la adición de calcita y otros SCM (ceniza volante, humo de sílice, escoria, puzolanas etc.). El yeso y otras fases de sulfato de calcio se consumen antes de 24 horas, mientras que las fases del clínker se hidratan a diferentes velocidades; las fases alita y aluminato reaccionan más rápidamente que belita y ferrita (Taylor, 1997). El silicato tricálcico (alita) tiende a dominar el periodo de hidratación temprana, que comprende el fraguado y desarrollo de la resistencia inicial (Bullard et al., 2011). Por otra parte, la hidratación del subsistema $C_3A+SO_4^{2-}$ tiene importancia en la determinación de los requisitos de sulfato de calcio. Los sulfatos alcalinos solubles se disuelven fácilmente, liberando en la solución K, Na y S (Mehta, 1983; Matschei et al., 2007; Bullard et al., 2011). La hidratación de CP forma principalmente, C-S-H, portlandita, fases Afm y AFt. Pero en presencia de pequeñas cantidades de calcita, normalmente incluida en todos los CP, hay que añadir también el monocarbonato de calcio (Lothenbach y Winnefeld, 2006; Lothenbach et al., 2008a).

<u>Alita y belita</u>. La hidratación del los silicatos produce una familia de hidratos C-S-H, estructuralmente similares, pero con relación C/S y contenido de agua combinada variable. En general, el C-S-H es poco cristalino y forma un sólido poroso que tiene características de un gel rígido (Mehta, 1983;

Taylor, 1997). La composición química de C-S-H varía con la relación w/c, temperatura, y edad de hidratación. Es habitual referirse a estos hidratos como C-S-H. Esta notación no indica una composición fija, siendo aproximadamente $C_3S_2H_3$ (Mehta, 1983).

Las principales reacciones de los silicatos son las siguientes:

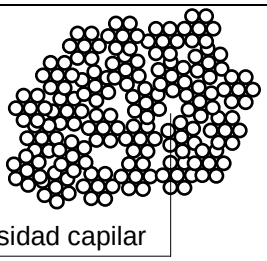
$$\mathbf{2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH}$$
61% 39% en peso

$$\mathbf{2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH}$$
82% 18% en peso

El C_3S libera un 39%, en peso, de portlandita frente al 18% de C_2S. Para sistemas que incluyen SCM puzolánicos, que consumen CH en su reacción, se deben primar cementos ricos en C_3S.

El elemento básico de C-S-H es más o menos esférico y de aproximadamente 2 nm. Estos componentes fundamentales floculan para formar unidades mayores (Jennings, 2000). Ver figura 2.2

Fig 2.2 Esquema de gel C-S-H

	La porosidad de gel y la porosidad capilar dependen de la relación w/c y grado de hidratación (Jennings, 2000). El factor principal que determina la resistencia mecánica y durabilidad, es el grado de llenado de espacios o, a la inversa, la porosidad capilar del sistema (Lothenbach et al., 2008a)

<u>Aluminatos.</u> A efectos de hidratación, el C_3A y C_4AF se deben estudiar juntos, ya que los productos formados en presencia de sulfato tienen composiciones químicas variables, pero son estructuralmente similares.

Según Mehta (1993), en general, la reactividad de la fase ferrita es algo más lenta que C_3A. El C_3A es la fase más reactiva en el clínker de CP (Donatello et al., 2013). Según Bullard et al. (2011), en ausencia de sulfato, el C_3A, a diferencia de la alita, no tiene un periodo de reacción lenta y la reacción es casi instantánea. La hidratación C_3A, sin sulfato, es incontrolada y puede conducir a la rápida formación de hidratos de aluminato de calcio, C_2AH_8 y C_4AH_{13}, que son metaestables y mal ordenados, los cuales con el tiempo se transforman en estructuras de tipo C_3AH_6 (Mehta 1983; Bullard et al., 2011; Donatello et al., 2013).

Sistemas C_3A:$CaSO_4$. Se añade sulfato de calcio en forma de yeso ($CaSO_4$ $2H_2O$) para regular el fraguado, pero también pueden estar presentes anhidrita ($CaSO_4$) y hemihidrato $CaSO_4$ ½H_2O (Bullard et al., 2011). El patrón general de la reacción de C_3A:$CaSO_4$ debe de ser similar al C_3S y para lograrlo se debe regular con precisión la dosificación de sulfato. Según Scrivener y Nonat (2011), la secuencia de la hidratación es la siguiente: reacción inicial en el primer contacto con el agua, desaceleración rápida, seguida por un periodo de reacción lenta antes de que aumente de nuevo la velocidad. A parte de las interacciones del sulfato sobre el C_3A se han publicado importantes investigaciones sobre la mejora de la hidratación de alita en presencia de SO_4^{2-} (Taylor, 1997; Bullard et al., 2011; Donatello et al., 2013).

Según Quennoz y Scrivener (2012), en presencia de sulfato de calcio, la reacción se puede dividir en dos etapas:

1ª Etapa se produce cuando el yeso está presente, se forma ettringita:

$$\mathbf{C_3A + 3C\$H_2 + 26H \rightarrow C_6A\$_3H_{32}}$$

Yeso ettringita (fase AFt) *Siendo $\$= SO_3$*

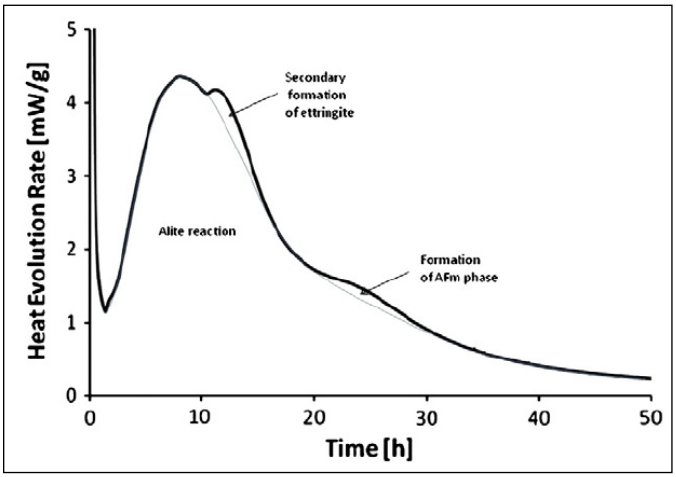
2ª Etapa se inicia cuando se agota la fuente de iones de sulfato. El C_3A restante reacciona con ettringita y agua para formar $C_4A\$H_{12}$

$$\mathbf{2C_3A + C_6A\$_3H_{32} + 4H \rightarrow 3C_4A\$H_{12}}.$$

Ettringita → monosulfoaluminato

Interacción entre los silicatos y aluminatos. En un análisis calorimétrico de un cemento Portland correctamente sulfatado, el segundo pico del aluminato, debe ocurrir después del pico principal de la hidratación de alita (en torno a 10 h), (Bullard et al., 2011).

Fig. 2.3 Curva calorimétrica típica de un CP correctamente sulfatado (Bullard et al., 2011).

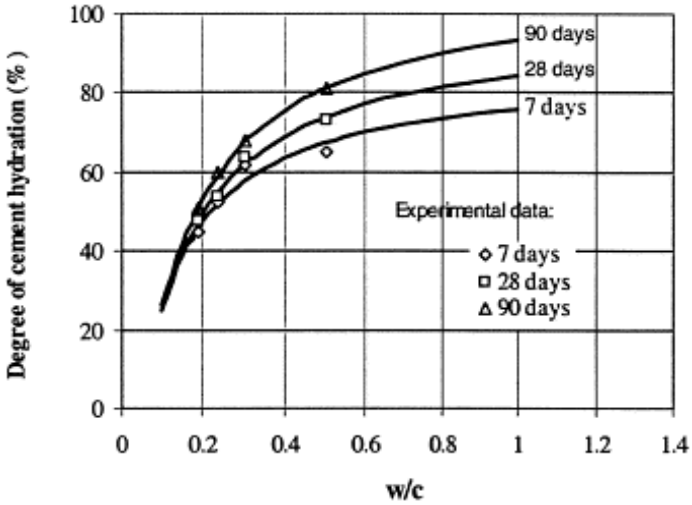


Muestra un pico típico de hombro, donde se forma ettringita secundaria y un pico ancho posterior correspondiente a la formación de fases AFm.

2.2.4 Influencia de la relación w/c, finura y temperatura. El CP tiene gran capacidad de reacción hidráulica, pero su reactividad y grado de hidratación depende mucho de la relación w/c, finura y temperatura de hidratación.

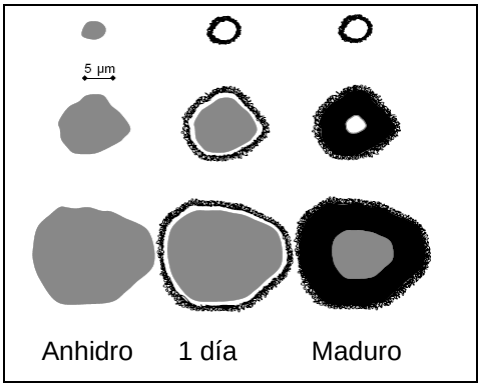
Relación w/b. Define la concentración de las pastas de cemento y habitualmente se emplea como índice de calidad por su importancia en las propiedades de los conglomerados. Según Neville (1981), bajas relaciones w/c disminuyen el grado de hidratación de las pastas de CP. También Lam et al., (2000), atribuye este fenómeno a la falta de espacio disponible para acomodar más productos de hidratación. En la fig. 2.4 se observa que cuando las relaciones w/c están por debajo de 0,35, difícilmente se sobrepasa el 60% de hidratación del CP. El resto de cemento queda anhidro. Por el contrario, en relaciones superiores a 1, se alcanzan valores muy altos de hidratación.

Fig. 2.4 Grado de hidratación en función de la relación w/c (Neville 1981).



Finura del cemento. El tamaño de partícula o finura, tiene gran importancia en el comportamiento de los conglomerantes. Se sabe que la finura del CP aumenta significativamente la resistencia a compresión a corto plazo, y en menor medida, a largo plazo (Termkhajornkit y Barbarulo, 2012). Generalmente, cuanto más fino es un cemento, más rápidamente reacciona. Sin embargo, el coste de la molienda y el calor desprendido en la hidratación, establecen algunos límites a la finura. Según Mehta (1993), las partículas de cemento de más de 45 μm son difíciles de hidratar y las mayores de 75 μm no se hidratan completamente.

Fig. 2.5 Esquema de la formación de capas de hidratación en el tiempo, de acuerdo con el tamaño del grano (Scrivener, 2004).



A un día, los granos están rodeados por una capa fina de C-S-H. Los pequeños se hidratan completamente a corto plazo y se mantienen como envolturas huecas de producto de hidratación. Los granos más grandes (más de 15 μm), suele quedar un núcleo anhidro.

Temperatura de hidratación. Según varios autores, las reacciones de hidratación se aceleran a temperaturas más altas (Lothenbach, 2007; Termkhajornkit y Barbarulo 2012; Quennoz y Scrivener 2013). Es conocido que la temperatura alta lleva a una rápida hidratación del CP y mayores resistencias a corto plazo. Sin embargo a medio y largo plazo (28 y 90 d), la resistencia del hormigón es más reducida, aunque el grado de hidratación es similar. Además, por encima de 50 ºC, crece el monosulfato a expensas

de ettringita y monocarbonato. Según Lothenbach et al. (2008a), con el aumento de temperatura, cambia la composición de hidratos y enlaces, disminuyendo el volumen de sólidos presentes y aumentando la porosidad capilar del sistema. Por lo tanto, influye negativamente en la resistencia a compresión. Otros autores indican que la hidratación del CP debe permanecer por debajo de 70 °C. A partir de esta temperatura se modifica el equilibrio de fases de sulfoaluminato de calcio (Lothenbach et al., 2008a; Termkhajornkit y Barbarulo 2012).

Calor de las reacciones de hidratación. Las reacciones de hidratación de CP son exotérmicas. Puede ser un problema en las primeras horas de hidratación, causando tensiones diferenciales en un hormigón joven, aún con poca cohesión (poca resistencia) y fisurar el elemento estructural. Según Mehta (1983), para un CP aproximadamente el 50 % del calor potencial se libera dentro de los primeros 3 días y el 90 % en los primeros 3 meses de la hidratación. El potencial de calor que puede desarrollar una pasta de CP se puede medir en un calorímetro, teniendo la forma que refleja la fig. 2.3. Esto significa la importancia que tiene el desarrollo de calor de los componentes del CP a corto plazo, como se aprecia en la tabla 2.4. Para un CP correctamente sulfatado, el segundo pico del aluminato, en una calorimetría, debe ocurrir después del pico principal de la hidratación de alita, en torno a 10 h (Bullard et al., 2011).

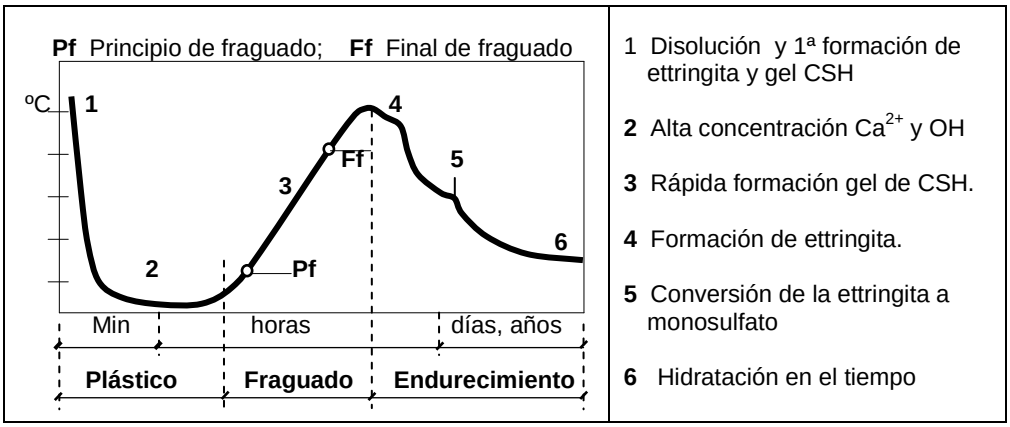
Tabla 2.4 Calor de hidratación del cemento Portland (cal/g)

Componente	3 días	90 días	13 años
C_3S	58	104	122
C_2S	12	42	59
C_3A	212	311	324
C_4AF	69	98	102

(Mehta, 1983)

2.2.4 Fraguado y endurecimiento. Para el hormigón son importantes los aspectos físicos, como estado plástico, fraguado y endurecimiento, que son diferentes manifestaciones de los procesos químicos en curso.

Fig. 2.6. Esquema del fraguado y endurecimiento y su dependencia del calor de hidratación.



Estado plástico. El agua libre, en una pasta de CP, es responsable de la plasticidad. El tiempo del estado plástico permite la colocación y compactado del hormigón.

Fraguado. El término fraguado implica la solidificación de la pasta cementante. El comienzo de la rigidez se llama principio de fraguado, marca el tiempo a partir del cual el hormigón tiene dificultades de colocación. En consecuencia, más allá de esta etapa, colocación, compactación y acabado del hormigón serán muy difíciles. El tiempo necesario para solidificar completamente, marca el final de fraguado (Mehta, 1983; Fernández Cánovas 2002).

2.3 ADICIONES MINERALES.

El término adición mineral podría extenderse a cualquier material inorgánico finamente dividido, si bien suele reservarse para aquellos materiales de carácter reactivo (puzolánicos o hidráulicos), (Payá 2005). En principio, podría considerarse a ciertos materiales, como el filler calizo, adiciones no activas. A estas adiciones también se les suele denominar materiales cementantes suplementarios (SCM). Las combinaciones de CP:SCM conducen a sistemas más complejos que sólo CP. Las propiedades de estos sistemas se centran en los aspectos mecánicos o durabilidad (Lothenbach et al., 2011). Cuando se sustituye parte de CP por SCM, cada una de estas adiciones minerales opera de una manera diferente pero cooperativa, de acuerdo con su tamaño de partícula y actividad física, puzolánica, hidráulica, o combinaciones de las tres, en relación con sus interacciones con la pasta de cemento (Isaia et al., 2003).

Payá (2005), manifiesta que Malhotra y Mehta (1996), definen las puzolanas y materiales cementantes (hidráulico) del siguiente modo:

Puzolana: Material silíceo o silíceoaluminoso, el cual posee de por sí baja o nula capacidad cementante, pero que, finamente dividido y en presencia de humedad reacciona químicamente con hidróxido cálcico, $Ca(OH)_2$, a temperatura ambiente, generando compuestos de propiedades cementantes.

Acción hidráulica: Es producida por materiales finamente divididos, no cristalinos o con baja cristalinidad, que contienen suficiente calcio para formar compuestos con características cementantes en un medio acuoso.

La norma EN 197-1 establece las adiciones minerales que pueden acompañar al clínker Portland que son: escoria granulada de alto horno, materiales puzolánicos, ceniza volante, esquisto calcinado, caliza y humo de sílice.

La norma EN 206-1 clasifica las adiciones al hormigón por su actividad física o química en Tipo I y II.

TIPO I……. Inertes o casi inertes.....Filler mineral, EN 12620

TIPO 2……. Puzolanas…… Ceniza volante, EN 450-1
Humo de sílice, EN 13263-1

Hidráulicamente activas. Escoria granulada de alto horno

Los SCM puzolánicos más usuales son: ceniza volante, humo de sílice y una variedad de puzolanas naturales tales como: arcilla y esquisto calcinado y ceniza volcánica. Mientras que los SCM hidráulicamente activos son: escoria granulada de alto horno y cenizas volantes altas en calcio (Mehta, 1993; Thomas, 2007). Según Donatello et al., (2013b), la sustitución parcial de CP por materiales puzolánicos, generalmente de 5% a 30% en masa, se ha demostrado que mejoran las propiedades de durabilidad de los cementos mezclados.

2.3.1 Composición. La química de los SCM se caracteriza en general, con la notable excepción de los finos calizos, por contener menos calcio que el CP (fig. 2.7). Debido a la amplia gama de SCM que se utiliza, tiene mucha importancia la composición, finura, cantidad de fases vítreas y condiciones de exposición (temperatura y HR). Por lo tanto, hay diferencias en los hidratos formados, que influyen en la resistencia y durabilidad. Según Lothenbach et al., (2011), para los niveles de sustitución normalmente

utilizados, los cambios más importantes son baja relación Ca/Si de C-S-H y consumo de portlandita.

Fig. 2.7 diagrama ternario CaO-Al_2O_3-SiO_2 de materiales cementantes. (Scrivener y Nonat, 2011; Canut, 2012)

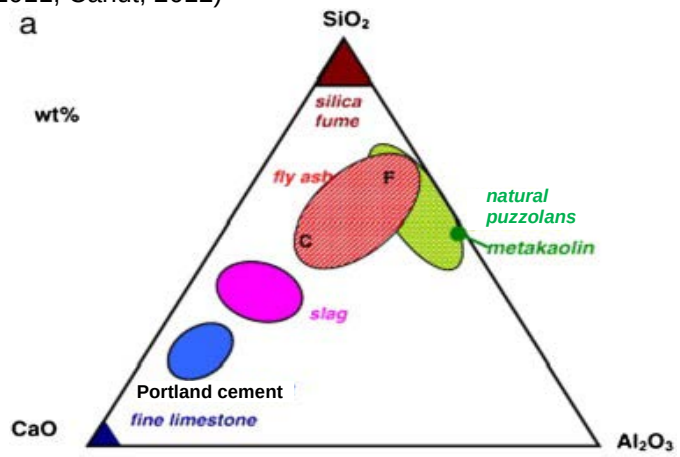


Fig. 2.8 Fases de hidratos del sistema CaO-Al_2O_3-SiO_2. Observe que en ausencia de carbonato o sulfato, C_3AH_6 será más estable que las fases AFm, (Scrivener y Nonat, 2011; Canut, 2012).

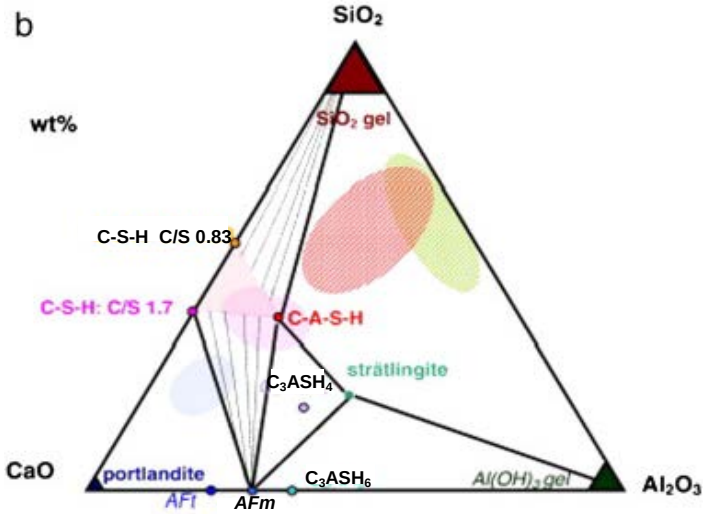


Tabla 2.5 Propiedades de los SCM de subproductos industriales (Canut, 2012).

Material	Ceniza volante	Humo de sílice	Escoria del alto horno
Origen	Combustión carbón	Ferro-aleaciones de silicio y silicio metálico	producción de hierro
Reacción	Puzolánica	Puzolánica	Hidráulica activa
Composición	Sílice, aluminio, calcio y ferrita	sílice amorfa	sílice, calcio, magnesio, aluminio
Densidad	2,10 a 2,78 g/cm^3	2,2 g/cm^3	2,6 g/cm^3
Finura	Esferas d_{50} 20 μm (10 -15% > 45 μm)	Esferas de polvo fino d_{50} 0,1 μm	Partículas < 45 μm con textura rugosa

2.3.2 Reactividad. La reacción de la mayoría de SCM es más lenta que las fases del clínker y se mejora con un pH alto (alcalinidad de la solución de poro) y temperatura (Fraay et al., 1989). También juega un papel importante la composición, finura y contenido de la fase vítrea de las adiciones. Es sabido que la alcalinidad va creciendo a lo largo del tiempo; por lo tanto, la reactividad SCM es despreciable a corto plazo. En este periodo, generalmente los cambios en la cinética de hidratación están dominados por el “efecto relleno”. Es aceptado que la reactividad de los componentes SCM amorfos tienden a ser más reactivos que los cristalinos, pero incluso en este caso hay excepciones, por ejemplo: las zeolitas cristalinas (con alta porosidad interna) reaccionan más rápido que los vidrios densos de escorias y ceniza volante. Según Scrivener y Nonat, (2011), los álcalis aumentan la velocidad de reacción de los vidrios, pero tales efectos se complican por la influencia negativa de los álcalis sobre la resistencia a largo plazo. También estos autores manifiestan que la concentración de iones en la solución de poro por la hidratación de alita y otros SCM al reaccionar, inhibe la disolución de la belita. Estos estudios indican el interés de minimizar el contenido belita en CP para ser utilizado con SCM.

La mejora de durabilidad de SCM puzolánicos se atribuye en gran parte a la “reacción puzolánica”, donde las fases reactivas silíceas y aluminosas

reaccionan con la portlandita para formar nuevas fases de tipo C-S-H o C-A-S-H, provocando un refinamiento en la estructura de poros, dificultando así la penetración y el movimiento de iones potencialmente agresivos tales como H^+, Cl^- y SO_4^{2-} (Donatello et al., 2013b). El uso de SCM ricos en sílice, influye en la cantidad y el tipo de hidratos formados. Los cambios más importantes son baja relación Ca/Si de C-S-H y consumo de portlandita. Por otra parte, los SCM ricos en alúmina aumentan la absorción de Al en C-S-H y las cantidades de hidratos de aluminato que se forman (Lothenbach et al., 2011). También en el caso de adición de CV, los sistemas CP:CV reducirán la cantidad de portlandita, aumentarán la cantidad de C-S-H (con baja Ca/Si) y cantidad de fases AFm. Sin embargo, si se sustituye CP por escoria de alto horno, el consumo de portlandita es insignificante incluso para niveles altos de sustitución. Según Lothenbach et al. (2011), dependiendo de la composición y la reactividad de los SCM, también se ven afectados el contenido de ettringita y otras fases AFm como monosulfato, monocarbonato y strätlingite. Según Payá (2005), los productos de la reacción puzolánica que más contribuyen al desarrollo de resistencias mecánicas son los silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) y los silicoaluminatos cálcicos hidratados (A-S-C-H).

En los sistemas CP:SCM hay que tener en cuenta por una parte las reacciones del CP, concretamente los C_3S y C_2S, y por otra la de las puzolanas, entre otros SiO_2. Al_2O_3.

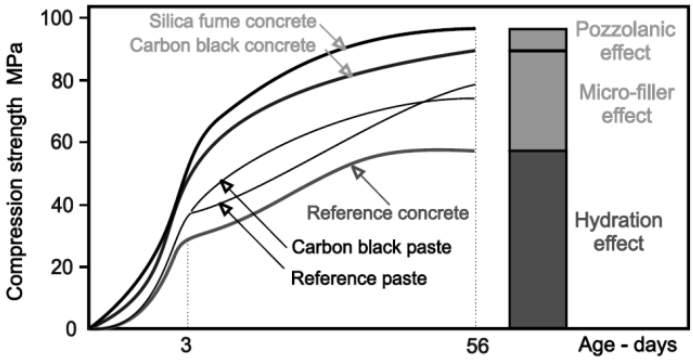
Reacciones CP	Reacciones puzolánicas
$C_3S + 4.3H_2O \rightarrow C_{1.7}SH_3 + 1.3CH$ $C_2S + 3.3H_2O \rightarrow C_{1.7}SH_3 + 0.3CH$	$SiO_2 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow$ S-C-H $Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow$ A-C-H $SiO_2 + Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow$ A-S-C-H

2.3.3 Efecto filler o relleno. Deschner et al. (2012), lo describen como, el efecto de la adición de un material que, inicialmente, no reacciona en sí mismo, pero mejora las propiedades mecánicas por dos mecanismos:

a) Proporciona sitios de nucleación adicionales en la superficie del relleno para los hidratos del CP.

b) Aumento efectivo de la relación w/c, cuando el total de la relación de agua-sólido (w/b) se mantiene constante.

Fig 2.9 Efecto filler, carbón black, y efecto filler-puzolánico del humo de sílice (Goldman y Bentur, 1993).

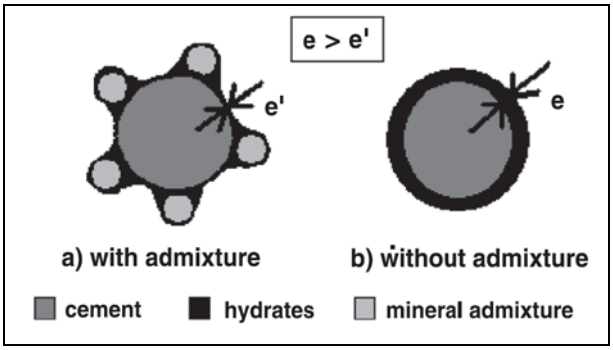


En el caso del humo de sílice, que por lo general mejora las propiedades mecánicas, incluso a un día, mediciones de ^{29}Si NMR no indican casi ninguna reacción puzolánica de humo de sílice en esta etapa (Lothenbach et al., 2011). Según Isaia et al., (2003) algunos investigadores han realizado pruebas con y sin cargas puzolánicas para cuantificar su acción sobre el aumento de la resistencia del hormigón. A este respecto Goldman y Bentur (1993), estudió un hormigón de alta resistencia (w/b=0,46) con un micro-filler inerte (carbón black) y humo de sílice (fig. 2.9). Estos autores concluyeron que el efecto micro-relleno es, al menos, igual de importante o

incluso más que el efecto puzolánico. Para otros autores, si los finos añadidos (inertes, puzolánicos o hidráulicos latentes) tienen una superficie específica mayor que el CP, mejora la hidratación de éste por efecto de polvo fino o “efecto relleno” (Gutteridge y Dalziel 1990a y b; Lothenbach et al., 2011). Según Lothenbach, et al., 2011), la reactividad de SCM se confunde a menudo con el efecto relleno.

Nucleación y crecimiento. Es conocido que la adición de un material de relleno fino, no necesariamente hidráulico, mejora la hidratación del CP. También la adición de CV, para misma relación w/c, mejora la resistencia mecánica a edad temprana. Esto puede ser debido a la presencia de partículas submicrométricas como sitios de nucleación, sobre la que se podrían formar hidratos (Gutteridge y Dalziel 1990a y b).

Fig. 2.10 Representación esquemática de una hipótesis que explica la mejora de la hidratación del CP (Lawrence et al., 2003).



El menor espesor de los hidratos en a) permite mejorar la disolución y difusión de las fases anhidras del clínker, aumentando la hidratación.

2.3.4 Efecto puzolánico. Muchos autores manifiestan que la reacción puzolánica es beneficiosa para el hormigón, aumenta la cantidad C-S-H, y en menor medida, hidratos de aluminato de calcio, reduciendo la permeabilidad del sistema. También se conoce que mejoran la resistencia a medio y largo plazo. Según Taylor (1964), los iones OH^- se unen a átomos de silicio y otros, formando una red con la consiguiente ruptura de los enlaces entre este último y átomos de oxígeno, iniciando la reacción puzolánica. En este mismo sentido también Xu y Sarkar (1994), supone que la reacción de las puzolanas, en soluciones cáusticas, hace que la superficie de partículas puzolánicas se cargue negativamente y las cargas positivas de Ca^{2+} son adsorbidas en la superficie del grano y se inicia la reacción. La reacción principal de cualquier material puzolánico es un ataque por iones OH^- contra la estructura SiO_2 o Al_2O_3-SiO_2.

2.4 CAL HIDRATADA

2.4.1 Introducción. La cal ha sido un material de construcción primario desde aproximadamente 10.000 a. C. Ya en los primeros tiempos de Roma, aparecen las primeras referencias respecto de la importancia de plasticidad de la cal. Vitruvio (siglo I a.C.) elogió la excelente plasticidad de la cal apagada (Atzeni et al., 2004; Ruiz-Agudo y Rodríguez-Navarro, 2010). La cal podría ser uno de los primeros nanomateriales utilizados por la humanidad (Rodriguez-Navarro et al., 2005). En la actualidad, las “cales de construcción” según EN 459-1, son utilizadas como conglomerantes para preparar morteros. Las propiedades que aporta son: en mortero fresco plasticidad, viscosidad y retención de agua; y en mortero endurecido, resistencia mecánica por reacción puzolánica y carbonatación. La cal más común en España, es “cal aérea cálcica hidratada” (CL), que procede de calcinación de calizas. Los parámetros de procesamiento durante la producción de cal (calcinación, apagado, y envejecimiento) influyen en las características microestructurales de cal viva (CaO) y cal apagada $Ca(OH)_2$ y, a su vez, en la trabajabilidad y el rendimiento de conglomerados a base de cal (Ruiz-Agudo y Rodríguez-Navarro, 2010). También Arizzi et al., (2012), manifiestan que con una composición similar de portlandita ($Ca(OH)_2$), brucita ($Mg(OH)_2$) y calcita ($CaCO_3$) pueden existir diferencias en su microestructura en función del proceso de fabricación de la cal, bien por métodos industriales o tradicionales.

También la cal se incorpora a materiales cementantes para mejorar su reactividad y completar su composición, como:

a) Activación escoria de alto horno con CL y sales de calcio soluble.

b) En conglomerante cal-puzolana como adición mineral activa.

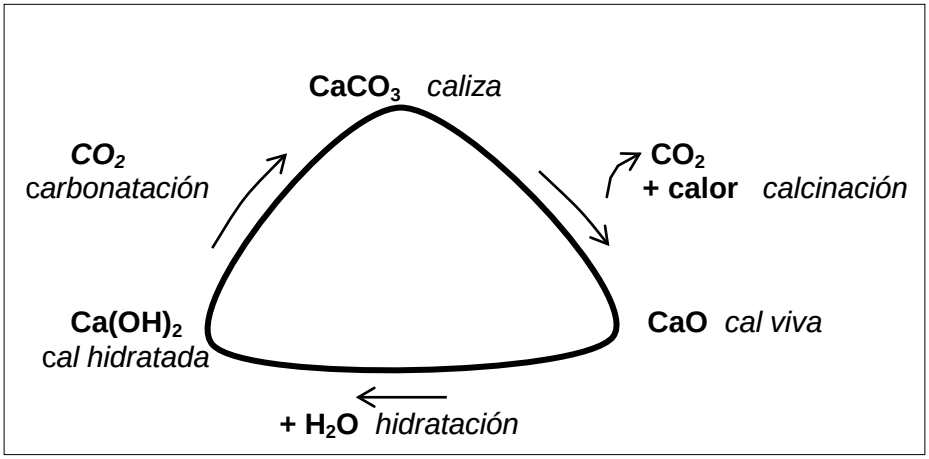
En investigaciones recientes se ha utilizado la cal hidratada como componente de sistemas CP:CV con bajo contenido de CP. En estos sistemas la CL mejora la hidratación de la CV aumentando la resistencia mecánica y la durabilidad (Martirena et al., 1998; Mira et al., 2002; Dopico et al., 2008; Barbhuiya et al., 2009; Calabuig y Lorca, 2009; Arezoumandi et al., 2013; Lorca et al., 2014). Dadas las propiedades de la cal aérea, plasticidad, viscosidad y retención de agua, debe tener un buen comportamiento como componente de hormigones autocompactantes.

Norma EN 459-1:2010. Cales aéreas para la construcción. Clasifica las cales aéreas en dos subgrupos:

a) Cal cálcica **CL** (Cal viva Q o bien cal hidratada S).

b) Cal dolomítica **DL** (Cal viva Q o Cal hidratada S).

Fig. 2.11 Esquema del ciclo de la cal aérea.



2.4.2 Fabricación de cal aérea. La materia prima tradicional para la obtención de cal cálcica es la piedra caliza, que en la práctica tiene algún grado de impurezas. Otra materia prima posible es la dolomita que daría lugar a cales dolomíticas. La descomposición del $CaCO_3$ se produce hacia los 900ºC y el $MgCO_3$ a temperatura algo menor. No es conveniente elevar la temperatura de calcinación más allá de la necesaria, dado que, la reactividad de la cal (CaO y MgO), depende de la temperatura de calcinación.

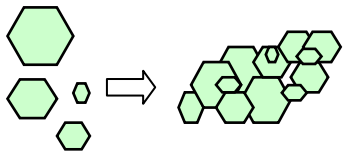
Apagado de la cal. En la fabricación de la cal viva, hay que distinguir entre los métodos tradicional "calcinado duro" (minoritario) y el de la industria moderna "calcinado suave". Los principios son los mismos pero los productos obtenidos muy diferentes (Armesto y Arilla, 1999). La cal viva industrial "calcinado suave", tiene un tamaño de partícula más pequeño y su mayor área superficial hace que esta cal viva sea más reactiva (Ruiz-Agudo y Rodríguez-Navarro, 2010). Normalmente la cal industrial se apaga con vapor, consiguiendo un hidrato seco, aunque también se puede apagar en fase líquida. Sin embargo, la cal procedente de métodos tradicionales, dada su lentitud de reacción, sólo se hidrata en fase líquida. El apagado al vapor favorece la formación de agregados cristalográficamente orientados que disminuyen la plasticidad. En la práctica, los problemas relacionados con el proceso de apagado de la cal viva altamente reactiva, pueden ser superados mediante la adición de alcoholes en el agua de apagado. Los alcoholes disminuyen la tensión superficial y ayudan a prevenir la aglomeración (Ruiz-Agudo y Rodríguez-Navarro 2010). Según Arizzi et al. (2012), la calidad de una cal depende del calcinado y apagado.

El apagado de la cal se basa en reproducir la siguiente reacción:

$$\mathbf{CaO + H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2} + \text{calor} \quad (1.153 \quad \text{kJ/kg de cal viva})$$

2.4.3 Microestructura de la cal apagada. La cal está compuesta de nanocristales de $Ca(OH)_2$ que presentan hábito hexagonal en forma de plaquetas, mostrando una gran tendencia a la aglomeración durante el secado (Arizzi et al., 2012). Generalmente, el tamaño individual de los nanocristales de $Ca(OH)_2$ varía de 30 hasta 200 nm, y un espesor de 10-30 nm, existiendo también algunas partículas de tamaño mayores de 1-3 μm (Rodríguez-Navarro et al., 2005). Según Arizzi et al. (2012), las partículas $Ca(OH)_2$ tienden a formar agregados frecuentes de 4 a 6 μm, que son polidispersos angulares y están formados, sobre todo, por nanocristales de portlandita mayoritariamente no orientados, aunque en ocasiones se ha encontrado cierto alineamiento. Los cristales agregados orientados al azar son reversibles y suelen ser dominantes en las cales. Sin embargo, se ha observado un mayor número de agregados cristalográficamente orientados en cales de hidrato seco industrial. La agregación orientada en cales hidratadas en seco, debió ocurrir durante la producción industrial (Ruiz-Agudo y Rodríguez-Navarro 2010). La agregación irreversible es perjudicial para el comportamiento coloidal de $Ca(OH)_2$ ya que la plasticidad depende fuertemente de la abundancia de coloides (submicrométricos). Algunos agregados tienden a romperse durante el almacenamiento prolongado en el agua, dando agregados más pequeños, así como cristales de portlandita individuales de tamaño nanométrico (Ruiz-Agudo y Rodríguez-Navarro 2010).

Fig. 2.12 Esquema de agregación de cristales de $Ca(OH)_2$.

 Nanocristales → <u>Agregado</u> $Ca(OH)_2$	Agregados o flóculos de cal: • No orientados, son reversibles • Orientados son irreversibles Las partículas coloidales se pueden ensamblar irreversiblemente a través de un sistema de unión orientado (epitaxia).

2.4.4 Plasticidad y viscosidad. La viscosidad de la cal apagada (cal hidratada) depende de la microestructura de la cal viva, que es sobre todo determinada por las condiciones de calcinación de la piedra caliza. Las cales industriales con apagado a vapor suelen dar pastas frescas con baja viscosidad y plasticidad. En general, las pastas de cal, apagada en fase líquida, muestran una mayor plasticidad y trabajabilidad que las preparadas en seco (Ruiz-Agudo y Rodríguez-Navarro 2010). Es evidente que la microestructura y finura de la cal afecta a la demanda de agua y la viscosidad de los morteros en estado fresco (Arizzi et al., 2012). Además, las pastas de lechadas de cal (con exceso de agua) generalmente mejoran su reactividad, plasticidad y trabajabilidad, tras almacenamiento a largo plazo bajo exceso de agua (el llamado "envejecimiento"), (Ruiz-Agudo y Rodríguez-Navarro 2010; Arizzi et al., 2012). Resumiendo, la cal más fina y reactiva sería una cal industrial apagada en fase líquida con un almacenamiento prolongado.

2.4.5 Propiedades de las cales cálcicas CL. Las propiedades de los tipos de cal cálcica se dan en la tabla 2.6.

Tamaño de partícula. Es una limitación a la existencia de grandes agregados o terrones incocidos. En general, en cales comerciales hidratadas en polvo seco, más del 60% suele ser menor de 10 μm, siendo un valor habitual $d_{(0,5)}$ del orden de 8 μm.

Estabilidad de volumen. Se puede producir expansión cuando el apagado de CL es incompleto (cales sobrecalentadas) y quede óxido de calcio (CaO).

Tabla 2.6 Composición química de cales cálcicas (EN 459-1).

Tipo	CaO + MgO	MgO	CO_2 (1)	SO_3 (2)	Cal útil (3)
CL 90	≥ 90	≤ 5	≤ 4	≤ 2	≥ 80
CL 80	≥ 80	≤ 5	≤ 7	≤ 2	≥ 65
CL 70	≥ 70	≤ 5	≤ 12	≤ 2	≥ 55

(1) CO_2: indica incocidos en la fabricación o carbonatación (meteorización).

(2) SO_3 Sulfatos ettringita, estabilidad de volumen.

(3) Cal útil: Cal reactiva. Se valora la cal que se solubiliza por reacción con azúcar para formar sucrato de calcio, según EN 459-2.

Solubilidad: El hidróxido cálcico $Ca(OH)_2$ es poco soluble en agua y la solubilidad desciende al aumentar la temperatura. La solubilidad de diversos compuestos de calcio entre ellos $CaCO_3$, $CaSO_4$ y $Ca(OH)_2$ disminuye a medida que la temperatura se eleva (Armesto y Arilla, 1999).

Tabla 2.7 Solubilidad de $Ca(OH)_2$ a diferentes temperaturas

Temperatura	0 ºC	20 ºC	30ºC
Solubilidad (1)	1,85 g/l	1,65 g/l	1,53 g/l

Densidad. La densidad aparente de la cal hidratada (Anexo B EN 459-1) varía de 0,3 a 0,6 g/cm^3 teniendo un valor habitual de 0,5 g/cm^3. Por otra parte la densidad real depende de las impurezas que acompañen el $Ca(OH)_2$.

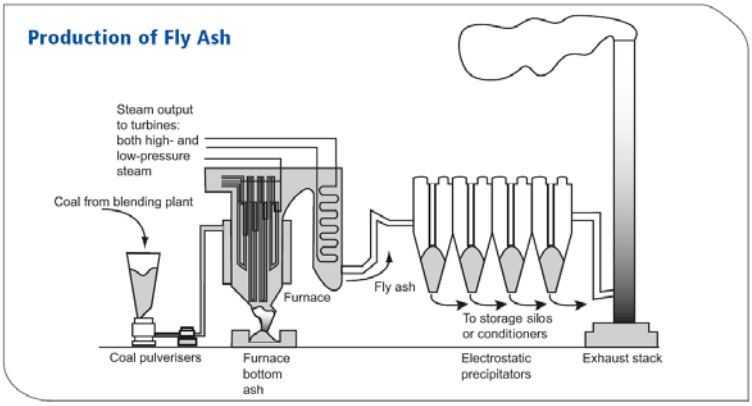
Tabla 2.8 Densidad real de óxidos e hidróxidos y. g/cm^3.

CaO	MgO	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	Cal CL90-S	Cal DL85-S
3,3	**3,58**	**2,24**	**2,36**	**2,42**	**2,38**

2.5 CENIZA VOLANTE.

2.5.1 Introducción. La CV es un subproducto de la combustión de carbón pulverizado en una estación de generación de energía eléctrica. Concretamente, la CV es el residuo no quemado que sale por las chimeneas y es recogido por separadores mecánicos o electrostáticos. El material no quemado, más pesado, cae a la parte inferior del horno, denominándose ceniza de fondo. Estas cenizas, generalmente, no son adecuadas para su uso como SCM en hormigón (Thomas, 2007).

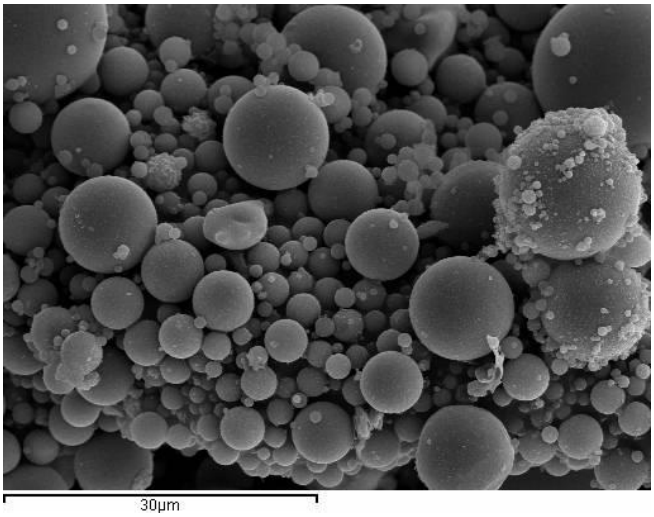
Fig 2.13 Esquema de la producción de CV (Thomas, 2007).



La CV es el material cementante suplementario de mayor disponibilidad en todo el mundo (Thomas, 2007; Arezoumandi et al., 2013). Según Deschner et al., (2012), la CV actúa en el hormigón como una carga inerte en hidratación temprana y como material puzolánico a medio y largo plazo. También puede aumentar la velocidad de hidratación de clínker de CP debido a la llamada "efecto relleno". Los conglomerantes de CP:CV con alto volumen de CV se han utilizado ampliamente en comparación con el humo de sílice y otros materiales puzolánicos naturales, debido a la baja necesidad de agua y buena trabajabilidad (Wongkeo et al., 2012). La geometría esférica/esferoidal de las partículas de CV pueden actuar como

"rodamientos de bolas" para mejorar las propiedades reológicas de la pasta fresca (Zeng et al., 2012). Por el contrario, estos hormigones requieren tiempos de curado más largos para completar el desarrollo de la reacción puzolánica (Wongkeo et al., 2012).

Fig. 2.14 Micrografía electrónica SEM de ceniza volante (Lorca, 2014).



Inicialmente, la CV se utilizó en estructuras masivas, con sustitución de 30 a 75% de CP para reducir la generación de calor (Arezoumandi et al., 2013). Posteriormente se han utilizado niveles de sustitución altos (30% a 50%) en estructuras masivas (bases y presas) para controlar el aumento de la temperatura. En las últimas décadas, la investigación ha demostrado que altos niveles de sustitución de CP, 40% a 60%, pueden ser utilizados en hormigón estructural, con buenas propiedades mecánicas y durabilidad (Thomas, 2007). En general, las CV mejoran algunas propiedades del hormigón, comparado con un hormigón convencional: evitan la reacción álcali-sílice, tiene muy baja permeabilidad, y puede reducir el calor de hidratación (Solikin et al., 2013; Donatello et al., 2013a). Cuando se

emplean niveles altos de sustitución pueden presentar problemas de desarrollo lento de la resistencia. Además, Thomas (2007), manifiesta que la durabilidad del hormigón puede estar comprometida con respecto a la resistencia a sales de deshielo y carbonatación. Aquellos hormigones que sustituyen al menos el 50% de CP por CV se les suele denominar hormigones de alto volumen CV (HVFAC), (Lam et al., 2000; Arezoumandi et al., 2013; Solikin et al., 2013). Estos hormigones pueden contener más CV que CP, y por lo general se preparan con relaciones w/b bajas (Lam et al., 2000). También Lam et al. (2000), manifiestan que cuando se emplean relación w/b bajas la contribución de la CV a la resistencia, a corto plazo, es mayor que en sistemas con mayor relación w/b.

2.5.2 Idoneidad de CV para cementos compuestos, CP:CV. Las propiedades importantes que rigen la idoneidad de una CV para su uso en CP son: contenido de carbón inquemado, capacidad de disminuir la demanda de agua, contenido de CaO y actividad puzolánica (Neville,1988). Un contenido excesivo de carbón, interfiere con la acción de algunos aditivos para hormigón, especialmente agentes oclusores de aire. La sustitución parcial de CP por CV de buena calidad, aumenta la trabajabilidad, en gran medida debido a las partículas esféricas lisas, reduciendo la demanda de agua. Las CV con alta proporción de partículas gruesas (> 45 μm) no son adecuadas para mezclas CP:CV, pero pueden ser aptas molidas conjuntamente con CP (Taylor 1964). Por otra parte, el grado de actividad puzolánica es muy importante para el desarrollo de la resistencia y la disminución de la permeabilidad a largo plazo (Taylor 1964). Según Thomas (2007), el contenido de CaO de la CV es quizás el mejor indicador del comportamiento de la CV, aunque otros compuestos, tales como álcalis (Na_2O y K_2O), sulfato (SO_3) y carbón (medido por LOI),

también pueden afectar al rendimiento de la CV. Hay que tener en cuenta que los álcalis elevan el pH de la solución de poro y un pH alto acelera la disolución del vidrio en las CV.

Tipos de ceniza volante. La norma EN 197-1 “Componentes de cementos comunes…”, clasifica las cenizas volantes en silíceas, tipo V, (CV en este trabajo) cuando contienen menos del 10% CaO y al resto las denomina ceniza volante calcárea tipo W. También la Instrucción EHE-08 pone condiciones al uso de CV en el hormigón y sólo permite cenizas volantes definidas en la norma EN 450-1; es decir, cenizas volantes silíceas, tipo V. Por otra parte la ASTM C 618 clasifica las cenizas volantes en tres categorías: Clase N, F y C en base en la composición química. La ceniza volante tipo V, europea, es semejante a la ceniza volante tipo F de la norma ASTM C 618.

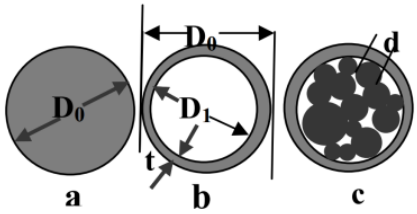
2.5.3 Composición y fases de cenizas volantes. La CV es un material heterogéneo, que se caracteriza por una alta variación en las partículas, en términos de composición química, cristalinidad y porosidad (Deschner et al., 2012). La composición química y las fases dependen de los minerales asociados al carbón y condiciones de combustión. En general, antracita o carbón bituminoso, dan cenizas con alto contenido de vidrio, SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3 y bajas en CaO, mientras que los carbones sub-bituminosos o lignitos dan cenizas altas en CaO y con frecuencia también fases cristalinas (Taylor 1964; Hubbard et al., 1985; Mehta 1993; Thomas 2007).

Fases vítreas y cristalinas. La CV consta de una parte importante de fases vítreas con inclusiones cristalinas (Fraay et al., 1989). Los vidrios no tienen propiedades cementantes directas, reaccionando con iones Ca^{2+} liberados

en la hidratación del CP, formando compuestos de baja solubilidad de carácter cementante. Las fases cristalinas CV son generalmente inertes en el hormigón. El vidrio requiere una fuente de álcalis o cal (ej, $Ca(OH)_2$) para que reaccionen (Thomas 2007; Fraay et al., 1989). La difracción de rayos X de pastas CP:CV, muestra fases cristalinas en cantidades significativas como: mullita, cuarzo, hematita y magnetita (Hubbard et al., 1985, Williams et al., 2002).

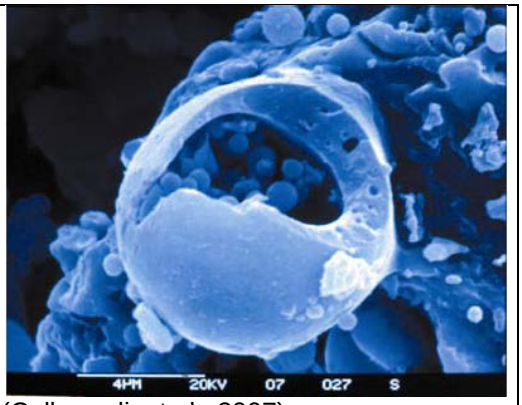
Forma de las partículas. Se componen, en gran parte, de esferas amorfas huecas (cenosferas), o conteniendo un empaquetamiento de pequeñas esferas (plerosferas). Desde el punto de vista mineral, a parte de los compuestos de aluminosilicatos, también contienen gránulos de carbón sin quemar. Las cenosferas son muy importantes para determinar la idoneidad de las CV para su uso en el hormigón, controlan la demanda de agua y el potencial de reacción (Hubbard et al., 1985). Una particularidad de la CV es su capacidad de absorción de agua debido a la presencia de poros en algunas partículas y carbón sin quemar. Según Xu et al. (1994), en la práctica, la CV tiene cierta capacidad reductora de agua en el hormigón (aproximadamente 8%) debido a su superficie relativamente lisa y naturaleza vítrea.

Fig. 2.15 Esquema y micrografía SEM de plerosfera rota de CV.



a), Esfera de CV.
b), Cenosferas, vacíos.
c) Plerosferas contienen pequeñas esferas en su interior.

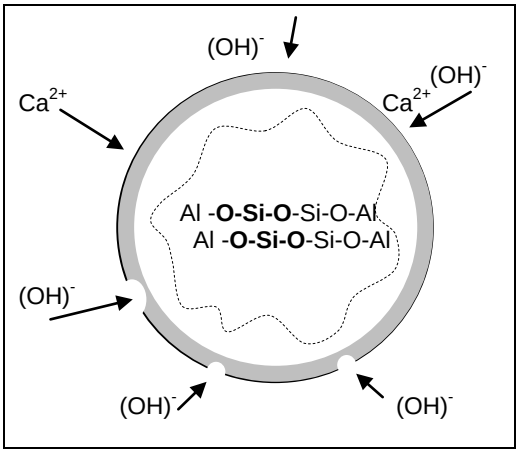
(Fenelonov et al., 2010)



(Collepardi, et al., 2007)

2.5.3 Hidratación CV, tipo V según EN 197-1. Según diversos autores, las fases vítreas de la CV se disolverán cuando el pH de la solución de poro sea alto, reaccionando con Ca^{2+} para formar productos hidratados similares a los formados por el CP (Taylor, 1964; Fraay et al., 1989; Yueming y Suhong, 1999; Haha et al., 2010). Si la concentración de OH^- es lo suficientemente alta, la cadena vítrea de Si-Al de la CV se desintegra rápidamente y se producirán gran número de grupos activos (Yueming y Suhong, 1999). Al parecer, la estructura de vidrio de la CV, sólo se descompone, de manera significativa, alrededor de un pH 13,2 o 13,3 (Fraay et al., 1989; Zhang et al., 2000; Neville 2002). La mayor parte de la alcalinidad del agua de poro procede de los álcalis (sodio y potasio) de la fase vítrea de la CV y estos solo se liberarán cuando comiencen a disolverse (Fraay et al., 1989; Xu y Sarkar, 1994; Williams et al., 2002). Un cemento alto en álcali acelera la reacción de CV. Por el contrario, cemento bajo en Na_2O equivalente, la ralentizará (Fraay et al., 1989).

Fig. 2.16 Mecanismo de la activación de partículas de CV (Stefanovic et al., 2007).



El aumento de la concentración de iones OH^-, debido a la hidratación de CP, rompe la capa exterior que impide un inicio temprano de las reacciones puzolánicas.

Las cadenas de Si-Al del interior de las partículas de CV se rompen y se forma un gran número de grupos activos que participan en las reacciones puzolánicas.

Reacción CV. Se conoce que la reacción de CV en el hormigón no se inicia de forma significativa antes de 7 días, no superando el 10% reaccionado a 28 días, siendo muy común que al año la CV reaccionada no supere el 50% (Fraay et al., 1989). También hay que decir que la reacción de las partículas de CV no es uniforme; algunas partículas reaccionan más que otras durante un periodo de tiempo determinado. Pero sólo las partículas vítreas de CV parecen reaccionar, mientras mullita y cuarzo actúan como sitios de nucleación (Fraay et al., 1989; Williams et al., 2002). Según Xu y Sarkar, (1994), las partículas parcialmente reaccionadas o sin reaccionar funcionan como micro-áridos que proporcionan una unión sólida con la pasta circundante. Tanto es así que, después de una disolución severa, algunas partículas de CV sólo dejan un esqueleto de mullita y cuarzo. Otros autores afirman que la reacción de los vidrios de la CV (silicatos de sílice-alúmina) mayoritariamente son puzolánicos, consumen portlandita y se forma C-S-H con una relación Ca/Si más baja, dependiendo de la reactividad de CV (Taylor 1997; Xu y Sarkar 1994; Lothenbach et al., 2011, Deschner et al.,

2012). También es sabido que la reacción puzolánica (CV:CH), consume una cierta cantidad de agua (Narmluk y Nawa 2011).

Nucleación de CV. Las partículas de CV, cuando se dispersan en la pasta de cemento, generan gran número de puntos de nucleación para la precipitación de hidratos. Por lo tanto, acelera la hidratación de los granos de cemento (Isaia et al., 2003; Zeng et al., 2012). Según algunos investigadores, las partículas de CV, a corto plazo, muestran depósitos de C-S-H y CH en las superficies (nucleación). La CH hacia los 28 días se vuelve a disolver y reacciona con la ceniza volante (Xu y Sarkar 1994; Stefanovic et al., 2007; Williams et al., 2002).

Acción física "efecto relleno". (Definido en 2.3.3). En el caso de la CV, la forma y el tamaño de partículas de CV afectan fuertemente a las propiedades del hormigón fresco, debido a la capacidad lubricante y efecto relleno (Payá et al., 1995). Además, el efecto físico de los granos más finos mejora el ensamblaje dentro de la pasta cementante y reduce el efecto pared en la zona de transición árido-pasta (Isaia et al., 2003). También en las primeras etapas de hidratación, la CV participa en la formación de ettringita (AFt), (Lam et al., 2000; Deschner et al., 2012).

Acción química "efecto puzolánico". (Definido en 2.3.4). La reducción de la concentración de $Ca(OH)_2$ acelera la disolución Ca^{2+} de las partículas de CP. Además, existe la posibilidad de que el silicato disuelto de CV reaccione directamente con el gel C-S-H ya formado, en lugar de reaccionar con la portlandita. Comparado el C-S-H del CP con los hidratos formados en presencia de CV, estos tienen una menor relación molar C/S, que puede ser

debido a más *Si* y *Al* disponible en la disolución de la fase vítrea de la ceniza volante (Xu y Sarkar 1994; Haha et al., 2010).

2.5.4 Estructura de la pasta de CP:CV endurecida. La microestructura de la pasta no depende sólo de las reacciones puzolánicas, sino también del efecto de relleno (Isaia et al., 2003). La CV se hidrata mucho más lentamente que el CP; los hidratos de CV rellenarán la estructura de poros ya formada, logrando un refinamiento global de distribución de los poros. Según Zeng et al. (2012), este mecanismo es válido para un cierto valor local w/c de las pastas de control, por ejemplo, w/c en el entorno de 1. Relaciones muy altas w/c=1,25, reducirán el efecto refinamiento de poro de la hidratación de CV. La reducción de radio de poro debida a la reacción puzolánica influye en las propiedades de transporte de iones agresivos responsables de la corrosión del hormigón y las armaduras, entre otros, a la difusión del ion cloruro (Halamickova et al., 1995).

La temperatura de hidratación es uno de los factores que determina la cinética de hidratación CP y aún más en sistemas CP:CV; por ej. en sistemas que contienen altos contenidos de CV, a 40 °C, ya se inicia a 7 días (Xu y Sarkar 1994; Fraay et al., 1989; Hanehara et al., 2001). Por lo tanto, para acelerar la reacción puzolánica se debe aumentar la finura o elevar la temperatura de curado (Payá et al., 1995; Shi 1996). También hay que considerar que la reacción de las CV disminuye con el aumento de la tasa de sustitución de CP (Hanehara et al., 2001).

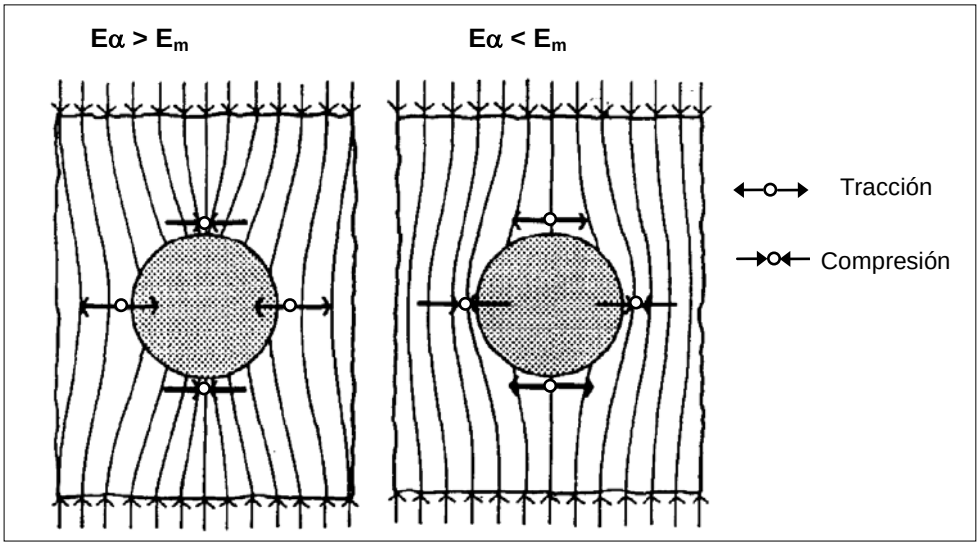
2.5.4 Propiedades mecánicas de sistemas binarios CP:CV altos en ceniza volante. Cuando se compara la resistencia a compresión de hormigón y pasta para una misma relación w/b, se observa que la CV en el hormigón, generalmente, contribuye mejor a la resistencia que en pastas. Según Lam et al. (2000), esto puede ser debido al efecto de mejora de la CV en las interfaces entre la matriz de cemento y el árido en hormigón con menor relación w/b. Pero, en hormigón con alta relación w/b y con alto volumen de ceniza volante, la unión interfacial es débil, incluso después de un largo periodo de curado.

La resistencia a compresión a edad temprana, es baja debido al efecto de dilución y baja reacción puzolánica (Wongkeo et al. 2012). En general, se sabe que la sustitución de CP por CV reduce la resistencia inicial (Lam et al. 2000). A medio y largo plazo, correspondiendo con el desarrollo microestructural, la resistencia aumenta significativamente (Xu y Sarkar 1994). Respecto de la resistencia a corto plazo, Lam et al. (2000), manifiestan que en hormigones CP:CV altos en CV, cuando se emplean relaciones w/b bajas, producen menos efectos negativos sobre la resistencia a compresión del hormigón.

Patrón de fisuras. En pastas con ceniza volante, la propagación de fisuras generalmente se desvía alrededor de las partículas de ceniza. Esto puede ser debido a un enlace débil, ceniza-matriz, o mayor módulo de elasticidad de las partículas de ceniza volante en comparación con la matriz. Según Zhang (1995), Baldie y Pratt manifiestan que en pastas de cemento Portland la propagación de fisuras se desarrolla, casi exclusivamente, a través de silicato de calcio hidratado y $Ca(OH)_2$, haciendo una desviación significativa alrededor de granos de cemento sin hidratar. Sin embargo en hormigón, se

cree que la matriz árido-pasta es el sitio de acumulación de microfisuras, que se unen para formar una macro-fisura que hace progresar la fractura. En las pastas de CP:CV altas en CV, las partículas de ceniza volante son generalmente mucho más duras, resistentes y tienen un mayor módulo de elasticidad que la matriz de hidratación, debido a su naturaleza vítrea (fig. 2.17). Bajo estas condiciones se desarrollarán tensiones de tracción en la zona interfacial. Por lo tanto, las pastas CP:CV altas en CV se pueden considerar microscópicamente como un material compuesto donde CV funcionaría de manera semejante a un árido duro (Zhang 1995). Otro efecto de las partículas de CV como micro-áridos, es la restricción de deformaciones tales como la contracción por secado y la fluencia de las pastas. En consecuencia, puede reducirse la contracción y la fluencia del hormigón CP:CV con alto contenido en CV.

Fig. 2.17. Modelo general de la distribución de tensiones cuando a un material compuesto de dos fases, se le incrusta una esfera y la matriz se somete a cargas de compresión. $E\alpha$= módulo de elasticidad de la inclusión; E_m = módulo de elasticidad de la matriz (Zhang et al. 1995).



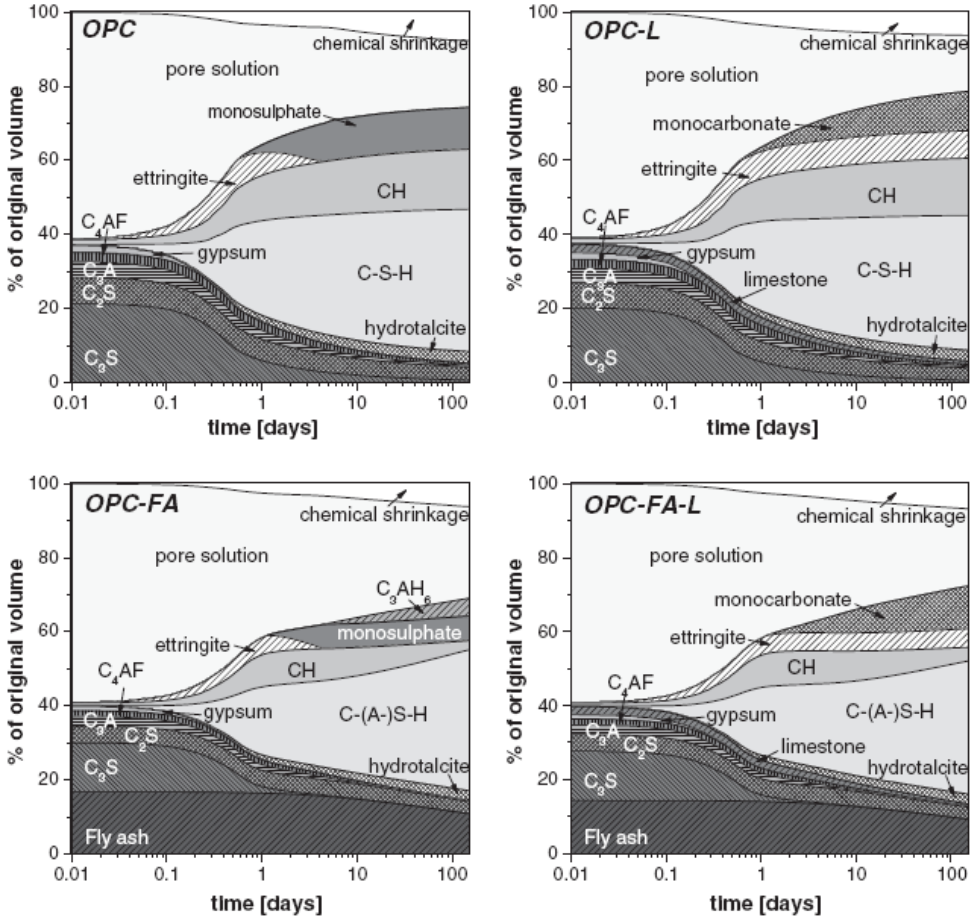
2.6 FINOS CALIZOS

2.6.1 Mecanismos que influyen en la hidratación. El efecto del fino calizo en la hidratación de sistemas CP y CP:CV parece ser debido a su interacción con los productos de hidratación formados; se sabe que interactúan con fases AFm y AFt (De Weerdt et al., 2011). Según diversos autores, la caliza fina tiene dos funciones: una, participa como componente activo en el proceso de hidratación, y otra, actúa como carga inerte (efecto relleno), proporcionando superficies adicionales para la nucleación y el crecimiento de los productos de hidratación (Matschei et al., 2007, Lothenbach et al., 2008b, De Weerdt et al., 2011, Bentz et al., 2012). En presencia de finos calizos, es estable el monocarbonato en lugar de monosulfato e indirectamente estabiliza la ettringita (Lothenbach, 1998b; De Weerdt 2011). Según De Weerdt et al. (2011), la estabilización de la ettringita ($C_6A\$_3H_{32}$ de aprox. 707 cm^3/mol), rica en agua, en lugar del monosulfato ($C_4A\$H_{12}$ aprox. 309 cm^3/mol), menos voluminoso, da lugar a un aumento del volumen total de los productos de hidratación, reduciendo la porosidad. También Matschei et al. (2007), manifiesta que el contenido de carbonato de las fases AFm es bajo, así como el contenido total de las fases que contienen alúmina, AFm y AFt. Por lo tanto no se requiere mucha calcita, que en exceso, se comporta como un relleno. En el hormigón endurecido, la sustitución de hasta 5% de clínker por finos calizos, tiene poco efecto sobre el rendimiento macroscópico a corto y largo plazo. Los efectos negativos sobre las propiedades comienzan a observarse cuando la cantidad de clínker sustituido por finos calizos excede del 10-15% (Lothenbach et al., 1998b). También el tamaño de partícula del filler calizo influye en la aceleración de reacción y fraguado. Mientras un 5% de nano-filler calizo (0,2 μm) es altamente eficiente, tamaños mayores (4,4 a 16,4 μm) requieren hasta un 10% más de agua para el mismo efecto (Bentz et

al., 2012). Según Matschei et al. (2007), en muchos conglomerados se utilizan altos niveles de calcita, de tal manera que la mayor parte actúa como filler.

2.6.2 Filler calizo en sistemas CP:CV. En sistemas que se emplea CP muy altos en clínker, la adición del 5% de finos calizos lleva a un aumento del volumen de los hidratos. Este efecto es mayor en mezclas CP:CV debido al aporte de alúmina adicional por la reacción con la ceniza volante (De Weerdt et al., 2011; Bentz et al., 2012). También Thomas (2010), afirma que un hormigón con conglomerante CP:CV, incluso a niveles de reemplazo relativamente altos, no se ve afectado negativamente cuando se utiliza CP con caliza (ej. CEM II A-L) en lugar de CP puro. Un método potencial para compensar la reducción de resistencia inicial en sistemas CP:CV es incorporar finos calizos (Donatello et al., 2013). Respecto de la carbonatación, la adición de carbonato cálcico al cemento reduce ligeramente su capacidad de tamponamiento hacia la carbonatación posterior. También el sulfato, liberado del sulfoaluminato durante la carbonatación, reacciona con el agua, hidróxido de calcio, etc, contribuyendo a la formación de ettringita (Matschei et al., 2007).

Fig. 2.18 Volumen de las diferentes fases en función de tiempo de hidratación en pastas de cemento, modeladas por GEMS (De Weerdt et al., 2011).



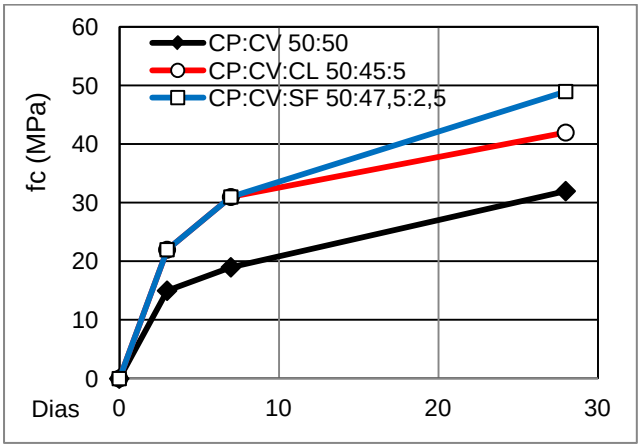
OPC	Cemento Portland……..	100 % CP
OPC-L	Cemento Portland y caliza……	95% CP + 5% caliza
OPC-FA	CP y ceniza volante…….	65% CP + 35% CV
OPC-FA-L	CP y ceniza volante y caliza…..	65% CP + 30% CV + 5% L

2.7 ADICIÓN DE CAL HIDRATADA.

La resistencia y la durabilidad de los hormigones de CP y CV se puede mejorar por la adición de cal hidratada. Este compuesto asegura una mejor hidratación de la CV en sistemas PC:CV con bajo contenido en cemento Portlan (Barbhuiya et al., 2009; Arezoumandi et al., 2013). Según Mira et al. (2002), cuando se añade CL a un hormigón que contiene materiales puzolánicos, se pueden observar mejoras significativas en la durabilidad. Se crea una estructura más densa, responsable de menor nivel de carbonatación del hormigón, y corrosión de las armaduras por ataque de cloruros. En una investigación con grandes volúmenes de reemplazo, 20 a 60% de CP, por "cal-puzolana" (cal hidratada y toba zeolítica), el $Ca(OH)_2$ juega un papel importante en las propiedades del conglomerante (Dopico et al., 2008). También Martirena et al. (1998), prepararon un conglomerante muy eco-eficiente, de bajas prestaciones, mezclando cal hidratada y una ceniza volante muy reactiva a partir de residuos de la industria azucarera, con una relación CL:CV 1:6. Asimismo, en otro estudio Arezoumandi et al. (2013), utilizando cal hidráulica con adiciones puzolánicas tipo II, según la norma EN 206, alcanzando una resistencia a compresión de 25,0 MPa a 28 días. Por el contrario, la cal hidratada generalmente tiene una gran área superficial, lo que significa mayor demanda de agua y aumento sustancial de la cohesión en sistemas de baja relación w/b (Grist et al., 2013). En otros intentos de mejorar la resistencia inicial en hormigón con un conglomerante CP/CV=1, Barbhuiya et al. (2009), incorporan cal hidratada o humo de sílice, obteniendo buenos resultados. También Solikin et al. (2013), en un estudio similar, usa agua saturada de $Ca(OH)_2$, como agua de amasado, mejorando resistencia a compresión respecto de agua del grifo.

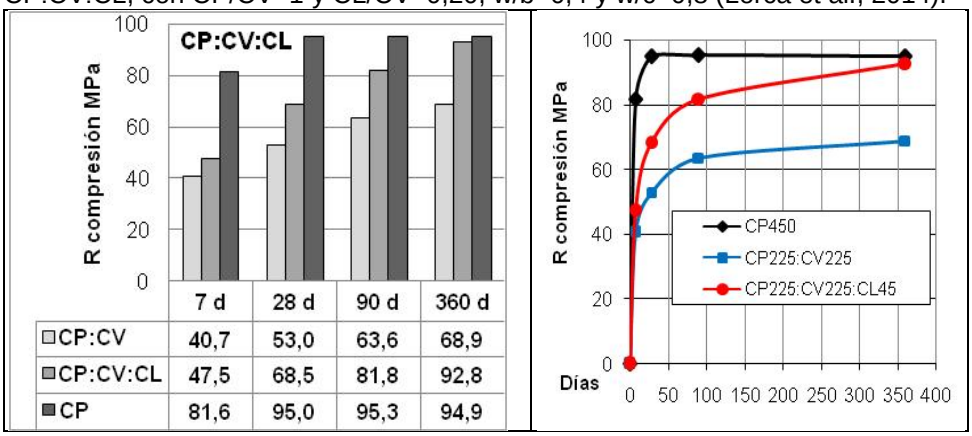
En otros estudios se consigue mejorar la reacción ceniza volante con cal hidratada (CV:CL), sin cemento. Con una pequeña adición de Na_2SiO_3 a mezclas CV:CL, Yueming y Suhong (1999) consiguen un valor pH mayor 13,10, que es mayor que otro saturado de $Ca(OH)_2$ (12,63), facilitando la corrosión de la cadena vítrea de Si-Al. Biernacki et al. (2001), mejora la reacción CV:CL considerablemente con la adición de una solución de NaOH pH 13,4. También Williams et al., (2002), en un estudio similar, llegan a la misma conclusión.

Fig. 2.19 Resistencia a compresión con un sistema CP/CV=1, con la adición de cal hidratada CL, o humo de sílice SF; w/b=0,3. (Barbhuiya et al., 2009).



Estas mejoras debidas a la adición de CL a sistemas CP:CV también han quedado demostradas en estudios anteriores a este documento (Calabuig y Lorca, 2009; Lorca et al., 2014). Dichos autores estudiaron la contribución CL a sistemas de CP:CV, con varios niveles de sustitución de CP, que van desde 15% a 75% (figs 2.20 y 2 21).

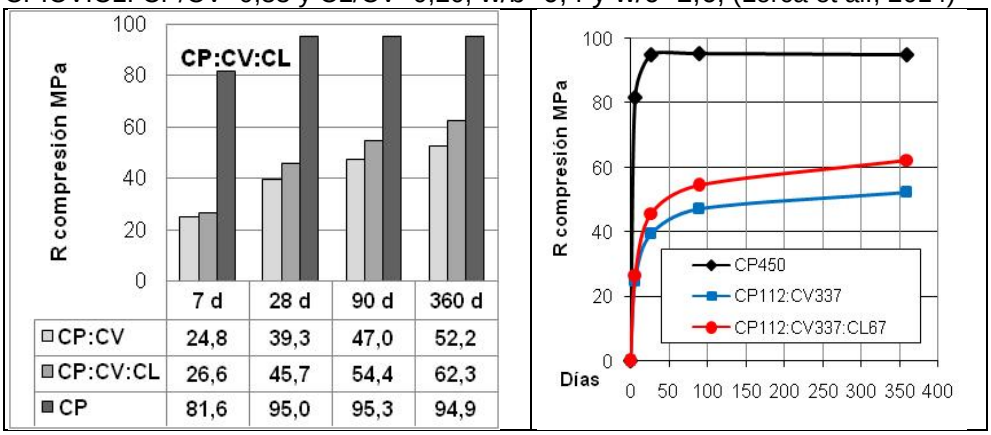
Fig. 2.20 Evolución de resistencia hasta 360 días de sistemas CP, CP:CV y CP:CV:CL, con CP/CV=1 y CL/CV=0,20, w/b=0,4 y w/c=0,8 (Lorca et al., 2014).



Sistemas CP/CV=1; w/b=0,4 y w/c=0,8 (fig. 2.20). Se obtienen resistencias muy altas, como era de esperar por la relación w/c y w/b empleadas. Se consiguen hormigones de alta resistencia, mayor de 50 MPa. Se aprecia buen comportamiento del sistema CP:CV, y una mejora considerable en el sistema CP:CV:CL. También se consigue con la adición de CL, a 360 días, resistencia a compresión semejante al CP450 de referencia.

Sistemas CP/CV=0,33 w/b=0,4 y w/c=1,6; fig, 2.21, la evolución de resistencia entre 28 y 90 días es relativamente pequeña. Los sistemas característicos CP:CV suelen producir entre 28 y 90 días un aumento de resistencia relativamente mayor que un CP, donde se aprecian los efectos de la reacción puzolánica. Es sabido que los productos de la hidratación de CV rellenan la estructura de poros ya formada y así se puede lograr un refinamiento global de distribución de los poros. Según Zeng et al., (2012), este mecanismo es poco efectivo para relaciones w/c muy altas, como es este caso con w/c=1,6. A pesar de lo manifestado, es evidente que la adición de cal hidratada mejora significativamente la resistencia del sistema CP:CV que no contiene CL.

Fig. 2.21 Evolución de resistencia hasta 360 d de los sistemas CP, CP:CV y CP:CV:CL. CP/CV=0,33 y CL/CV=0,20; w/b=0,4 y w/c=1,6; (Lorca et al., 2014)



En esta investigación Lorca et al., (2014) concluyen que para un sistema CP/CV=1, CL/CV=0,20, se logró alta reactividad, lo suficiente para confirmar que el factor de eficiencia para las CV en sistemas CP:CV:CL es k=1 a 360 días, ya que se obtiene resistencia mecánica similar al microhormigón de control, 100% CP. También quedó demostrado, mediante microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico, que la naturaleza y cantidad de los productos de hidratación y el cambio de la reacción puzolánica depende significativamente de los componentes del conglomerante (CP, CV y CL). La presencia de gehlenita hidratada en los sistemas ternarios CP:CV:CL y la considerable reducción en el contenido de hidróxido de calcio, demuestra el alto grado de la reacción puzolánica de estos sistemas.

2.8 HORMIGÓN AUTOCOMPACTANTE.

El hormigón autocompactante (SCC) debe ser capaz de fluir y compactarse por la sola acción de su propio peso, rellenando los encofrados, recubriendo armaduras, conductos, etc., manteniendo su homogeneidad (EN 206-9 2013). Este hormigón endurecido es denso, homogéneo y tiene las mismas propiedades estructurales y una vida útil igual a la del hormigón convencional compactado por vibración (Directrices Europeas SCC, 2006). Estos hormigones requieren alto escurrimiento, que se logra con facilidad con aditivos superplastificantes (SP). Para evitar la segregación debido a la alta dosificación de aditivos SP, se aumenta el contenido de arena, a costa del árido grueso de 4% a 5%. Pero la reducción del árido grueso supone aumentar el cemento que, a su vez, conduce a un aumento de la temperatura y un mayor coste (Bouzoubaa et al., 2001**;** Dinakar et al., 2013). En muchos casos, estos hormigones, requieren el uso de aditivos moduladores de la viscosidad (VMA Viscosity Modifying Admixture) que también aumentan el coste. Según Nehdi et al. (2004), se puede fabricar un hormigón SCC a un coste razonable, sustituyendo 50% de CP por CV o microfilleres de bajo coste, reduciendo la dosificación de aditivos químicos, tales como SP y VMA.

Normativa. Es aplicable la Instrucción EHE-08 y los complementos del Anejo 17 que definen los requisitos de estos hormigones. También la norma EN 206-9:2013 proporciona las reglas adicionales a la norma EN 206-1 para hormigón SCC. Los ensayos para valorar las propiedades de SCC, en estado fresco, se definen en el grupo de normas UNE-EN 12.350.

Tabla 2.9 Requisitos generales para la autocompactabilidad, Anejo 17 EHE-08.

Ensayo	Parámetro	Rango admisible
Viscosidad	T_{500}	$T_{500} \leq 8$ seg
Escurrimiento	d_f	550 mm $\leq d_f \leq$ 850 mm
Embudo en V	T_V	4 seg $\leq T_V \leq$.20 seg
Caja en L	C_{bL}	0,75 $\leq C_{bL} \leq$ 1,00
Escurrimiento anillo J	d_{Jf}	$\geq d_f$-50 mm

2.8.1 Dosificación. El criterio clave de esta tecnología es alcanzar un comportamiento altamente fluído, al tiempo que evita exudación y segregación de los componentes de la mezcla (Bouzoubaa et al., 2001; Nehdi et al., 2004). Según Younsi et al. (2011), el parámetro principal que regula la viscosidad plástica es el contenido de agua. En general, el aumento de finos en las pastas, provoca la modificación de las propiedades reológicas, influyendo en la trabajabilidad de morteros y hormigones (Felekoğlu et al., 2006). Según De Larrard y Sedran (2002), la viscosidad plástica de una mezcla de hormigón aumenta con la concentración relativa de sólidos, definida como la relación entre la fracción de volumen de los constituyentes sólidos en la mezcla y su valor máximo posible. El uso de materiales finos, como CV, pueden garantizar las propiedades requeridas para este hormigón (Bouzoubaa et al., 2001). También Lange et al., (1997), concluyeron que para una trabajabilidad dada, la inclusión de una determinada cantidad de CV reduce el contenido de agua y mejora de trabajabilidad. El uso de CV también puede reducir la dosis de aditivos químicos SP reduciendo el coste de hormigones SCC (Bouzoubaa et al., 2001; Dinakar et al., 2013). A parte de las ventajas evidentes que aporta la ceniza volante, también la cal hidratada puede aportar ventajas en el hormigón autocompactante en la reducción de finos y aditivos.

Tabla 2.10 Recomendaciones de los rangos típicos de los componentes del HAC

Componente	Rango típico por masa	Rango típico en volumen
Finos	380 - 600 (kg/m^3)	
Pasta	--	300 - 380 (litros/m^3)
Agua	150 - 210 (kg/m^3)	150 - 210 (litros/m^3)
Áridos gruesos	750 - 1000 (kg/m^3)	270 - 360 (litros/m^3)
Áridos finos (arenas)	45-55% del peso total de los áridos	
Agua/finos en volumen	--	0.85 - 1,10

(Directrices Europeas SCC, 2006).

Tabla 2.11 Consistencia del hormigón fresco. Clases de escurrimiento UNE-EN 206-9 2013

SF1	SF1	SF1
550 a 650 mm	560 a 750 mm	760 a 850 mm

Aditivos químicos. Los SCC requieren el uso de aditivos químicos, tales como SP y aditivos que modifican la viscosidad (VMA) para conseguir el equilibrio entre la capacidad de deformación y estabilidad (Nehdi et al., 2004). Los aditivos moduladores de viscosidad (VMA) se usan para ayudar a reducir la segregación, exudación y la sensibilidad a la variación de otros constituyentes de la mezcla, especialmente el contenido de humedad (Directrices Europeas SCC, 2006). Por otra parte, también puede ser interesante el uso de aditivos oclusores de aire (AEA) que reducen la concentración de componentes sólidos en la mezcla y facilita la compactación. Younsi et al. (2011), utilizan AEA para reducir la viscosidad en hormigones con altos contenidos de CV. También son útiles para corregir un bajo contenido en finos en los SCC de baja resistencia (Directrices Europeas SCC, 2006). En hormigón endurecido, AEA aumenta la resistencia a los ciclos hielo-deshielo.

2.8.2 Durabilidad SCC. La durabilidad hormigón SCC está íntimamente ligada a la permeabilidad de la capa superficial y no difiere mucho de un hormigón convencional. Una falta de compactación de la capa superficial, debido a las dificultades de vibración en zonas estrechas entre el encofrado y las barras de armado u otros intersticios (ej. conductos de post-tensión) han sido reconocidos como un factor determinante de la baja durabilidad de las estructuras de hormigón armado expuestas a ambientes agresivos. El resultado de la vibración es, por tanto, un hormigón con una estructura de compactación irregular y, por lo tanto, con distintas permeabilidades, lo que aumenta la entrada selectiva de sustancias agresivas (Directrices Europeas SCC, 2006).

En un estudio de Nehdi et al. (2004), hormigón SCC con un conglomerante CP/CV=1 obtiene mejores resultados que un hormigón SCC 100% CP, tanto en la exposición a 5% Na_2SO_4, como penetrabilidad a ion cloruro. También Dinakar et al. (2013), en otro estudio similar con un hormigón SCC alto en CV, obtienen menor permeabilidad a ion cloruro que hormigones convencionales. Estos resultados también serían similares en hormigón convencional CP:CV.

2.9 DURABILIDAD

Introducción. En la mayoría de los casos, el deterioro de hormigón se asocia con la corrosión de la armadura debido a carbonatación o despasivación de barras de acero inducido por cloruro. En el caso de uso de materiales puzolánicos deben estudiarse estos mecanismos de deterioro (Papadakis et al., 2002). Según Donatello et al. (2013b), la reacción puzolánica, forma nuevas fases del tipo CSH o C-A-S-H, provocando un refinamiento en la estructura de poros, dificultando así la penetración y el movimiento de iones potencialmente agresivos tales como H^+, Cl^- y SO_4^{2}. Para varios autores, las propiedades del hormigón con alto volumen de CV pueden mejorar el hormigón de CP para ciertas aplicaciones. Otros manifiestan que la CV reduce claramente la penetración de cloruros y por lo tanto, la corrosión de acero en el hormigón, comparado con hormigón de 100% CP (Bouzoubaa et al., 2001; Chalee et al., 2010). Para Younsi et al. (2011), la velocidad de carbonatación es más difícil de predecir, ya que se relaciona, entre otras variables, con la porosidad y el grado de saturación. En las mismas condiciones, el resultado de una carbonatación acelerada depende en gran medida del contenido de constituyentes carbonatables o lo que es lo mismo, la reserva alcalina. Respecto de la retracción por secado de un hormigón de buena calidad que contiene materiales puzolánicos, Wongkeo et al. (2012), manifiestan que las retracciones son generalmente más bajas que en hormigón control de CP.

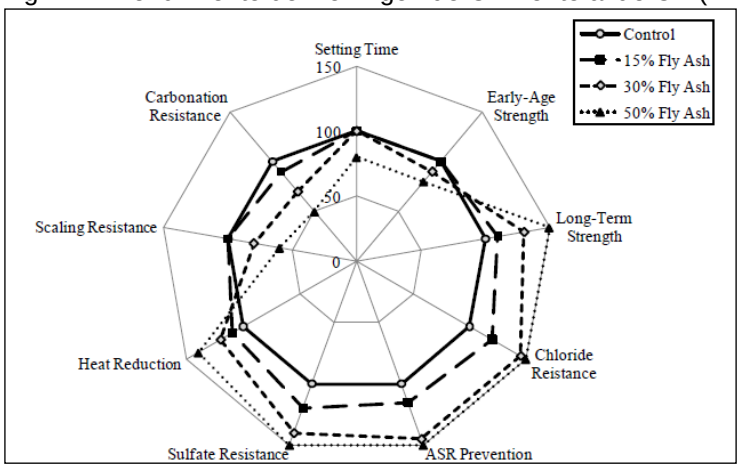
Definiciones. Sobre la durabilidad del hormigón de cemento Portland la norma ACI 201 define: “Capacidad para resistir la acción de la intemperie, ataque químico, abrasión, o cualquier otro proceso de deterioro”. Tanto la Instrucción EHE-08 como la norma europea EN 206-1 imponen contenidos

mínimos de conglomerante y máximo contenido de adición mineral para cada tipo de exposición (carbonatación o cloruros). Sin embargo, permite otras dosificaciones que cumplan “prestaciones equivalentes” comparando el hormigón propuesto con uno que si cumple EN 206-1. Según Younsi et al. (2013), esto puede hacerse a través de las pruebas de durabilidad específicas, como carbonatación acelerada, y en general indicadores de durabilidad, tales como la porosidad.

Efectos físicos y químicos perjudiciales. Como físicos podemos destacar: desgaste de la superficie, fisuración por cristalización de sales en poros y exposición a temperaturas extremas (heladas o incendios). Y químicos: lixiviación de la pasta de cemento por soluciones ácidas, expansiones que implican ataque por sulfatos, álcali-árido, y corrosión del acero (Mehta, 1993).

Para Thomas (2007), las reacciones puzolánicas son beneficiosas para el hormigón al reducir la permeabilidad del sistema, dado que los cambios químicos en el hormigón se producen mayoritariamente debido a la penetración de especies agresivas, como sodio, magnesio, sulfato, cloruro y carbonato. Los compuestos de magnesio forman brucita e hidratos de silicato de magnesio. Según Brown y Doerr (2000), el ataque por sulfato, forma yeso, ettringita y taumasita, y la penetración de cloruro permiten la formación de la sal de Friedel. También el uso de CV mejora respecto de riesgo de reacción álcali-sílice. Pero según Thomas (2010), la CV no es una panacea para todas las formas de deterioro y su uso, especialmente en niveles elevados de reemplazo puede aumentar el riesgo de corrosión de las armaduras inducida por la carbonatación y también la descamación del hormigón por sales de deshielo.

Fig. 2.22 Rendimiento del hormigón de CV frente al de CP (Thomas 2010).



Rendimiento hormigón PC = 100, los valores hormigón CV > 100 indican una mejora en el rendimiento y < 100 indican un rendimiento reducido)

Estructura de poro y durabilidad. Los poros de mayores dimensiones afectan al comportamiento mecánico y a la permeabilidad del material y los más pequeños influyen en la estabilidad de volumen (Lorca, 2014). La estructura de poros se puede clasificar por su tamaño y distribución. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), clasifica los poros en: microporos (Ø < 2 nm), capilares o mesoporos (2nm < Ø < 50nm) y macroporos (Ø > 50 nm). Según Zeng et al., (2012) el tamaño de poro de 50 nm es de particular interés ya que a partir de este diámetro se supone que es perjudicial para la durabilidad de los compuestos de cemento. Respecto de la durabilidad Halamickova et al. (1995), manifiesta que el coeficiente de difusión de ion cloruro varía linealmente con el radio de poro crítico, (determinado MIP), mientras que la permeabilidad sigue una relación de ley potencial frente a este radio crítico.

2.9.1 Cloruros. Las estructuras de hormigón armado expuestas a cloruros, por ejemplo sales de deshielo o agua de mar, tienen una vida útil limitada, debido a la corrosión por picadura del acero. Los cloruros también afectan a la hidratación y microestructura de la pasta de cemento endurecido (De Weerdt et al., 2011). Para otros autores, cuando el cloruro penetra en el hormigón, parte de los iones Cl^- se fijan ya sea en forma de Sal de Friedel ($C_4ACl_2H_{10}$) o físicamente se adsorben en C-S-H (Poursaee et al., 2010; De Weerdt et al., 2011). Los cloruros no fijados que dan "libres" y pueden despasivar y corroer las armaduras de acero (Dehwah et al. 2002; Poursaee y Hansson, 2010). Para muchos investigadores está documentado que NaCl tiene poco o ningún efecto sobre las propiedades del hormigón, mientras $CaCl_2$ y $MgCl_2$ en altas concentraciones, pueden alterar químicamente la pasta cementante (Glasser et al., 2008; Poursaee y Hansson, 2010). En algunos casos se ha observado falta de corrosión activa de las barras en soluciones de $MgCl_2$. Según Poursaee y Hansson, (2010), esto se atribuye a la precipitación de brucita ($Mg(OH)_2$ en los poros de las capas superficiales del mortero, de tal modo, que limitan la penetración de cloruros. Por otra parte experimentos de Glasser et al., (2008), con pastas hidratadas de C_3S sintético, ponen de manifiesto que en ausencia de C_3A o C_4AF se evita la formación de Sal de Friedel.

Los resultados de estudios de Thomas (1999), demuestran que la adición de CV y escoria de alto horno tiene poco impacto en las propiedades de transporte, determinados a edades tempranas (ej. 28 días), pero mejoran a largo plazo. En otro estudio Bouzoubaa et al., (2001), sustituyen 55% de cemento por CV obteniendo mayor resistencia a la penetración de iones cloruro comparado con una mezcla 100% CP. También Chalee et al., (2010), confirman que el aumento de los niveles de reemplazo de CV en el

hormigón reduce claramente la penetración de cloruros, en comparación con las muestras de CP.

Impacto del catión asociado al cloruro. Para varios autores se fijan más cloruros cuando el catión asociado es Mg^{2+} o Ca^{2+} comparado con Na^{+} (Poursaee y Hansson, 2010; De Weerdt et al., 2011). La capacidad de fijar cloruro a la pasta de cemento, está relacionada con el pH de la solución de exposición. Existe una relación lineal entre el pH de la solución y fijación de cloruro. También el C-S-H juega un papel importante en la fijación de cloruro a la pasta de cemento, pero depende fuertemente de la composición del catión asociado a la sal de cloruro, que afecta al pH de la solución (De Weerdt et al., 2011).

Mecanismos que explican los cambios en el pH: Según De Weerdt et al. (2011), al aumentar la concentración de Cl^{-} se llevan a cabo cambios en las fases de AFm y AFt. Parte de monosulfato y hemicarbonato se transforman en sal de Friedel.

$$\mathbf{C_4A\$H_{12} + 2Cl^- \rightarrow C_4ACl_2H_{10} + \$^{2-}} \quad (1)$$

Monosulfato + cloruro → Sal de Friedel + ión sulfato ($\$^{2-} = SO_4^{2-}$)

$$\mathbf{C_4A\$H_{12} + 2\$^{2-} + 2CH + 20H \rightarrow C_6A\$_3H_{32} + 4OH^-} \quad (2)$$

Monosulfato + sulfato + Cal + agua → ettringita (OH^- aumenta el pH)

$$\mathbf{C_4A\underline{C}_{0,5}H_{12} + 2Cl^- \rightarrow C_4ACl_2H_{10} + 0,5\underline{C}^{2-} + OH^-} \quad (3)$$

Hemicarbonato + → Sal de Friedel + ion carbona o + ($\underline{C}^2 = CO_3^{2-}$)

$$\mathbf{CaCl_2 + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow + 2Cl^-} \quad (4)$$

(Precipita $Ca(OH)_2$ disminuye **pH)**

$$\mathbf{MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2} \quad (5)$$

(Reacciona $Ca(OH)_2$ precipita $Mg(OH)_2$)

El NaCl reacciona con $Ca(OH)_2$, y forma NaOH y $CaCl_2$. El aumento de pH observado en el sistema de NaCl es causado por cambios en las fases AFm a AFt, tales como: monosulfato a ettringita (ec 2) o hemicarbonato a sal de Friedel (ec 3) que aporta OH^- adicional al sistema. Por lo tanto, no habría ningún aumento del pH para las soluciones de exposición de NaCl si el sistema está sobre-sulfatado, a pesar de que se podría formar la sal de Friedel (De Weerdt et al., 2011).

A medida que el pH se reduce de 13,5 a 10,5, la concentración de ion Mg^{2+} en la solución, muestra un aumento de cuatro órdenes de magnitud (tabla 2.11). Por lo tanto, la bajada del pH interno del hormigón, debido a la carbonatación, facilitará de manera significativa la capacidad de penetración de Mg^{2+} a través de la estructura de poros (Brown y Doerr 2000). Una típica interacción de ión Mg^{2+} en el hormigón es la reacción de intercambio de base: $Mg^{2+}+Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2+Ca^{2+}$. Es sabido que $Mg(OH)_2$ es poco soluble a valores de pH normalmente presentes en la solución de poros. A más pH, menos soluble Tabla 2.12.

Tabla 2.12 Variación de la solubilidad de Mg^{2+} en función del pH

pH	10,5	11,5	12,5	13,5
Solubilidad Mg^{2+} mol/L	1E-4	1E-6	1E-7	1E-8

2.9.3 Ataque Físico por Sales. (PSA, Physical Salt Attack). El ataque físico, está asociado a la cristalización de sales en la superficie del hormigón, que crea tensiones por hidratación de la sal. El efecto es semejante al causado por ciclos de hielo-deshielo (Haynes y Bassuoni 2012). Entre las sales responsables del PSA en el hormigón, en orden decreciente de agresividad, están: sulfato, carbonato y cloruro de sodio. Según Nehdi et al., (2014), el sulfato de sodio (Na_2SO_4) es la sal más común encontrada en superficies de hormigón, expuestas a descamación por ataque físico. Para muchos investigadores se produce mayor descamación superficial en hormigones parcialmente sumergido en Na_2SO_4 comparado con otras sales, tales como: Mg_2SO_4, $NaCO_3$, y NaCl bajo las mismas condiciones de exposición (t, HR), (Aye y Oguchi 2011; Haynes y Bassuoni 2012).

Mecanismo de deterioro. El Na_2SO_4 y $NaCO_3$ pueden sufrir transformaciones en la fase de hidratación por cambios de humedad o de la temperatura ambiente, o por ambos. Por ejemplo, la conversión de sulfato de sodio, tenardita (Na_2SO_4 anhidro), a fase mirabilita ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) viene acompañada por un incremento en el volumen de un 314 %. Si la presión es mayor que la resistencia a tracción de la pared del poro, se desarrollan microgrietas en la matriz circundante (Haynes y Bassuoni 2012; Scherer 2004). Además, la teoría muestra que pequeños poros desarrollan mayores presiones de cristalización que los más grandes.

2.9.4 Ataque químico por sulfatos. El ataque externo por sulfatos al hormigón es debido a dos reacciones principales (Brown y Badger 2000; Zuquan et al., 2007):

a) SO_4^{2-} + Ca^{2+}, forman yeso.

b) después el yeso reacciona con hidratos de aluminato de calcio para formar ettringita.

Además, si el sulfato es $MgSO_4$, el ion Mg^{2+} reacciona con los hidratos del cemento, incluyendo C-S-H, descomponiendo la matriz cementante y, posteriormente, forma yeso y ettringita (Zuquan et al., 2007). En el caso de que el catión asociado al sulfato externo sea Na, K, o Mg, la formación de ettringita requiere de una fuente suplementaria de calcio, por lo tanto, la formación de ettringita descalcifica la pasta de cemento (Brown y Badger 2000).

Según, Donatello et al. (2013b), se ha observado que hormigones de buena calidad fabricados con conglomerantes con bajo contenido de C_3A, cementos SR y cemento con alto volumen de CV, mostraron comportamiento satisfactorio durante la inmersión en solución Na_2SO_4, incluso pueden producir ganancias de resistencia, debidas a la disolución y re-crecimiento de cristales de ettringita en la red de poros. Por lo tanto densifican la microestructura. Sin embargo en hormigones muy permeables, el uso de cemento resistente a sulfatos es insuficiente para proteger el hormigón del ataque de sulfatos. El control de la permeabilidad es más importante que la composición del cemento en la consecución de hormigón resistente a sulfatos (Brown y Badger 2000).

Reacción basica de la formación de ettringita por sulfatos esternos:

$$\mathbf{C_4A\$H_{12} + 2CH + 2Me_xSO_4 \rightarrow C_6A\$_3H_{32} + 2Me(OH)_y}$$

Monosulfato + Cal + sulfato → ettringita + hidróxido

Cuando Me = es Na o K, ***x*** = 2 Na_2SO_4 e ***y*** = 1 NaOH;
Si Me = Mg, ***x*** = 1 $MgSO_4$ e ***y*** = 2 $Mg(OH)_2$

2.9.5 Resistencia al ataque cloruro-sulfato. (ej. agua de mar). Las estructuras marinas costeras y de alta mar están expuestas a la acción simultánea de una serie de procesos físicos y químicos de deterioro. Según diferentes autores, se conoce bien el ataque a estructuras de hormigón armado en el ambiente marino y son principalmente debido al ataque de sulfatos (portlandita → yeso y AFm → de AFt y en caso de magnesio intercambio catiónico) al hormigón y la corrosión de las armaduras por cloruros (Mehta 1993, Chalee et al., 2010; Donatello et al., 2013b). Las concentraciones iónicas del agua del mar son muy altas y poco variables de unos mares a otros y oscilan en el entorno 11.000 mg/l de Na^+ y 20.000 mg/l Cl^-. Desde el punto de vista de la acción agresiva sobre los productos de hidratación del CP, están presentes cantidades altas de iones Mg^{2+} 1.400 mg/l y SO_4^{2-} 2.700 mg/l (Mehta 1993). Según Dehwah et al (2002), los iones sulfato tienen poco efecto en el inicio de la corrosión de las armaduras. En medios en que están presentes los dos compuestos sulfato y cloruro, la iniciación a la corrosión se rige principalmente por la difusividad relativa del ion Cl^-. Estos autores también afirman que la difusión de ion Cl^- en el hormigón es generalmente 10-100 veces más rápida que ion de sulfato. También la presencia de cloruro, en solución sulfato-cloruro, reduce el daño causado al hormigón por el sulfato; por el contrario, aumenta la corrosión de las armaduras (Dehwah et al., 2002; Zuquan et al., 2007). Esto es debido a que en soluciones en que están presentes los iones SO_4^{2-} y Cl^-, el C_3A reacciona de forma concomitante con ambos. Y el resultado es menor

proporción de Sal de Friedel y ettringita (Dehwah et al., 2002, Donatello et al., 2013b).

Respecto a sistemas CP:CV, la sustitución de CP por CV, puede mejorar significativamente la resistencia a penetración de cloruros y corrosión por sulfatos en el hormigón, cuando se emplea un contenido adecuado de CV y baja w/b (Zuquan et al., 2007). También Chalee et al., (2010), manifiesta que las propiedades del hormigón, en ambientes marinos, se pueden mejorar bajando w/c o sustituyendo CP por CV.

2.9.6 Carbonatación

La entrada de CO_2 en el hormigón depende de la porosidad, grado de saturación del hormigón, concentración CO_2, HR y ºt. Dicha entrada se produce por difusión del gas en la parte no saturada del medio poroso (Derluyn et al., 2012; Morandeau et al., 2015). La reacción del CO_2 con las fases de calcio reduce la alcalinidad, lo que lleva a la despasivación y corrosión de la armadura (Morandeau et al., 2014). La penetración de CO_2 inicia una serie de reacciones en la pasta de cemento hidratado. Los principales productos de hidratación que se carbonatan, son CH y CSH (Morandeau et al., 2014; Morandeau et al., 2015).

Reacciones de carbonatación de CH y C-S-H

$$\mathbf{CH + \underline{C} \rightarrow C\underline{C} + H}$$
$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + \text{agua}$$

$$\mathbf{C_{1,7}SH_z + 1{:}7\underline{C} \rightarrow 1{,}7C\underline{C} + SH_z}$$
$$\text{C-S-H} + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + \text{gel de sílice}$$

La reacción de carbonatación consiste básicamente en que el CO_2 se disuelve en la solución de poro de la pasta de cemento, produciendo iones CO_3^{2-} que reaccionan con Ca^{2+} formando $CaCO_3$ (Taylor 1964, Glasser et al., 2008). Los iones OH^- y Ca^{2+} implicados en estas reacciones se obtienen por la disolución de CH y reducción de la relación Ca/Si del gel C-S-H. Los hidratos CH y C-S-H se carbonatan simultáneamente. El resultado de la carbonatación es una mezcla íntima de C-S-H parcialmente descalcificada y $CaCO_3$. Según Taylor (1964), la carbonatación también hace una contribución específica e importante a la retracción irreversible; esto indica que el gel C-S-H también ha sido atacado. En la matriz cementante la formación de calcita, en sustitución de portlandita, reduce la porosidad del hormigón (Glasser et al., (2008). Esto es debido, fundamentalmente, a que

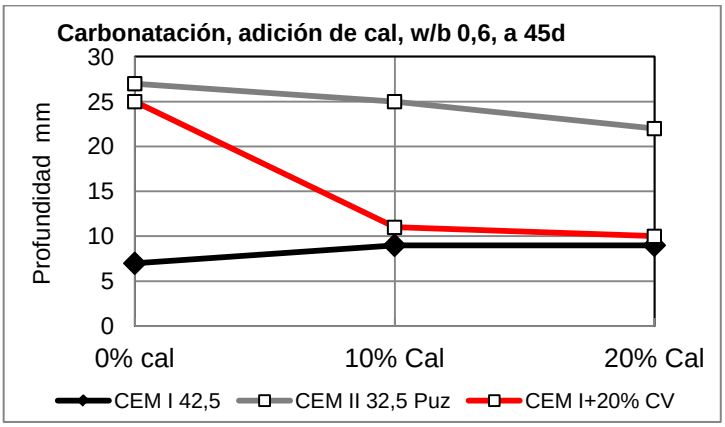
la calcita tiene mayor volumen molar (calcita 36,9 cm^3/mol) en comparación con CH (33,1 cm^3/mol) (Glasser et al., 2008). El proceso de carbonatación en sí no tiene un efecto negativo sobre las propiedades de la pasta. En algunos casos, reduce la porosidad del material y favorece la formación de una capa protectora en la superficie de hormigón. Sin embargo, la caída del pH puede tener potencialmente un efecto perjudicial en estructuras de hormigón armado destruyendo la capa pasivante alrededor de barras de acero (Glasser et al., 2008).

Younsi et al., (2011), manifiestan que en hormigones con porosidad similar, el resultado de una carbonatación acelerada depende en gran medida del contenido de constituyentes carbonatables. Sin embargo, hormigones CP:CV pueden ser más sensibles a la carbonatación debido a la menor proporción de CH para fijar CO_2. Por lo tanto, su resistencia química frente a la carbonatación se reduce (Morandeau et al., 2015). Mecánicamente, esta reacción se considera beneficiosa por la obstrucción de los poros capilares más grandes y por refinar la microestructura o rellenar fisuras (Morandeau et al., 2015). Para determinar la profundidad de carbonatación, es habitual usar un indicador de fenolftaleína. Este método da una medición aproximada, puesto que el indicador de color rosa en realidad muestra decoloración cuando el pH cae por debajo de 9. Los resultados medidos por otras técnicas muestran que los perfiles de carbonatación se extienden más allá de la profundidad indicada por la fenolftaleína (Glasser et al., 2008).

Como indican recientes publicaciones, la profundidad de carbonatación disminuye a medida que los componentes de calcio aumentan, o la difusividad (que depende de la porosidad) disminuye (Papadakis 2000, Mira et al., 2002). Según Papadakis (2000) la sustitución de CP por adiciones

minerales en el hormigón, puede acortar la etapa de iniciación inducida por carbonatación y, por lo tanto, aumentar el riesgo de corrosión. Esto es debido a que la mayoría de las adiciones minerales reducen materia carbonatable. Mira et al. (2002), preparan unos hormigones con la adición de 0, 10 y 20% de cal hidratada, y concluyen que en CP (CEM I) aumenta ligeramente la profundidad de carbonatación con la adición de CL, pero disminuye significativamente en sistemas CP:CV (fig 2.23). Estos autores carbonatan muestras de hormigón después de tres meses de curado y encuentran un efecto positivo sobre el hormigón con CV con la adición de cal.

Fig. 2.23 Influencia de la cal hidratada en el hormigón.

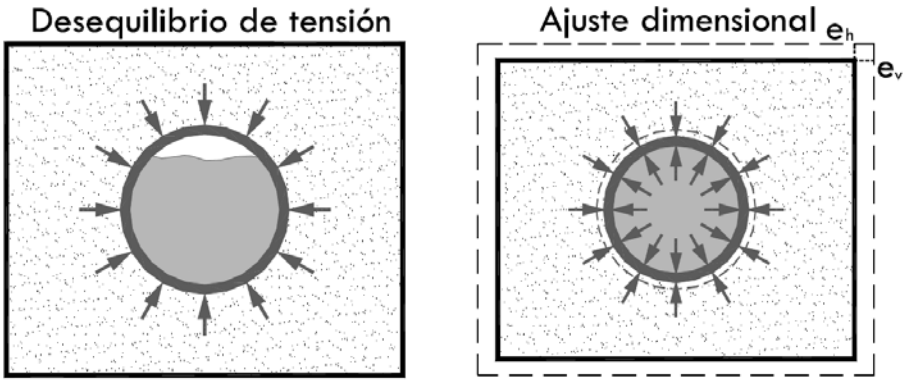


2.9.7 Retracción por secado. En sentido estricto, el término "retracción por secado" es la retracción que se produce durante la fase de secado de las muestras, incluyendo también la retracción autógena. Retracción autógena o auto-desecación se producirá cuando el agua contenida en los poros capilares se consume en el proceso de hidratación del cemento (Wongkeo et al., 2012). Es conocido que el tamaño de poro menor de 50 nm tiene un importante efecto en la retracción por secado. La primera agua que se pierde es el agua libre de grandes poros capilares (> 50 nm). La pérdida de esta agua no causa cambio de volumen significativo. Sin embargo, cuando el secado continúa, se pierde agua adsorbida en pequeños poros capilares de la pasta de cemento hidratado y también el agua adsorbida físicamente al gel C-S-H (Mehta 1993, Wongkeo et al., 2012). La pérdida de agua de los poros nanométricos produce tensiones capilares que genera la retracción por secado. Por lo tanto, cuando más fina es la red capilar, más alta es la tensión capilar inducida. Muchos autores señalan que la contracción es mayor en SCC que en hormigón convencional (NVC). En otros estudios no encuentran diferencias significativas entre ambos tipos de hormigón. Sin embargo, según Valcuende et al. (2012), debe señalarse que en muchos de estos estudios, el SCC, a diferencia de la NVC utilizado como referencia, contenía un alto contenido de adiciones activas. Estas adiciones pueden afectar propiedades del hormigón fresco y endurecido y, por tanto, también pueden afectar su contracción. En el caso del uso de CV o filler calizo puede reducir tanto la contracción autógena como por secado. Según Wongkeo et al. (2012), el uso de ciertas adiciones minerales refina el tamaño de poro, aumentando la retracción por secado. Otros autores manifiestan que la sustitución de CP por altos volúmenes de CV (50-70%) en el hormigón con baja relación w/b (0,28 a 0,34), puede reducir los valores

de retracción hasta el 30% en comparación con hormigón CP (Atis, 2003, Arezoumandi et al., 2013).

Mecanismos de la contracción. Cuando el poro se encuentra lleno de agua existe un equilibrio de fuerzas en su entorno, debido a la baja compresibilidad del agua. Si el poro pierde agua se produce un desequilibrio tensional en la microestructura y ésta retrae hasta equilibrar nuevamente las tensiones de la zona (fig. 4.25).

Fig. 2.24. Esquema de la retracción del hormigón con la pérdida de humedad.



2.9.8 Corrosión del acero. La corrosión de una estructura se suele valorar midiendo la velocidad de corrosión, que se define como la cantidad de metal oxidado por unidad de superficie durante un cierto periodo de tiempo (Andrade y Alonso 1996).

Las consecuencias de la corrosión según Andrade y Alonso (2001) son:

1. Disminución de la sección transversal del acero.
2. Posible pérdida de ductilidad del acero.
3. Fisuración del recubrimiento.
4. Pérdida de adherencia hormigón/acero.

Las dos causas principales de la corrosión de las armaduras son: la ruptura de la película pasiva del acero por iones de cloruro y la desintegración general de la pasividad debido a la neutralización del hormigón por carbonatación (Poursaee et al., 2010). Estas dos causas, generalmente dan lugar al desarrollo de la corrosión activa si el hormigón tiene un cierto grado de humedad (Andrade y Alonso, 2001). Aunque la causa más común es por la acción de los cloruros, existe una relación directa entre la corrosión de acero y la penetración de cloruros en el hormigón. También Dehwah et al., (2002) se manifiestan en el mismo sentido, considerando el ion Cl^- la principal causa de corrosión de las armaduras, sobrepasando a la de carbonatación. En la práctica, la penetración del cloruro en el hormigón es lenta y suele llevar años. Esto significa que el hormigón tiene tiempo para madurar y el acero se pasiva antes de que se encuentre con cloruros y se inicie la corrosión. En hormigón de CP, la durabilidad de las armaduras aumenta cuando se reduce la relación w/b. Algunos autores sugieren que un hormigón con w/c mayor de 0,55 no es apropiado para un ambiente marino. En la corrosión de las armaduras también hay que considerar los

iones de sulfato que pueden influir significativamente en el mecanismo de la corrosión de la armadura inducida por cloruros (Dehwah et al., 2002). Respecto de la adición de CV, estudios de Chalee et al., (2010), manifiestan que en hormigones CP:CV, con relación w/b bajas, el aumento de la CV reduce claramente la penetración de cloruro.

Recubrimiento del acero. El hormigón proporciona resistencia física frente a la corrosión de las armaduras de acero, al actuar como una barrera química que, debido a su alto pH, pasiva electroquímicamente el acero. Sin embargo, el acero de refuerzo se puede corroer (Poursaee et al., 2010). Según Poursaee y Hansson, (2009) debe tenerse en cuenta que la capacidad de protección de la película pasiva aumenta con el pH. En el caso de que los cloruros sean aportados por los materiales componentes del hormigón, hay que tener en cuenta que la formación de la barrera pasiva del acero necesita al menos siete días y la corrosión se produciría con mayor facilidad. Según Poursaee et al. (2010), también el catión asociado al cloruro puede afectar a la corrosión de las barras de acero, atacando la pasta cementante y facilitando el acceso de iones de cloruro agresivos a las barras de acero.

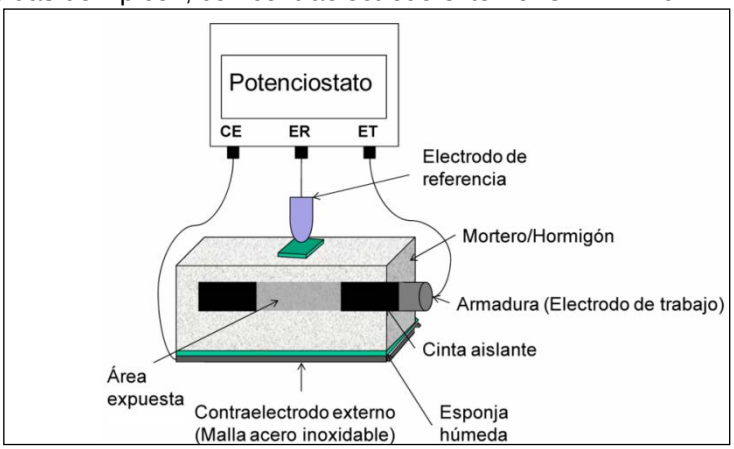
2.9.8.1 Seguimiento de la corrosión de la armadura. La corrosión metálica se puede caracterizar por diferentes técnicas. Además de la observación visual, se puede aplicar un método simple que es la pérdida de masa, midiendo la diferencia de peso antes y después de la exposición a la corrosión. Este método es laborioso, pero sigue siendo una referencia fiable. En la actualidad, las técnicas electroquímicas son, sin embargo, el método más utilizado para el estudio de la corrosión en armaduras (Andrade y Alonso 1996).

Resistencia a la polarización lineal (R_P). Esta técnica aplica un rango de potenciales muy pequeño y prácticamente no se altera la superficie del electrodo por lo que puede considerarse una técnica no destructiva (Gandía 2014). Según Poursaee (2010), el método R_P, introducido por Stern y Geary, es muy utilizado en la determinación de las tasas de corrosión de barras de acero en hormigón o de solución de poro sintética. También manifiesta que la principal limitación de este método es que el valor de la pendiente Tafel, y por consiguiente la constante “B” Stern-Geary, es necesario para el cálculo preciso de la velocidad de corrosión. La intensidad de la corrosión (I_{corr}) representa un valor 'instantáneo', referido a un momento particular del registro del experimento. Se convierte en la velocidad de corrosión, cuando se registra periódicamente y se refiere a un periodo determinado con el fin de obtener la evolución del proceso de corrosión (Andrade y Alonso 1996). Según Dehwah et al., (2002), el potencial de corrosión E_{corr} (medido en mV) proporciona información sobre el inicio de la corrosión de la armadura, mientras que la $\mathbf{I_{corr}}$ ($\mu A/cm^2$) informa de la velocidad de corrosión de las armaduras. Según Andrade y Alonso (2001), cuando el acero está pasivado, se registran valores muy bajos $\mathbf{I_{corr}}$ (0,05-0,1 $\mu A/cm^2$). De sus experiencias se publica la tabla 2.12, la cual también ha sido publicada en UNE 112.072. La norma ASTM fija un potencial de corrosión límite E_{corr} (OCP) en -272 mV, valores negativos más altos sugieren corrosión de las armaduras (ej -550 mV).

Tabla 2.13 Nivel de corrosión en función de la velocidad de corrosión I_{corr} µA/cm^2 Andrade y Alonso (2001).

Velocidad de corrosión I_{corr}	Nivel de corrosión
<0,1 µA/cm^2	despreciable
0,1 a 0,5 µA/cm^2	bajo
0,5-1 µA/cm^2	moderado
> 1 µA/cm^2	alto

Fig. 2.25 Esquema de disposición de electrodos y conexiones para la realización de la medidas de Rp con, con contraelectrodo externo. UNE 112.072.



2.9.8.2 Resistividad eléctrica del hormigón. Proporciona indicaciones sobre la conectividad de los poros y por lo tanto, sobre la resistencia de hormigón a la penetración de sustancias, líquidas o gaseosas, por lo que la resistividad es un parámetro que da cuenta de las principales propiedades clave relacionadas con la durabilidad de las armaduras (Andrade et al., 2013). También, Gandía (2014), manifiesta que el valor de la resistividad eléctrica del hormigón es un parámetro determinante a la hora de estimar la velocidad de corrosión de las armaduras de acero embebidas en su interior. El aumento en la resistividad eléctrica del hormigón reduce la corriente de corrosión eléctrica, que puede reducir o inhibir la reacción electroquímica

(Sun et al., 2004). La relación entre la resistividad del hormigón y la velocidad de corrosión del acero se debe a la naturaleza electroquímica del proceso de corrosión (Dehwah et al., 2002). Las adiciones minerales como CV, humo de sílice y escoria, aumentan la resistencia eléctrica del hormigón. Sun et al., (2004), han determinado que con ciertas adiciones minerales se llega a mejorar la resistencia hasta 3,7 veces mayor que la del hormigón de referencia sin adiciones minerales. En el caso de la resistencia eléctrica del hormigón expuesta a iones cloruro-sulfato es generalmente menor que con solo ion cloruro (Dehwah et al., 2002). Según Dehwah et al. (2002), se observó una pequeña disminución de I_{corr} cuando la concentración de $MgSO_4$ se incrementó de 2,5% a 4,0%, lo que puede atribuir a la formación de $Mg(OH)_2$ que bloquea los poros del hormigón expuesto a estas soluciones y retarda la difusión del oxígeno a la superficie del acero.

2.9.9 Métodos utilizados por diferentes autores para estimar la durabilidad de pastas y sus hormigones.

Difusión de cloruros. Zuquan et al. (2007), investigan el ataque de solución sulfato-cloruro con y sin CV en el hormigón. Utiliza probeta 40x40x160 mm con tres soluciones de corrosión: 3,5%NaCl; 5%Na_2SO_4; y 3,5%NaCl + 5%Na_2SO_4. Aplican dos regímenes de corrosión: inmersión continua, y ciclos de inmersión-secado: 2 días sumergido en solución a temperatura ambiente 1 día secado a 60 °C.

Migración de cloruro en el hormigón. Para estimar la migración de cloruro no estacionarios, Maes y Belic (2014) y Lorca (2014), utilizan el método de la norma NT Build 492. Consiste básicamente en aplicar un potencia entre 30 y 60 V a través de discos de hormigón ∅100x50, desde una solución catolito 10%NaCl a otra, anolito de 0,3 N NaOH y midiendo la profundidad que alcanzan los cloruros. Otros autores utilizan ASTM C1202 y aplicando potenciales de 30, 40, 50 y 60 V, y midiendo la carga eléctrica (culombios) que atraviesa la probeta (Papadakis 2000; Dinakar et al. 2013).

Expansión por sulfatos. ASTM C 1012 04 es utilizada para valorar la expansión por sulfatos de morteros en probeta de 25x25x250 mm y solucione de ataque 5%Na_2SO_4. También contempla otras concentraciones de sulfato u otros sulfatos tales como $MgSO_4$ para simular la exposición ambiental de interés. En el apéndice X1 de la Norma, ASTM C 1012 04, contempla otros métodos para evaluar la influencia de las soluciones agresivas, incluyendo entre otros, la variación de la resistencia a la compresión.

Maes y Belic (2014) en ataques combinados cloruro y cloruro-sulfato utiliza las siguientes soluciones: 5% Na_2SO_4 y 5% Na_2SO_4 + 5% NaCl. Analiza el cambio de masa debida al ataque por sulfato, en cubos de mortero, 20 mm. Para la expansión utiliza probetas de mortero de 20x20x160 mm.

Nehdi et al. (2014), somete probetas cúbicas de hormigón a soluciones 5%Na_2SO_4 bajo condiciones de temperatura y HR cíclica. Los ciclos que aplica son: 7d 20 °C y RH = 82%, seguido 7d 40 °C y RH = 31%. En la primera parte del ciclo se forma mirabilita con gran expansión de volumen (314%) y en la segunda se convierte en tenardita, con gran contracción.

Aye y Oguchi (2011), someten probetas cúbicas 50 mm de hormigón a soluciones de ataque 10% Na_2SO_4 y 10% $MgSO_4$. Analizan las prestaciones de los cementos con y sin adiciones, frente al ataque sulfato, mediante la resistencia a compresión a 8, 16 y 24 semanas en soluciones de ataque. Por otra parte, someten a las mismas soluciones, con otras probetas, a ciclos de humectación-secado (1 ciclo: 5 día inmersión a 20ºC, 3 días a 50ºC). A éstas les realiza control de masa y fisuración.

Carbonatación. La determinación de la velocidad de carbonatación del hormigón se puede determinar mediante la exposición de muestras en ambientes naturales (CO_2 en la atmósfera, en torno al 0,04 % en volumen); sin embargo, como esto se traduce en un proceso demasiado lento, la prueba se hace generalmente mediante procesos acelerados utilizando una atmósfera relativamente alta en concentración de CO_2 (Sanjuan et al., 2003; Galan et al., 2013). En un estudio Sanjuan et al. (2003), llegaron a la conclusión de que la realización de pruebas para la detección, de 7-15 días a 4-5% CO_2 es un procedimiento adecuado para el cálculo de "velocidad de

carbonatación", ya que se mide una profundidad muy similar a un año de carbonatación natural. En un trabajo de Castellote et al. (2009), más centrado en la reacción de las fases, confirma que concentraciones bajas de CO_2, por debajo del 3%, no modifican drásticamente la microestructura obtenida, respecto de la carbonatación natural: el gel C-S-H se mantuvo muy similar pero con menor Ca/Si. Sin embargo, a mayores concentraciones, 10 y 100 %, la microestructura es completamente diferente: por ejemplo, el gel C-S-H, desaparece totalmente, (Mira et al., 2002, Younsi et al., 2011, Galán et al., 2013)

CAPITULO III.

PROGRAMA EXPERIMENTAL

3. Introducción.

El presente capítulo abarca la investigación experimental del proyecto. El programa experimental se divide en cuatro partes. En la parte I, se estudia el comportamiento de la cal hidratada en sistemas CP y CP:CV, desde el punto de vista del efecto físico y puzolánico. También se hace un contraste de los sistemas CP, CP:CV CP:CV:CL variando la procedencia del cemento. La parte II, analiza la influencia de la molienda en la resistencia a compresión de microhormigones "(CV:CL)m", variando w/b. Los resultados se comparan con microhormigones CP, CP:CV y CP:CV:CL sin molienda. En la parte III, se hace un estudio de durabilidad de microhormigones con conglomerante (CV:CL)m relación w/b=0,5. Esta relación w/b es más compensada desde el punto de vista resistente, tanto la resistencia inicial como a largo plazo y con un contenido de CP relativamente bajo (hormigón eco-eficaz). Se contrastan las prestaciones de los sistemas CP y CP:CV respecto de CP:(CV:CL)m. Por último, en la parte IV, se desarrolla una aplicación del conglomerante CP:CV:CL en hormigón autocompactante, aprovechando la alta cohesión que proporciona la cal hidratada a estos sistemas. En este estudio, CL no se considera en el cálculo del conglomerante ni en el cálculo de la relación w/b.

Materiales componentes de morteros y hormigones. Más detalles de estos materiales se dan en el Capítulo IV.

Cementos: Se utilizan tres cementos CEM I 52,5 R de procedencia distinta.

- Cemento suministrado por Cementos La Unión, "CEM I 52,5(a)", se utiliza en Parte I.

- Cemento suministrado por Cementval Materiales de Construcción S.L, lo denominaremos “CEM I 52,5(b)”, utilizado en Partes II, III y IV.

- Cemento suministrado por Prevalesa, al cual denominaremos “CEM I 52,5(c)” de uso muy puntual, como cemento de contraste en Parte I.

- También en la Parte I se utilizó un cemento CEM II/B-L 32,5N.

Áridos: Se utiliza un árido silíceo normalizado sin finos, según UNE 196-1, al cual denominaremos “As”. El resto de áridos son calizos triturados, procedentes de la Cantera Carasoles (Ribarroja del Turia, Valencia). Se utilizan dos arenas calizas trituradas, una tamaño 0/2 y otra 0/4 que denominaremos “Ac0/2” y “Ac0/4”. Las gravas trituradas fueron, una 4/6,3 y otra 4/12,5 que denominaremos “Gc4/6” y “Gc4/12”. También se utilizan, como adición de referencia, finos calizos “Fc”, obtenidos del árido Ac0/2 por lavado sobre el tamiz de 63 μm.

Ceniza volante. La CV utilizada fue suministrada por la planta de energía termoeléctrica en Compostilla (León, España), y corresponde a una ceniza volante silícea tipo V según la norma UNE-EN 197-1: 2011.

Cal hidratada. La CL utilizada es de tipo CL 90 S según la norma UNE-EN 459-1:2010, producida por Cales Pascual, Valencia.

3.1 Parte I. Comportamiento de CL en sistemas CP:CP:CV.

En este apartado se programa una serie de dosificaciones para conocer el comportamiento de la cal hidratada en sistemas simples CP y sistemas binarios CP:CV. El objetivo es estudiar el comportamiento físico (efecto relleno) y puzolánico de la CL. En estos sistemas, la adición de cal hidratada es del 10 y 20 %. Los resultados se comparan con los obtenidos con la adición de un fino calizo, que se considera inerte o casi inerte. En este apartado se ha tomado como indicador de calidad la resistencia a compresión.

Se programan tres grupos de estudio, los dos primeros con mortero y el tercero con microhormigón:

- Sistemas simples CP, adición de cal hidratada y filler calizo.
- Sistemas binarios CP:CV, adición de cal hidratada.
- Microhormigones en sistemas: CP; CP:CV y CP:CV:CL.

3.1.1 Sistemas simples CP. Se fabrican morteros con arena caliza triturada, Ac0/2 y arena silícea normalizada, As. Se utilizan dos tipos de cemento CEM I 52,5(a) y CEM II/B-L 32,5N. Para este estudio se preparan 12 dosificaciones que se detallan en la tabla 3.1.

3.1.2 Sistemas binarios CP:CV. En este apartado se sustituye parte del CP por CV, siendo la relación CP/CV=1. Los áridos empleados son arena caliza Ac0/2 y arena silícea As. Para este apartado también se preparan 12 dosificaciones que se detallan en la tabla 3.2.

Tabla 3.1 Dosificaciones para el estudio de sistemas simples.

Código	Cemento	Árido	Adición finos	
			Fc %	Cl %
5.1.1a	CEM I 52,5R(a)	As	0	-
			10	-
			20	-
5.1.1b	CEM II/B-L 32,5N	As	0	-
			10	-
			20	-
5.1.1c	CEM I 52,5R(a)	As	-	0
			-	10
			-	20
5.1.1d	CEM I 52,5R(a)	Ac0/2	-	0
			-	10
			-	20

Tabla 3.2 Dosificaciones para el estudio de sistemas binarios.

Código	Cemento	Ceniza V	Árido	Cal Cl %
5.1.2a	CEM I 52,5R(a)	CV	Ac0/2 [(1)]	0
				10
				20
5.1.2b	CEM I 52,5R(a)	CV	Ac0/2	0
				10
				20
5.1.2c	CEM I 52,5R(a)	CV	As	0
				10
				20
5.1.2d	CEM II/B-L 32,5	CV	As	0
				10
				20

[(1)] Árido calizo Ac0/2 lavado, sin finos

3.1.3 Microhormigones CP; CP:CV y CP:CV:CL. Se fabrican microhormigones utilizando CEM I 52,5R(a) y CEM I 52,5R(c) que sirve de contraste. Los áridos empleados son: arena Ac0/4, con un contenido de finos del 7 %, (mezcla al 50% Ac0/4 y Ac0/4 lavada) y grava Gc4/6. La proporción de arena Ac0/4 y grava Gc4/6 es 4:1. Se utilizan de dos cementos de distinto fabricante para comprobar posibles diferencias de comportamiento frente a la reacción puzolánica y el efecto de la cal hidratada. Las relaciones entre conglomerantes serán CP/CV=1, CL/CV=0,20. Se preparan 9 dosificaciones que se detallan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Dosificaciones para el estudio de sistemas ternarios (kg/m^3).

Código	CEM I	CV	Cal CL	w/b
5.1.3a	225 [(a)]	225	0	0,40
	225 [(a)]	225	45	0,40
	450 [(a)]	0	0	0,40
5.1.3b	225 [(c)]	225	0	0,40
	225 [(c)]	225	45	0,40
	450 [(c)]	0	0	0,40
5.1.3c	250 [(c)]	250	0	0,36
	250 [(c)]	250	50	0,36
	500 [(c)]	0	0	0,36

[(a)] CEM I 52,5R(a) [(c)] CEM I 52,5R(c)
Nota: La cal hidrata (CL) no se contabiliza en la relación agua/conglomerante w/b

3.2. Parte II: Influencia de la molienda en la resistencia a compresión de microhormigones “(CV:CL)m”, variando w/b.

El objetivo principal de esta parte es analizar las ventajas de la molienda conjunta de ceniza volante CV y cal hidratada CL, “(CV:CL)m”. Los resultados se comparan con CP, CP:CV y CP:CV:CL sin molienda. También servirán de base para el estudio de este conglomerante las investigaciones anteriores, (Capítulo II 2.7). Para valorar estas prestaciones, se preparan microhormigones con tamaño máximo del árido 6,3 mm, en probetas prismáticas 40x40x160 mm. Los áridos empleados son: arena Ac0/4, con un contenido de finos de 7 %, (mezcla al 50% Ac0/4 y Ac0/4 lavada) y grava Gc4/6. La proporción de arena Ac0/4 y grava Gc4/6 fue 4:1. Se preparan 24 dosificaciones que se detallan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Dosificaciones en kg/m^3 variando la relación w/b.

Código	Tipo	w/c	w	CP	CV	CL
5.2.1	CV	0,60	180	150	150	-
	CV:CL	0,60	180	150	150	30
	(CV:CL)m	0,60	180	150	150 (1)	30 (1)
	CP	0,60	180	300	-	-
5.2.2	CV	0,50	180	180	180	-
	CV:CL	0,50	180	180	180	36
	(CV:CL)m	0,50	180	180	180 (1)	36 (1)
	CP	0,50	180	360	-	
5.2.3	CV	0,45	180	200	200	-
	CV:CL	0,45	180	200	200	40
	(CV:CL)m	0,45	180	200	200 (1)	40 (1)
	CP	0,45	180	400	-	
5.2.4	CV	0,40	180	225	225	-
	CV:CL	0,40	180	225	225	45
	(CV:CL)m	0,40	180	225	225 (1)	45 (1)
	CP	0,40	180	450	-	
5.2.5	CV	0,36	180	250	250	-
	CV:CL	0,36	180	250	250	50
	(CV:CL)m	0,36	180	250	250 (1)	50 (1)
	CP	0,36	180	500	-	
5.2.6	(CV:CL)m	0,50	180	180	180(1)	36(1)
	(CV:CL(m	0,45	180	180	220(1)	44(1)
	(CV:CL)m	0,40	180	180	270 (1)	54(1)
	(CV:CL)m	0,35	180	180	334(1)	67(1)

(1) (CV:CL)m molido conjuntamente CV+CL

3.3 Parte III. Estudio de durabilidad de microhormigones (CV:CL)m.

En esta parte se analiza la durabilidad de microhormigones con relación w/b=0,5, (w/b=0,4 en un caso) fabricados con distintos conglomerantes (tabla 3.5). Se elige esta relación w/b, por ser un hormigón común, de buenas prestaciones y bajo contenido en CP (hormigón eco-eficiente). Las dosificaciones de hormigón que se proponen no cumplen la Instrucción EHE-08, ni EN 206-1, las cuales imponen un contenido de conglomerante mínimo y una máxima adición mineral para cada tipo de exposición. Sin embargo, estas normativas permiten otras dosificaciones que cumplan prestaciones equivalentes, comparando el hormigón propuesto con uno que sí cumple EN 206-1. Este contraste no necesariamente debe ser un cemento CEM I 52,5, puede ser cualquiera de los contemplados en la norma EN 197-1:2011.

Las pruebas de durabilidad se dividen en dos bloques: durabilidad del hormigón y durabilidad de armaduras**,** aunque ambas son dependientes. Los conglomerantes empleados se detallan en la tabla 3.5. La cantidad de agua y cemento es de 180 kg/m^3 para todos los sistemas, excepto CP que tiene 360 kg/m^3 de cemento. El conglomerante en sistemas que utilizan cal será del tipo (CV:CL)m, que es el que mejores resultados ha dado en la Parte II. Todos los ensayos se realizan después de 100 días de curado del hormigón.

Tabla 3.5 Conglomerantes empleados en esta parte y código de identificación

Código	w/b	Composición
CV	w/b=0,5	Binario: CP:CV; CP/CV=1
CV:10CL	w/b=0,5	Ternario: CP:CV:CL; CP/CV=1; CL/CV=0,10
CV:20CL	w/b=0,5	Ternario: CP:CV:CL; CP/CV=1; CL/CV=0,20
60CV:20CL	w/b=0,4	Ternario: CP:CV:CL;CP/CV=0,67; CL/CV=0,20
CP	w/c=0,5	Sistema simple: ref. solo CEM I 52,5 R

3.3.1 Durabilidad del hormigón. Se programan seis pruebas distintas, (tabla 3.6), para contrastar las prestaciones de estos sistemas frente al ataque por sulfatos, resistencia a la carbonatación y penetración y absorción de agua.

Tabla 3.6 Ensayos para analizar la durabilidad del hormigón.

Código	Ensayo	Resumen	Norma
5.3.1a	Sulfatos, r compresión	10% Na_2SO_4 y $MgSO_4$	ASTM C 1012
5.3.1b	Sulfatos, expansión	10% Na_2SO_4	--
5.3.1c	Carbonatación	100 % CO_2 3 y 7 d	UNE 112011
5.3.1d	Penetración de agua	500 kPa 3 d	EN 12390-8
5.3.1e	Absorción de agua	30 min y 72 h	ASTM C 642

3.3.2 Durabilidad de las armaduras. Se programa una serie de ensayos, (tabla 3.7) para contrastar la influencia de estos sistemas sobre la corrosión de las armaduras.

Tabla 3.7 Pruebas programadas de durabilidad de las armaduras.

Código	Ensayo		Norma
5.3.2a	Velocidad corrosión	Técnica potenciostática	UNE 112072
5.3.2b	Resistencia eléctrica	Conductímetro	--
5.3.2c	Migración de cloruro	30 o 60 V	NT BUILD
5.3.2d	Difusión de cloruro	Cloruro y cloruro-sulfato	--
5.3.2e	Cloruros libres	Técnica RILEM (2002)	TC 178-TMC

3.3.3. Ensayos complementarios. Se programa también una serie de ensayos complementarios que sirven de apoyo para la interpretación de resultados (Tabla 3.8).

Tabla 3.8 Ensayos complementarios.

Código	Ensayo
5.3.3a	Termogravimetría (TG)
5.3.3b	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Termogravimetría (TG). Se pretende analizar fundamentalmente el contenido $Ca(OH)_2$ presente a largo plazo, 360 días. Se realizarán pastas con conglomerantes CP, CV; CV:10CL CV:20CL y 60CV20CL.

Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). Se realizará a polvo CV, CL y (CV:CL)m para comprobar la dispersión de partículas tras la molienda. También se analizarán a los compuestos formados en muestra de microhormigón, 5.2.2 w/b=0,50, a 360 días.

3.4 Parte IV. Hormigón autocompactante con conglomerante CP:CV:CL. Se aprovecha las ventajas de la cal hidratada como fino, para mejorar la cohesión de los hormigones autocompactantes en estado fresco. Las pruebas de autocompactabilidad se basan en el ensayo de escurrimiento y medida del T_{500}. En hormigón endurecido se obtiene la resistencia a compresión y en el caso de relación w/b 0,5 retracción por secado.

3.4.1 Hormigón autocompactante CP:CV:CL variando w/b. Se estudia el conglomerante CP:CV:CL, con distintas relaciones w/b. Se programan tres dosificaciones según tabla 3.9. Se realizan ensayos de escurrimiento del hormigón fresco y resistencia mecánica al hormigón endurecido. No se aplica ningún tipo de molienda a CV y CL.

Tabla 3.9 Dosificación en kg/m^3 en función w/c.

Código	w/b	CP	CV	CL
5.4.1a SCC w/b0,45	w/b=0,45	200	200	40
5.4.1b SCC w/b0,45(1)	w/b=0,45	200	200	40
5.4.1c SCC w/b0,50	w/b=0,50	180	180	36
5.4.1d SCC w/b0,60	w/b=0,60	150	150	30

(1) Se reduce el contenido de finos de 5.4.1b de Ac0/4 a 7%

3.4.2 Hormigón autocompactante en sistemas simples y ternarios. Se hace un análisis comparativo de tres sistemas CP; CP:CV:CL y CP(CV:CL)m con relación w/b=0,50 (tabla 3.10). Se realizan ensayos de escurrimiento y retracción, después de 60 días de curado, a probetas prismáticas 100x100x400.

Tabla 3.10 Dosificación en kg/m^3 en función w/b=0,50.

Código	Tipo	CP	CV	CL
5.4.2a	CP:CV:CL	180	180	36
5.4.2b	CP:(CV:CL)m	180	180(1)	36(1)
5.4.2c	CP	360	-	-

(1) CV y CL molido conjuntamente

3.5 Resumen de ensayos

Resistencia a compresión fc.

		nº Dosificaciones	nº Amasadas	nº probetas amasada fc	nº total ensayos
Parte I	Sit. simples	12	2	9 (1)	216
	Sit. binarios	12	2	9 (1)	216
	Sit. ternario	9	2	9 (1)	162
Parte II	w/b 0,6-0,36	24	2	8 (2)	384
Parte III	Sulfatos	5	3	8 (3)	120
	Sulfatos ciclos	5	2	4 (4)	40
Parte IV	Autocompact	4	1	6 (5)	24
					1.162

Distribución de nº de probetas por amasada fc

(1) fc 40x40x40 mm	3 días 2p	7 días 2p	28 días 3p	90 días 2p	**9** probetas
(2) fc 40x40x40 mm	7 días 2p	28 días 2p	90 días 2p	360 días 2p	**8** probetas
(3) fc 40x40x40 mm	50 días 2p	100 días 2p	150 días 2p	200 días 2p	**8** probetas
(4) fc 40x40x40 mm			150 días 2p	200 días 2p	**4** probetas
(5) fc 100x100x100		7 días 2p	28 días 2p	90 días 2p	**6** probetas

Resistencia a la polarización y resistencia eléctrica.

Tipo de probeta	Dosificaciones	Probeta	Determinaciones	total
50x100mm barra ∅12mm	5	9	21	**945**

Resistividad.

Tipo de probeta	Dosificaciones	Probeta	Determinaciones	total
40x40x160 mm	6	3	9	**162**

Otros ensayos.

	Dosificaciones	Probetas	Total
Expansión por sulfatos	5	2	10
Carbonatación	5	4	20
Absorción de agua	5	4	20
Migración de cloruros	5	5	25
Difusión de cloruros	5	4	20
Cloruros libres	2	4	8
Granulometría láser	4	1	4
Temogravimetría TG	8	1	8
Microscopía FESEM	5	1	5
			120

CAPÍTULO IV:

MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS.

4 Introducción. En este capítulo se describen los materiales y procedimientos de ensayo. En la sección 4.1 se dedica a las características de los materiales componentes (propiedades químicas y físicas) de los materiales constituyentes y los métodos de fabricación de muestras y curado. En la sección 4.2 se describen las pruebas, acondicionamiento previo y procedimiento de las técnicas aplicadas.

4.1 Materiales componentes de pastas morteros y hormigones.

4.1.1 Cemento. El cemento utilizado en la Parte I, es CEM I 52,5 R(a), excepto unas dosificaciones de contraste, minoritarias, donde se emplea CEM I 52,5 R(c) de características muy similares a CEM I 52,5 R(a). También se utiliza un cemento CEM II/B-L 32,5N, con una proporción alta en finos calizos. En Partes II, III y IV se utiliza el cemento CEM I 52,5 R(b). Las propiedades mecánicas según UNE EN 196-1 se dan en la fig. 4.1 y tabla 4.1.

Fig 4.1 Datos de resistencia a compresión de cementos, según UNE EN 196-1.

Compresión MPa	2 d	7 d	28 d	90 d
CEM I 52,5(a)	**36,6**	**50,0**	**57,0**	**61,6**
CEM I 52,5(b)	**33,9**	**45,8**	**56,1**	**62,9**
CEM II/B-L 32,5	**23,9**	**32,0**	**38,4**	**43,8**

CEM I 52,5 R (b) comparado con (a) tiene una evolución de resistencia inicial más lenta, siendo similar a edades posteriores.

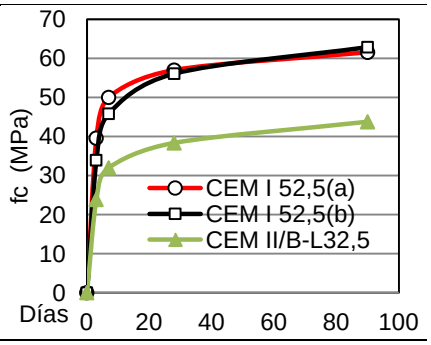


Tabla 4.1 Datos físicos de los cementos.

Cemento	Consistencia [(1)]	Retenido 63 µm	Densidad
CEM I 52,5(a)	a/c =0,29	0,6 %	3,21 g/cm^3
CEM I 52,5(b)	a/c =0,30	0,8 %	3,20 g/cm^3
CEM II/B-L 32,5	a/c =0,25	7,1 %	3,07 g/cm^3

[(1)] Pasta de consistencia normal según EN 196-3

4.1.2 Ceniza volante silícea. La mayor parte de las partículas de CV son esféricas de diferentes tamaños (fig. 4.3a, fotomicrografía FESEM 1000X) y algunas partículas grandes de forma indeterminada, posiblemente carbón sin quemar. También se pude observar unas pequeñas protuberancias micrométricas en la superficie de la CV (fig. 4.3b fotomicrografía EFSEM 18.000X). Los valores de la composición química de la CV se dan en la tabla 4.2 y el análisis granulométrico en la fig. 4.2. El índice de actividad (**I_a**) de las CV, medido según EN 450-1, para cemento CEM 1 52,5(a) es **I_a**=0,93 a 28 días. Por otra, parte los valores medidos de demanda de agua para una pasta de consistencia normal (EN 196-3) en el CEM I 52,5 R(a) fueron de w/c= 0,29, mientras que en conglomerante CP/CV=1 fue de w/b=0,24. Estos datos indican la buena trabajabilidad que proporciona CV. La densidad de esta CV es de 2,46 g/cm^3.

Tabla 4.2 Composición química de ceniza volante CV (tipo V), (Lorca et al. 2014).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	PF
51,45	26,00	7,65	3,58	1,71	0,93	3,84	< 0,1	4,85

Fig. 4.2 Granulometría láser de la CV, sin tratamiento de molienda. Tiene un tamaño medio de partícula 21,49 μm y d(0,5) de 12,12 μm.

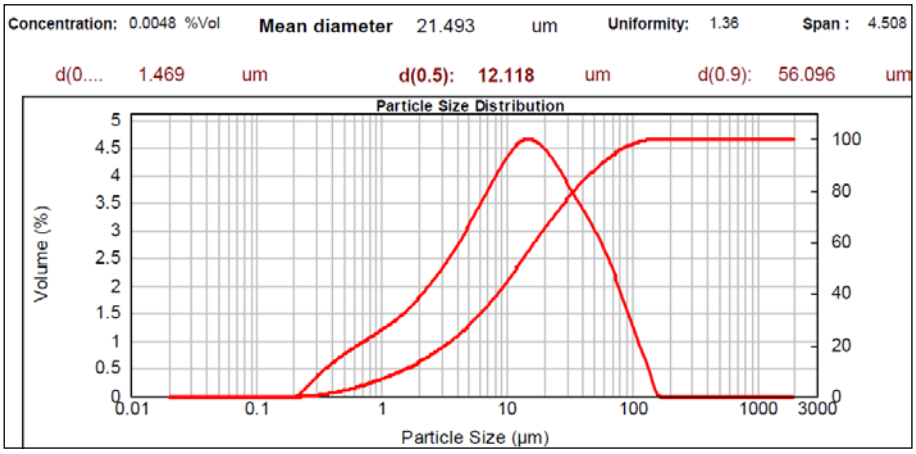
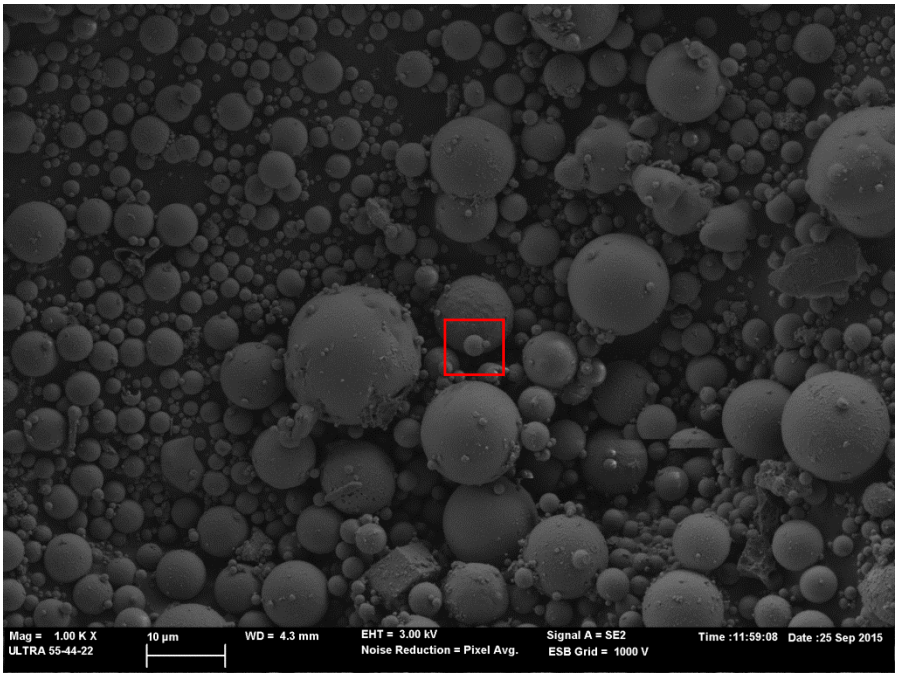
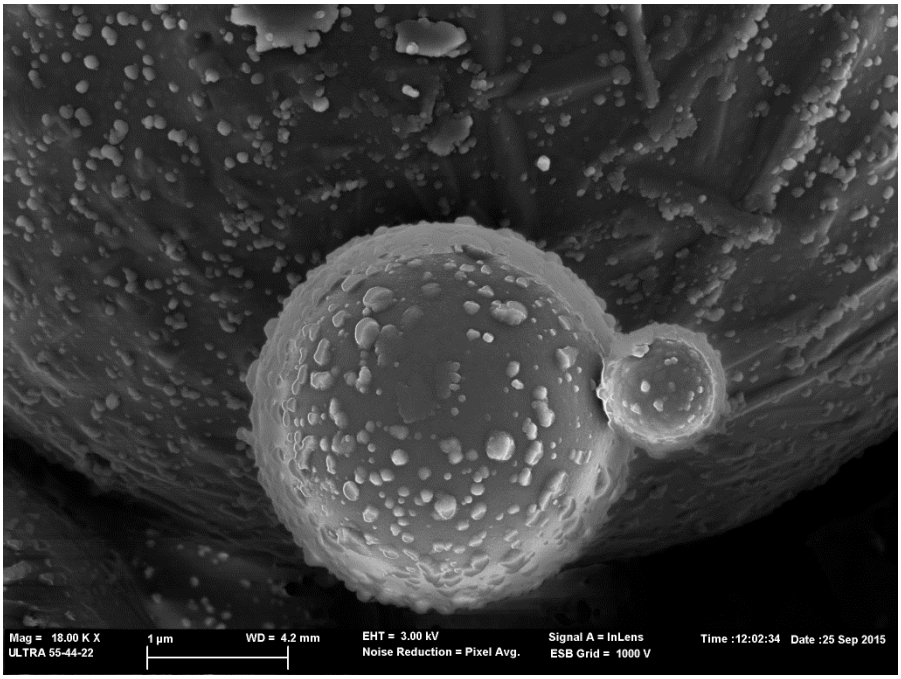


Fig. 4.3 Fotomicrografía FESEM de CV: a) 1.000 X y b) 18.000 X.





4.1.2b Ceniza volante molida, CVm. Aunque no se utiliza como conglomerante en esta investigación, se ha estudiado su finura para analizar su molturación. La molienda reduce el diámetro medio de partícula de 21,49 a 10,27 μm (Fig. 4.4).

Fig 4.4 Granulometría láser de la ceniza volante molida (CVm).

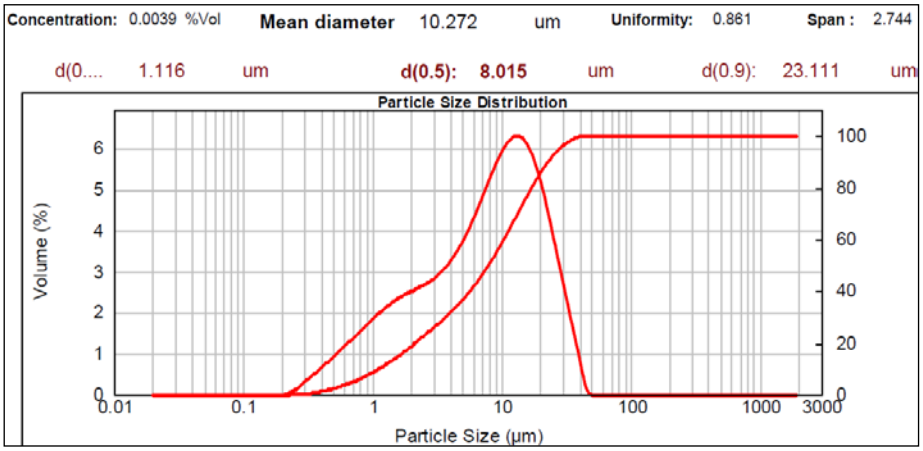
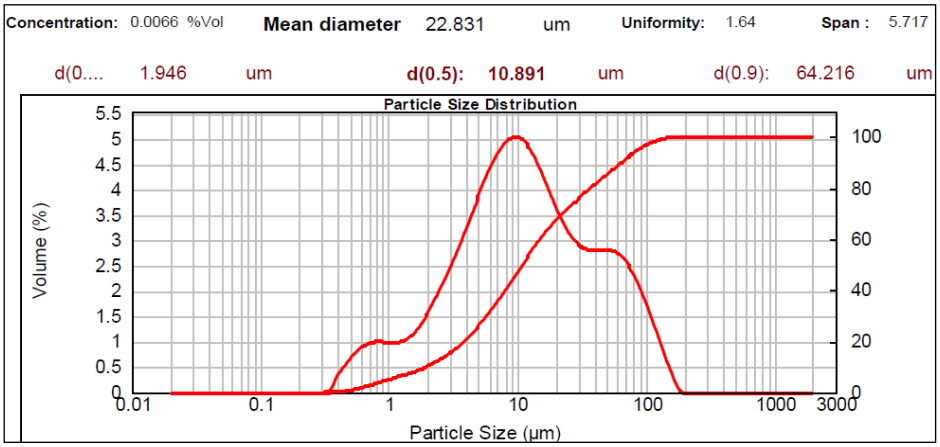
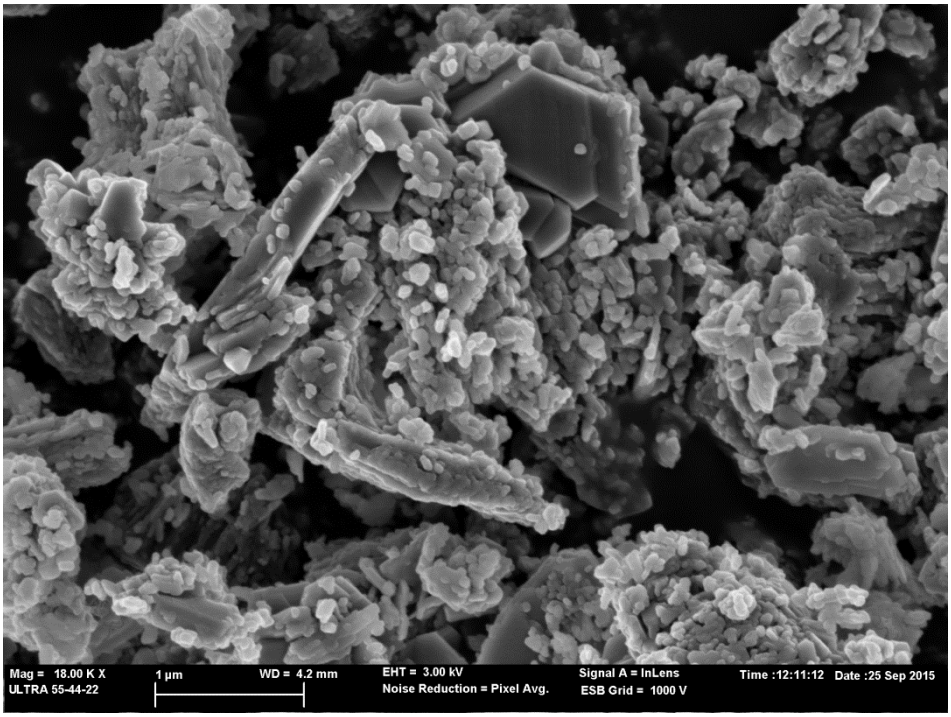


Fig 4.5 Granulometría láser de la cal hidratada CL.



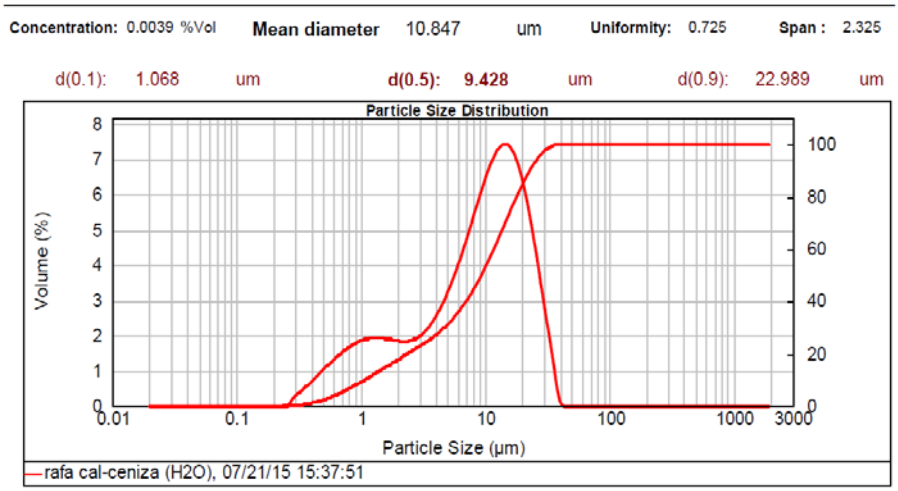
4.1.3 Cal hidratada CL. Tiene una pureza en hidróxido calcio de 87%, y el contenido de CaO es superior a 72 %, con una densidad 2,3 g/cm^3. Los resultados de la granulometría láser de CL manifiestan un tamaño medio de partícula 22,8 μm (fig 4.5). Si comparamos las granulometría de CV y CL figs 4.2 y 4.5 son muy similares, lo que denota una cierta aglomeración de nanocristales de $Ca(OH)_2$ en CL. En la fig. 4.6 se muestra una fotomicrografía donde se pueden observar pequeñas láminas de cristales y otros más grandes con una cierta aglomeración. Se hizo un intento de moler la cal por separado y no dio resultados positivos.

Fig. 4.6 Fotomicrografía FESEM de cal hidratada 18.000 X.



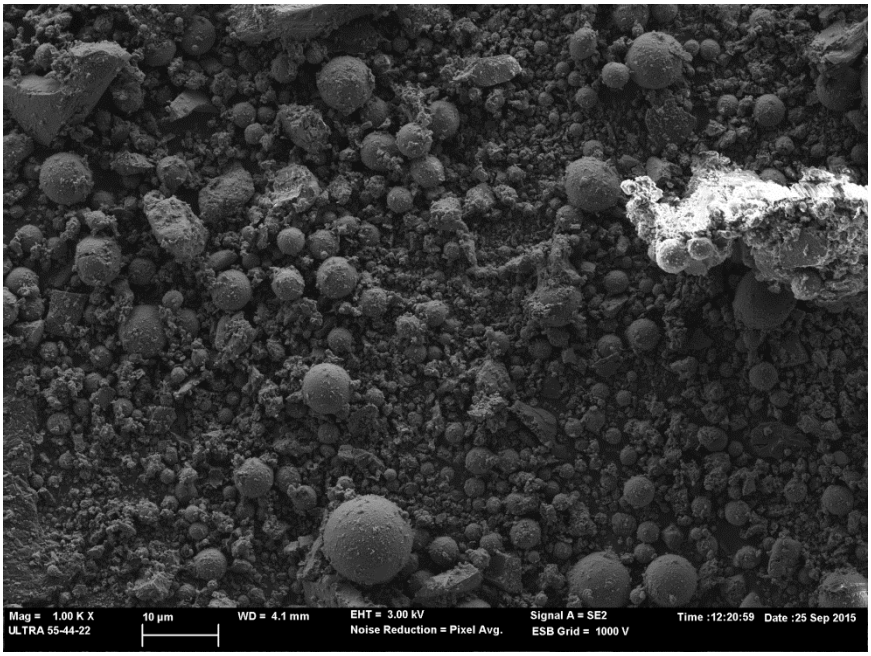
4.1.4 Molienda conjunta de CV y CL (CV20CL)m. Se utilizó un molino de bolas modelo Gabbrielli Mill-2. Según Lorca (2014), el óptimo de molienda para esta ceniza volante se sitúa en el entorno de los 20 min. Por el volumen del molino, para cada unidad de molienda se pesan 400 g de CV y 40 o 80 g de CL. Al moler conjuntamente CV y CL, las propias partículas de la CV sirven como abrasivo para dispersar los agregados de la cal hidratada. En la granulometría de (CV:CL)m (fig. 4.7) se observa una disminución importante de la finura del conjunto, con un diámetro medio de partícula de 10,85 μm.

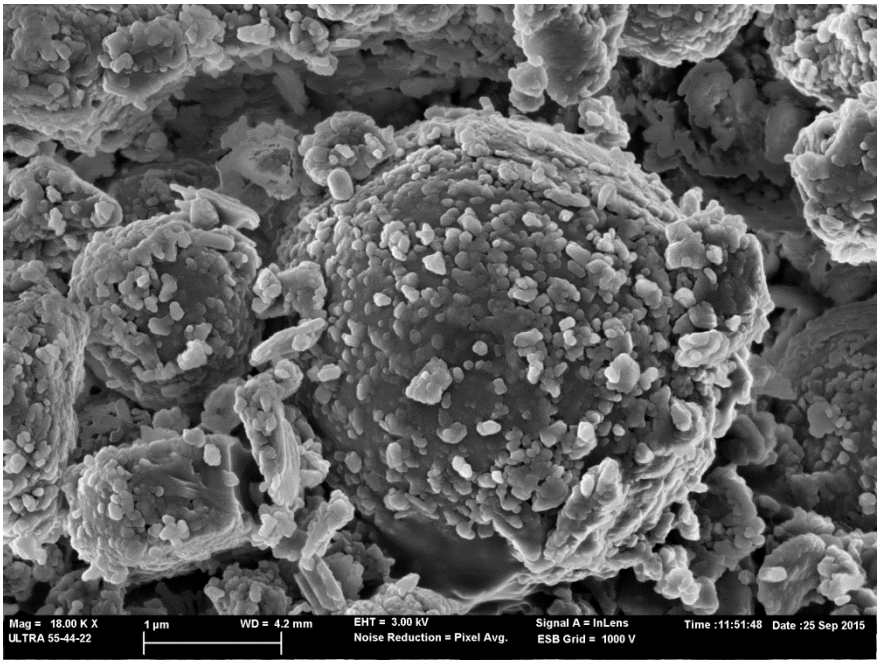
Fig 4.7 Granulometría de la molienda conjunta de CV y CL (CV:CL)m.



En la fig.4.8a (fotomicrografía 1000 X) se puede observar una masa fina de partículas irregulares con presencia de esferas sin triturar. Por otra parte se aprecian pequeñas partículas adheridas a la superficie de la esfera que aparentemente muchas de ellas son fragmentos de cal hidratada (fig.4.8b fotomicrografía FESEM 18000 X). Esta alta dispersión y finura de los dos componentes mejora la reacción puzolánica.

Fig. 4.8 Fotomicrografía FESEM de (CV:CL)m, a) 1000 X b) 18.000 X.



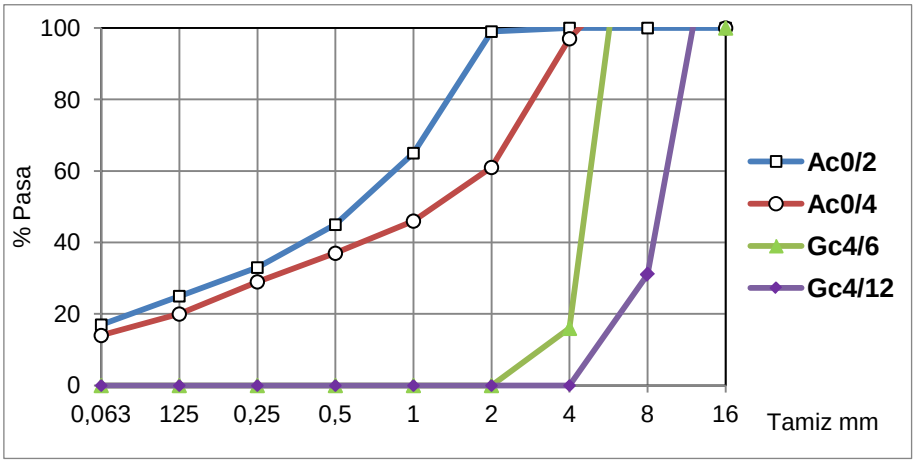


4.1.5. Áridos. Los áridos empleados en esta investigación son dos arenas y dos gravas trituradas calizas de la misma cantera, y una arena silícea normalizada (Tabla 4.3 y fig. 4.9).

Tabla 4:3 Análisis granulométrico de los áridos calizos, expresados en % Pasa.

mm	8	4	2	1	0,5	0,25	0125	0,063
Ac0/2	100	100	99	65	45	33	25	17
Ac0/4	100	97	61	46	37	29	20	14
Gc4/6	100	16	0	0	0	0	0	0
Gc4/12	31	0	0	0	0	0	0	0

Fig. 4.9 Granulometría de los áridos (% Pasa).



4.1.6 Superplastificante. El superplastificante empleado fue Sika Viscocrete 3425 que es un policarboxilato modificado en una base de agua. La cantidad usada fue de entre 0,45% y 1,40% del peso del conglomerante (CP + CV).

.

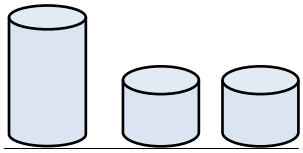
4.2 Preparación de probetas para ensayos. Los morteros y hormigones se amasan en una amasadora planetaria de hasta 1,5 litros de capacidad, según EN 196-1. Para hormigón autocompactante se utiliza una amasadora de hormigón de eje vertical de 25 l de capacidad. Las probetas se desmoldan a 24 h y se introducen en agua saturada de cal o se conservan en cámara húmeda con una HR superior al 98 %.

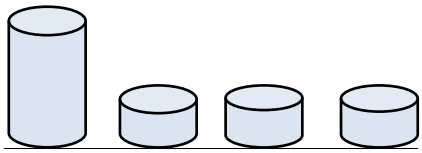
4.2.1 Tipos y formas de probetas. Se utilizan básicamente cuatro tipos de probeta:

a) Cilíndricas ∅100x200 mm.
b) Cilíndricas ∅ 50x100 mm con armaduras.
c) Prismáticas 40x40x160 mm.
d) Prismáticas 100x100x400.

También se preparan probetas prismáticas 40x40x160 mm de pasta de conglomerante, para ensayos específicos de termogravimetría o difracción de RX.

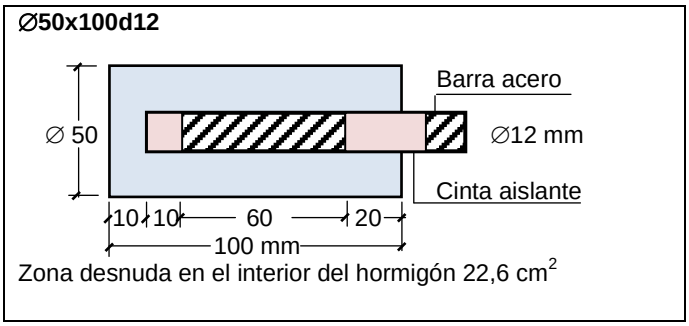
<u>a) Probetas ∅ 100x200 mm</u>. Para ensayos de penetración de agua, se divide la probeta en dos mitades por corte y la parte central se somete a presión de agua. En caso de penetración de cloruros, de cada cilindro se obtienen tres discos de 50 mm despreciando los extremos.





b) Probetas cilíndricas ∅ 50x100 mm: incluye una barra ∅ 12 mm. (∅50x100d12).

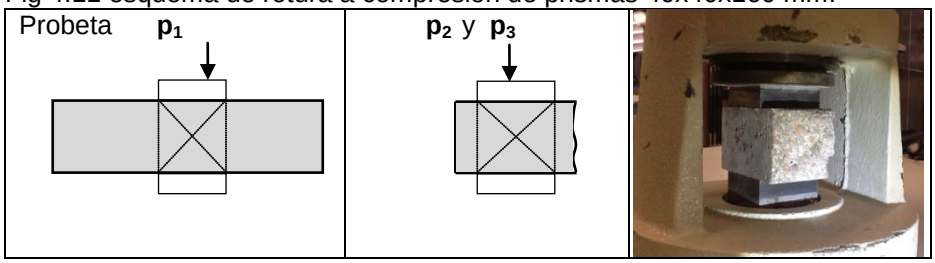
Fig 4.10 Forma y dimensiones de la probeta ∅50x100d12.



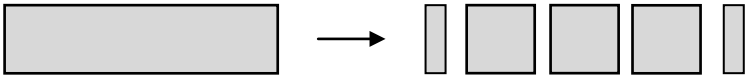
c) Prismáticas 40x40x160 mm. De cada amasada se generan tres probetas prismáticas siguiendo el proceso de amasado y curado según EN 196-1.

- Resistencia a compresión: de cada probeta se obtienen tres valores, uno de la parte central y dos de los extremos.

Fig 4.11 esquema de rotura a compresión de prismas 40x40x160 mm.



- Probetas cúbicas 40x40x40 mm: se cortan de prismas 40x40x160 mm, obteniendo tres probetas cúbicas despreciando los extremos.



- Para ensayos de expansión por sulfato Na_2SO_4, se dividen por corte las probetas prismáticas obteniendo prismas de 18x40x160 mm.

- De probetas de pastas 40x40x160 mm se cortan láminas de 40x40x5 mm para ensayos de durabilidad frente a sulfatos, cloruros y cloruro-sulfato. También se extraen muestras de estas pastas para ensayos de termogravimetría.

Prismas 100x100x400: Se preparan para hormigón autocompactante de tamaño máximo 12,5 mm para ensayos de compresión y retracción.

4.2.2 Curado de las probetas. Las probetas prismáticas 40x40x160 mm se curan sumergidas en agua saturada de cal a 20 ºC hasta fecha de rotura u otros ensayos. Las probetas cilíndricas y prismáticas de mayor tamaño, se curan en cámara húmeda a 20 ºC con una HR superior a 98%. En el caso de probetas ∅50x100d12 con barra de acero, se sumergen hasta 70 mm, evitando que el acero desnudo entre en contacto con el agua. No obstante, el acero sobresaliente del hormigón se cubre con una capa fina de vaselina.

Como se ha indicado anteriormente, para acelerar los procesos de deterioro del hormigón se han aplicado ciclos de humectación-secado. Cada ciclo consistió en 1 día de secado a 60ºC y 2 días en solución de ataque. Estos ciclos se han iniciado después de 100 días de curado.

4.3 Descripción de ensayos.

4.3.1 Ensayo a compresión en microhormigones. Se ensayan prismas 40x40x160 mm con ayuda del dispositivo para máquina de compresión UNE EN 196-1. De cada amasada se llena un molde triple obteniendo tres probetas prismáticas 40x40x160. De cada probeta se obtienen tres valores de resistencia a compresión, según 4.2.1c.

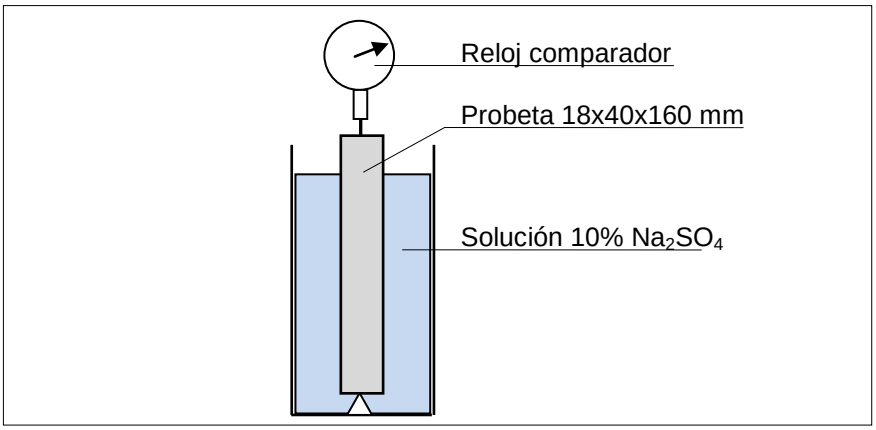
Evaluación de resultados. El valor expresado de resistencia a compresión $\mathbf{f_c}$ (probetas cúbicas) para cada fecha de ensayo, expresado en tablas y gráficas, es la media de dos amasadas distintas (X_i) según, $\mathbf{f_c}=(X_1+X_2)/2$. El valor de cada amasada X_i se obtiene de la media de dos probetas (p_i) según, $X_i=(p_1+p_2)/2$.

4.3.2 Ataque químico por sulfatos, inmersión continua a 20 ºC ± 2. Para este ensayo se utilizan probetas cúbicas de 40 mm, cortadas según 4.2.1c. El deterioro se evalúa mediante la variación de la resistencia a la compresión, comparando los resultados con probetas sin ningún tipo de ataque, (ASTM C 1012 anexo C). Se emplean dos soluciones de ataque distintas, 10% de Na_2SO_4 y 10% $MgSO_4$. La evaluación del deterioro se realizará a 50, 100, 150 y 200 días, después de 100 días de curado. A este ataque también se someten láminas de pastas endurecidas de 40x40x5 mm que previamente también se han curado 100 días. El valor de resistencia a compresión para cada fecha de ensayo es la media de dos probetas $fc=(p_1+p_2)/2$.

4.3.3 Ataque físico-químico por sulfatos. Se utiliza el mismo tipo de probeta y ataque que inmersión continua (4.3.2). La diferencia entre el procedimiento de ataque es que en este caso se realizan ciclos de inmersión-secado. Un ciclo consta de dos días de inmersión a 20 ºC; y un día de secado a 60 ºC. La evaluación de resultados se basa en el control de masa y fisuración, aunque si no se observan daños físicos se realizará un ensayo de compresión a 150 y 200 días.

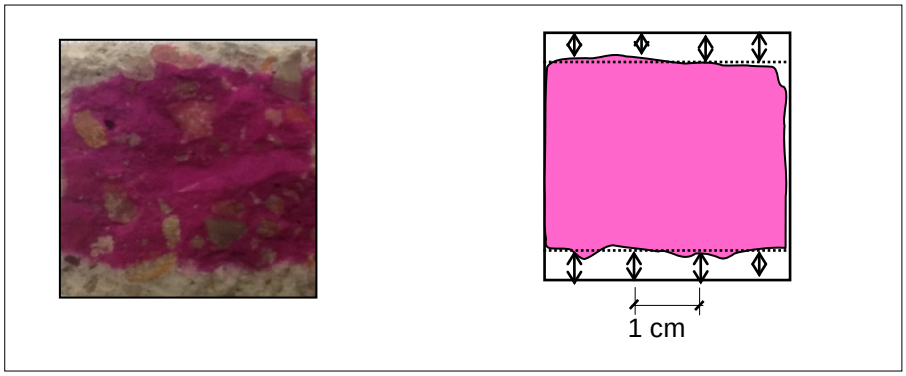
4.3.4 Expansión por sulfatos. Se emplea un recipiente de vidrio cerrado para evitar la evaporación, manteniendo la temperatura entre 20 y 25 ºC. Por cada dosificación se emplean dos probetas 18x40x160 mm sumergidas en solución 10% Na_2SO_4. Según se observa en la fig. 4.12 el comparador permanece fijo sobre la probeta hasta finalizar el ensayo. Se toman valores cada 7 días. La evaluación de resultados para cada fecha de control es la media de dos probetas.

Fig 4.12 Esquema de ensayo de expansión por sulfatos.



4.3.5 Carbonatación. Este proceso se ha realizado en una cámara de carbonatación que consiste en un recipiente hermético al que se ha conectado una bala de CO_2 con flujo continuo. Para acelerar el proceso de carbonatación, la atmósfera generada en la cámara ha sido del 100% de CO_2. La temperatura de la cámara de carbonatación se ha mantenido entre 20 y 25 ºC, y HR entre el 60 y 70%. Se emplean probetas prismáticas 40x40x80 mm. Después de 90 días de curado, las probetas se acondicionan a temperatura y humedad ambiente durante 28 días. De las seis caras del prisma, se protegen 4 con cinta adhesiva de aluminio para dirigir la difusión sólo en dos caras. La carbonatación se mide por contraste de solución de fenolftaleína (UNE 112011) realizando mediciones a 3 y 7días. Previo a la pulverización de la fenolftaleína las probetas se parten en dos mitades por tracción indirecta.

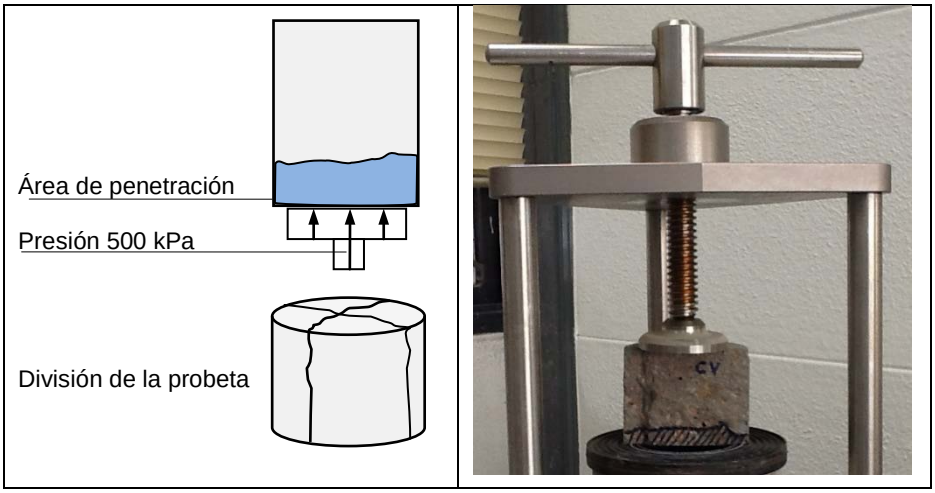
Fig. 4.13 Probeta carbonatada y esquema de medición.



Evaluación de resultados. De cada sección se toman 8 valores, según fig. 4.13. El resultado será el valor medio de al menos dos secciones distintas.

4.3.6 Penetración de agua bajo presión. Se aplica la norma UNE-EN 12390-8. Antes de iniciar el ensayo, se somete a las probetas a un periodo de secado previo de 72 horas en una estufa de tiro forzado a una temperatura de 50±5ºC (art 86.3.3 EHE-08). Se aplica una presión 500 kPa durante 3 días. La probeta utilizada es ∅ 100 x 100 mm diámetro inferior al especificado en UNE-EN 12390-8, que fija un diámetro de 150 mm, el perfil de agua es bastante uniforme en toda la sección. Cada probeta se divide en cuatro fracciones, por tracción indirecta, para mejor medida de perfil de mancha de agua (fig. 4.14). Los valores de ensayo son la media de la medida de la profundidad de penetración de dos probetas distintas.

Fig. 4.14 Esquema del ensayo de penetración de agua.

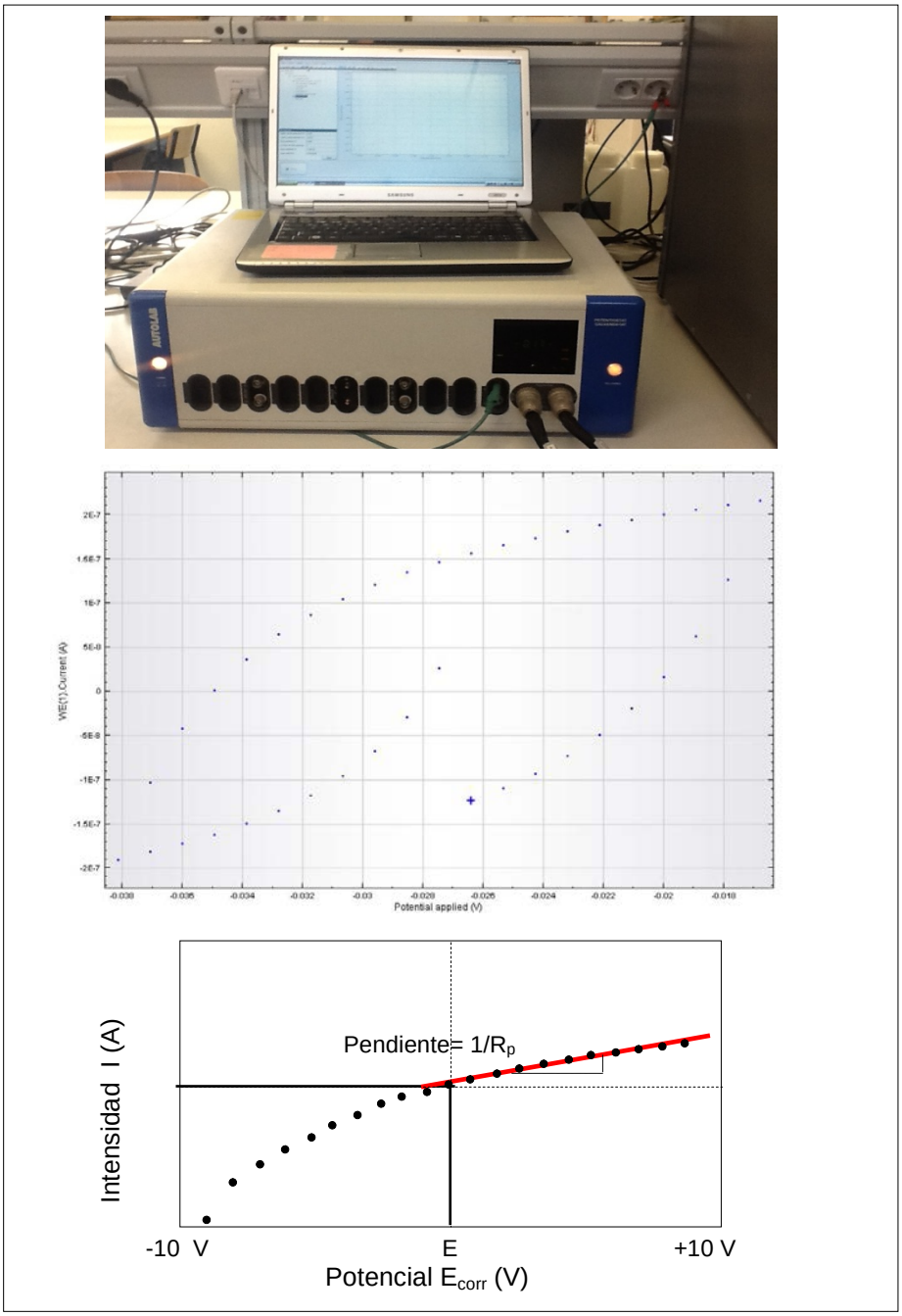


4.3.7 Medida de la Intensidad de corrosión. Resistencia a la polarización. Es una técnica electroquímica. Las pruebas se realizan a probetas sometidas a corrosión por cloruros y cloruro-sulfatos y otras sin ningún tipo de agresivo que servirán de referencia. Para los ensayos, se ha empleado un potenciostato Autolab/PGSTAT128N. El potencial de corrosión en un momento determinado es el potencial que presenta la muestra (acero) en reposo en ese instante, respecto al electrodo de calomelanos saturado de referencia (SCE). La probeta para este ensayo es ∅50x100d12, (4.2.1b) y el montaje de todo el dispositivo, a fin de minimizar las interferencias electromagnéticas del exterior se realiza dentro de una caja de Faraday. Para determinar la velocidad de corrosión se realiza una pequeña polarización en el entorno del E_{corr} ($\Delta\pm$10mV) y se mide la corriente resultante (I). Al representar I (intensidad) sobre E (potencial), se observa que la parte anódica de la curva es casi recta (fig. 4.15). A partir de la pendiente de la recta se puede estimar la velocidad de corrosión R_P (Gandía 2014).

$$\mathbf{R_P = 1/pte}$$

Sin embargo, según la norma UNE 112072:2011, se recomienda determinar y corregir la resistencia óhmica del sistema. Posteriormente a la medida de R_P se mide la caída óhmica ofrecida por el hormigón $\mathbf{R_\Omega}$, según la ecuación: $\mathbf{R_{P,medida} = R_{P,real} + R_\Omega}$, donde la resistencia total ($R_{P,\ medida}$) es la suma de la resistencia óhmica (R_Ω) y la resistencia de polarización ($R_{P,real}$).

Fig 4.15 Curva de polarización en el entorno E_{corr} (±10mV) Medida de R_p obtenida por ajuste lineal de la curva I-E.

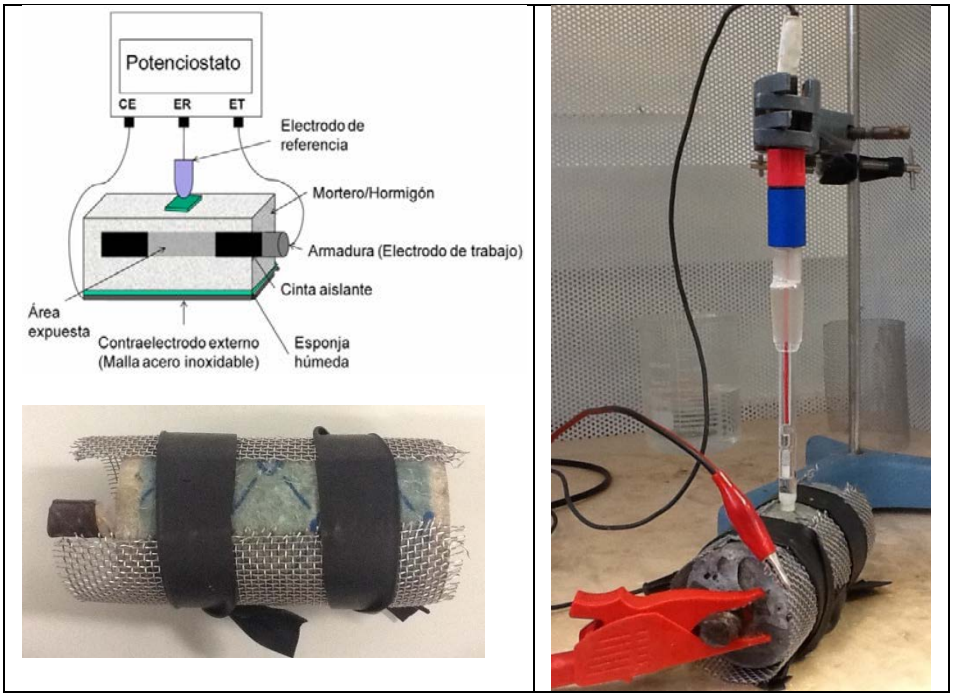


Cálculo de la intensidad de corriente de corrosión I_{corr}. Para el caso de armaduras embebidas en hormigón se utiliza un valor B=26 mV. Las unidades de densidad de corriente se expresan en $\mu A/cm^2$.

$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$	$I_{corr} = 26 / (R_p \cdot S)$ $\mu A/cm^2$	S= Superficie del acero cm^2 R_p Resistencia a polarización kΩ B= En hormigón 26 mV Ej: Rp=1,6 kΩ; S=22.62 I_{corr} 0,718 $\mu A/cm^2$

Evaluación de resultados. Cada tipo de hormigón se compone de 9 probetas, tres para cada grupo de ataque, cloruros y cloruros-sulfato y otras tres que servirán de referencia. Se realiza un análisis es individual para cada probeta y finalmente se analiza el comportamiento del grupo de tres.

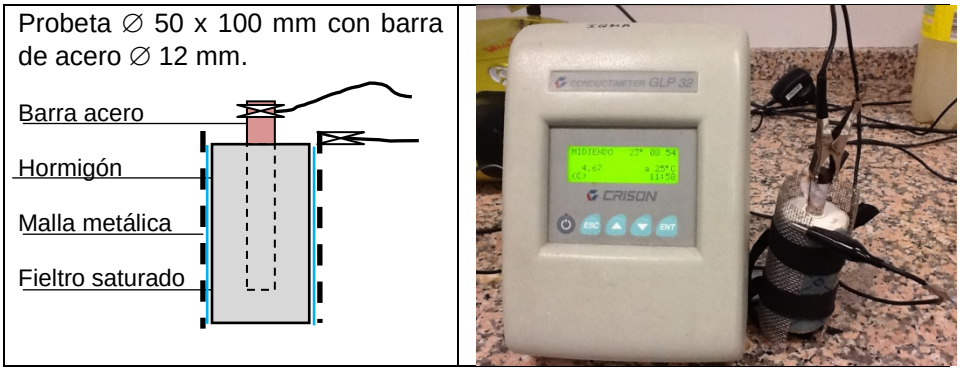
Fig. 4.16 Esquema y figura de medida R_P.



4.3.8 Conductimetría. Medida de la resistividad. Es una técnica no farádica que se utiliza para determinar la conductividad/resistividad de una muestra. La conductividad es la medida de la capacidad de una disolución o elemento para conducir la corriente eléctrica, su unidad es el S/cm. Por el contrario, la resistividad es la inversa de la conductividad y su unidad es Ω·cm. Los métodos que se utilizan para medir la resistividad en hormigones son el método directo (dos electrodos), y el método de cuatro puntos de Wenner (Gandía 2014). El procedimiento de medida y cálculo está descrito en las normas UNE 83988-1 y UNE 83988-2.

En este estudio se utiliza el método directo de dos electrodos, la medida se toma con un conductímetro Crison GPL 32. En equipo registra conductancia y se calcula la resistividad (inversa de la conductividad) a partir de la sección de la probeta y la distancia entre electrodos.

Fig. 4.17 Medición de de la conductividad eléctrica en probetas ∅50x100d12.



Medida de conductividad en probetas ∅50x100d12. Esta medida se realiza después de la medición de la resistencia a la polarización. Las probetas están siempre saturadas, registrando conductividad máxima. La resistencia eléctrica de estas probetas informa de alguna manera de la resistencia a la

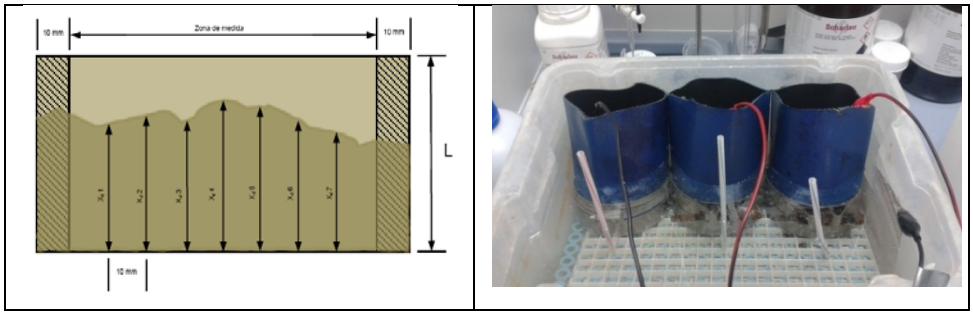
penetración de cloruros. También el valor obtenido se puede utilizar para corregir el efecto de la caída óhmica $\mathbf{R_\Omega}$ ofrecida por el hormigón en el cálculo $R_{p,real}$.

Medida de conductividad en probetas 40x40x160. Se utiliza para medir la evolución de la resistividad en función del tiempo de hidratación. Se utilizan electrodos metálicos de 40x40 mm que ocupan toda la sección de la probeta. Para asegurar un contacto eléctrico óptimo electrodo-hormigón se coloca entre ambos un fieltro saturado de agua.

4.3.9 Migración de cloruro no estacionario. Se emplean discos de hormigón ∅100x 50 mm (Norma NT BUILD 492).

Prueba de migración. Se monta la probeta y conectan los electrodos según el esquema de la Norma NT BUILD 492. Es necesario ajustar previamente parámetros tales como voltaje a aplicar y el tiempo de duración del ensayo para cada probeta. Medir la temperatura al inicio y al final de la prueba.

Fig 4. 18 Esquema de medición del frente de cloruros (NT 492).

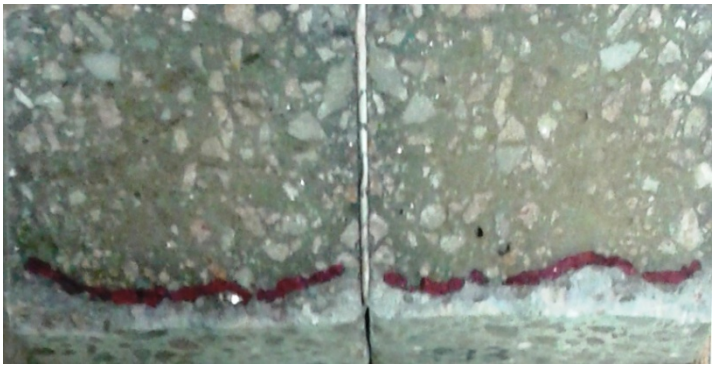


Finalizada la prueba. Aplicar el método colorimétrico de detección de cloruros descrito en 4.3.12. Medir la profundidad de penetración del frente de cloruro a intervalos de 10 mm hasta obtener 7 medidas válidas (fig. 4.18. Valoración de resultados. Media de tres probetas según la siguiente función:

$D_{nssm} = \frac{0.0239(273+T)L}{(U-2)t}\left(x_d - 0.0238\sqrt{\frac{(273+T)L\,x_d}{U-2}}\right)$	**D_{nssm}**: coef de migración estado no estacionario, x 10^{-12} m^2/s; **U**: valor absoluto de la tensión aplicada, V; **T**: valor promedio temp inicial y final en la solución de anolito, °C **L**: espesor de la probeta, mm **x_d**: valor medio de las profundidades de penetración, mm **t**: duración del ensayo, horas.

4.3.10 Difusión de cloruros en el hormigón. Prueba cualitativa por contraste de color. Se aplica el método colorimétrico de detección de cloruros 4.3.12. Las probetas para este ensayo son cúbicas de 40 mm. Se protegen cinco de las caras con pintura impermeable para obligar la difusión sólo en una cara. Esta pintura no ha sido del todo estanca y ha permitido el paso de cloruros pero con menos profundidad que la cara no protegida. Es una prueba de apoyo a la corrosión de armaduras que sirve para obtener información de la profundidad de los cloruros a diferentes edades. Estas probetas cúbicas se someten a las mismas condiciones de curado y ataque que los cilindros con barra de acero (∅50x100d12).

Fig. 4.19 Perfil de Cl^- de dos mitades de una probeta cúbica 40 mm.

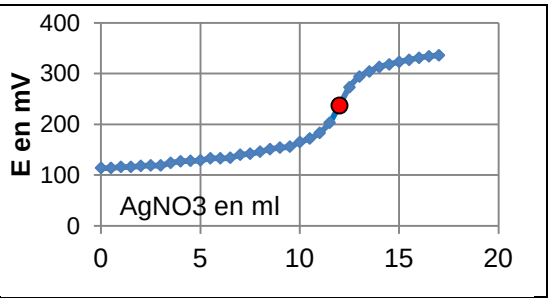


Valoración de resultados: A intervalos regulares de 50, 100, 150 y 200 días de ataque, se divide la probeta en dos mitades por tracción indirecta y se pulveriza la probeta con $AgNO_3$ 0,1 M. Se marca el frente de cloruros (fig.4.19). Los datos de profundidad de penetración son de gran importancia para la interpretación de la velocidad de corrosión.

4.3.11 Cloruros libres. Técnica RILEM TC 178-TMC. Gandía-Romero et al. (2016).

Resumen de la técnica: Se extrae muestra de la probeta con taladro entre 10 y 15 g. 5 g de la muestra extraída se vierten en un vaso y se añade agua destilada hasta 50 ml y se pesa. A continuación se filtra y pesa el filtrado. Añadir 2 ml HNO_3 al 60 %, y rellenar de agua destilada hasta 250 ml. De esta solución extraer 50 ml y colocar en un vaso 100 ml. Medir potencial E en mV de la disolución entre electrodo (Ag/AgCl), introducido en el agua, y el de referencia, calomelanos, con puente salino KNO_3 0,1M. Añadir $AgNO_3$ de 0,5 en 0,5 ml y medir E cada vez. Representar gráficamente E en mV y Volumen añadido de y $AgNO_3$ en ml.

Fig. 4.20 Ejemplo: Valoración potenciométrica de cloruros. Muestra CP Cl-S sup.

Masa de muestra triturada 5 g Masa de agua 50 g Masa de agua filtrada 44,5 g recuperado 0,89% Veq $AgNO_3$ en 12 ml nº moles de Cl^- **8,15E-04** (1)	

(1) nº de moles de Cl^- libres. Calculo según Gandía-Romero et al. (2016).

4.3.12 Método colorimétrico de detección de cloruros. El método consiste en rociar la superficie fracturada del hormigón con una disolución de nitrato de plata, $AgNO_3$ 0,1M. El nitrato de plata produce un cambio de color en la matriz cementante. Cuando el contenido en cloruros es muy elevado, se forma cloruro de plata (AgCl), de color blanco. En ausencia de cloruros, o cuando el contenido es muy bajo, el $AgNO_3$ produce en la matriz cementante óxido de plata (Ag_2O) de color marrón, por la reacción con los OH^- de la matriz. Estas tonalidades de color se manifiestan con claridad a los 10 o 15 minutos y son estables si las probetas se protegen de la luz ambiente (Baroghel-Bouny et al., 2007; Lorca, 2014).

4.4 Ensayos complementarios.

4.4.1 Granulometría láser. Se utilizó un analizador de tamaños de partícula Mastersizer 2000 de Malvern Instruments. Tiene un rango de medida en la franja de 0,02 a 2000 μm. El principio de medición se basa en la dispersión de Fraunhofer y Mie.

4.4.2 Termogravimetría (TG). El equipo que se ha utilizado es un módulo TGA 850 Mettler-Toledo, que permite medir simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico diferencial (DTA). Este equipo registra continuamente la variación de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura aplicada (fig. 2.21).

Fig.4.21 Análisis termogravimétrico TGA. Módulo TGA 850 Mettler-Toledo.

4.4.3 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).

Es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras. Este equipo dispone de un detector de electrones secundarios SE2, detector de electrones retrodispersados “in lens” EsB y detector de energía dispersiva de Rayos X, EDS.

Fig. 4.22 Microscopio FESEM. Modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Parte I. Comportamiento de la cal hidratada en sistemas CP y CP:CV.

En esta parte se estudia la evolución de la resistencia al añadir la cal hidratada en sistemas simples CP, sistemas binarios CP:CV y por último se comparan los tres sistemas: CP, CP:CV y CP:CV:CL.

5.1.1 Sistemas simples CP. Acción cal hidratada y filler calizo. Con la adición de CL se pretende comprobar si la cal hidratada tiene algún efecto filler sobre la pasta cementante o bien perjudica la resistencia de sistemas CP. Para ello se estudia la evolución de la resistencia mecánica en sistemas con solo conglomerante CEM I 52,5, variando la adición de CL y se compara con el comportamiento de finos calizos que se pueden considerar casi inertes. Los materiales componentes de las dosificaciones de esta parte son: arena silícea normalizada As, arena caliza triturada con 17% de finos, arena Ac0/2 lavada sin finos y finos calizos extraídos de la arena caliza Ac0/2. Los cementos utilizados son CEM I 52;5(a) (CEMI); y CEM II/B-L 32,5N (CEMII). Se desarrollan 12 dosificaciones según lo programado en 3.1.1 (fig 3.1).

5.1.2 Sistemas binarios CP:CV. Acción cal hidratada. Fundamentalmente se pretende analizar la relación de estos sistemas con los finos calizos y la cal hidratada. Se desarrollan doce dosificaciones programadas en 3.1.2 (tabla 3.2). En estos sistemas altos en CV (CP/CV=1) las partículas de ceniza volante actúan como centros de nucleación y crecimiento para los productos de hidratación del CP y, por tanto, los podemos considerar prácticamente saturados de finos.

5.1.3 Evolución de resistencia de conglomerantes CP, CP:CV y CP:CV:CL. En esta sección se estudia la evolución de resistencia a compresión de tres conglomerantes: CP:CV CP:CV:CL y CP en microhormigones. Se utilizan dos cementos de distinta procedencia para contrastar resultados. Los materiales componentes de estos microhormigones son: cementos CEM I 52,5(a) y CEM I 52,5(c), arena Ac0/4 (contenido de finos de 7%) y grava Gc4/6; siendo la relación Ac:Gc 4:1. El conglomerante CP:CV se compone de 50% de CP y otro 50% de CV, siendo CP/CV=1. El sistema ternario CP:CV:CL está compuesto por CP/CV=1 y CL/CV=0,20. La adición de CL no se tiene en cuenta en el contenido de conglomerante ni en el cálculo de la relación w/b. Por otra parte, CP contiene el mismo conglomerante que CP:CV pero sólo CEM I 52,5. Se desarrollan nueve dosificaciones según lo programado en 3.1.3 (tabla 3.3).

5.1.1a Adición de filler calizo. Comprobar el efecto físico del filler calizo. Se emplea CEM I 52,5R(a) y árido silíceo normalizado As (sin finos). La proporción de filler calizo añadido, Fc, es del 10 y 20% respecto del peso del CP. La dosificación se especifica en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Dosificación 5.1.1a (kg/m^3).

Dosificación	CEM I	CL	As	Fc	w/c
Fc0	450	0	1.630	0	0,5
Fc45	450	0	1.585	45	0,5
Fc90	450	0	1.540	90	0,5

Fig. 5.1. Resistencia a compresión fc a 3, 7, 28 y 90 días.

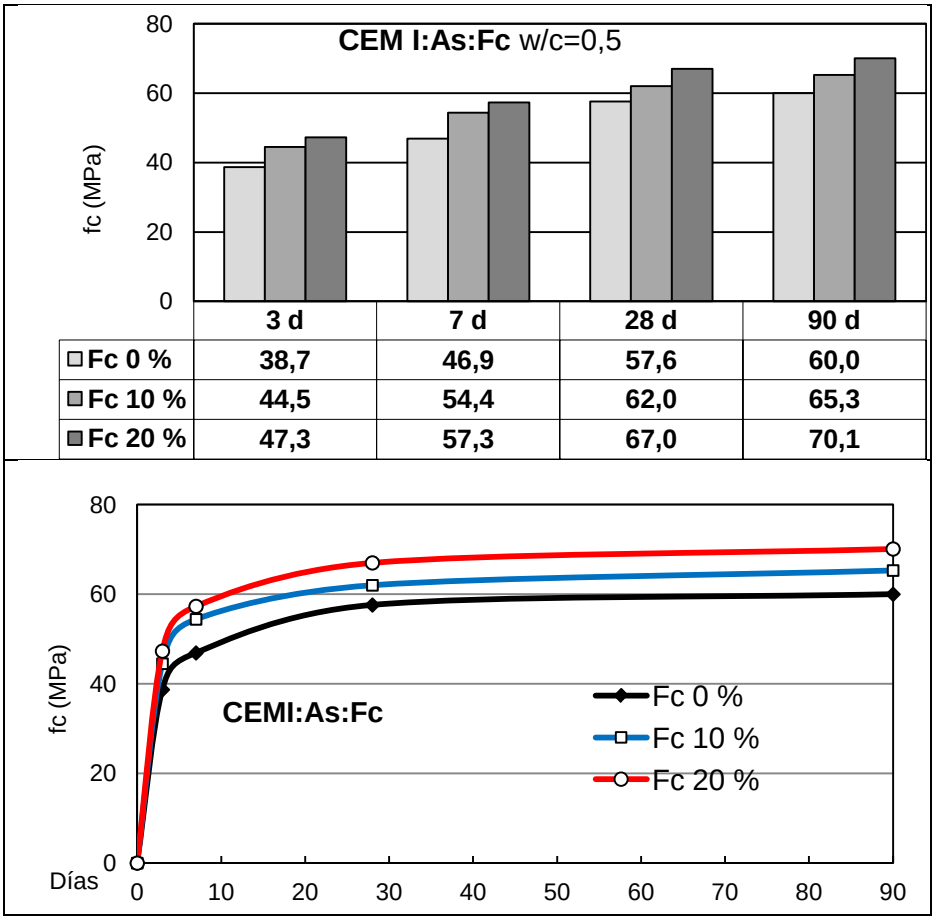
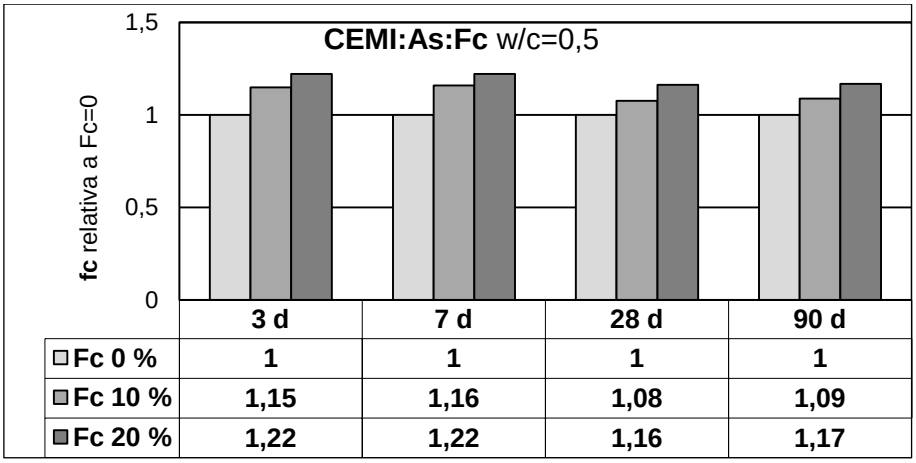


Fig. 5.2 Resistencia relativa a mortero sin finos calizos, Fc=0



El árido silíceo, As, no contiene finos. La adición de filler calizo aumenta la resistencia a compresión a todas las edades estudiadas. Como se aprecia en las figs. 5.1 y 5.2, la mejora se produce principalmente a corto plazo, “efecto relleno o filler”, manteniendo esa diferencia en el resto de edades probadas. Con la adición de 10% de finos, se obtiene un aumento de la resistencia, de unos 6 MPa, y con el 20%, del orden de 10 MPa, respecto de del mortero sin finos. Según las investigaciones publicadas, el filler calizo tiene dos funciones: a) participa como componente activo en el proceso de hidratación, y b) actúa como carga inerte (efecto relleno), proporcionando superficies adicionales para nucleación y el crecimiento de los productos de hidratación del CP (Matschei et al., 2007; Lothenbach et al., 2008b; De Weerdt et al., 2011; Bentz et al., 2012).

5.1.1b. Adición de filler calizo. Se añaden a un sistema saturado de finos calizos (composición del CP). Se emplea CEM II/B-L 32,5N y árido silíceo normalizado As. La proporción de filler calizo añadido, Fc, es de 10 y 20% respecto del peso del CP. La dosificación se especifica en tabla 5.2.

Tabla 5.2 Dosificación 5.1.b (kg/m^3).

Dosificación	CEM II	CL	As	Fc	w/c
Fc0	450	0	1.630	0	0,5
Fc45	450	0	1.585	45	0,5
Fc90	450	0	1.540	90	0,5

Fig. 5.3 Resistencia a compresión, fc, a 3, 7, 28 y 90 días.

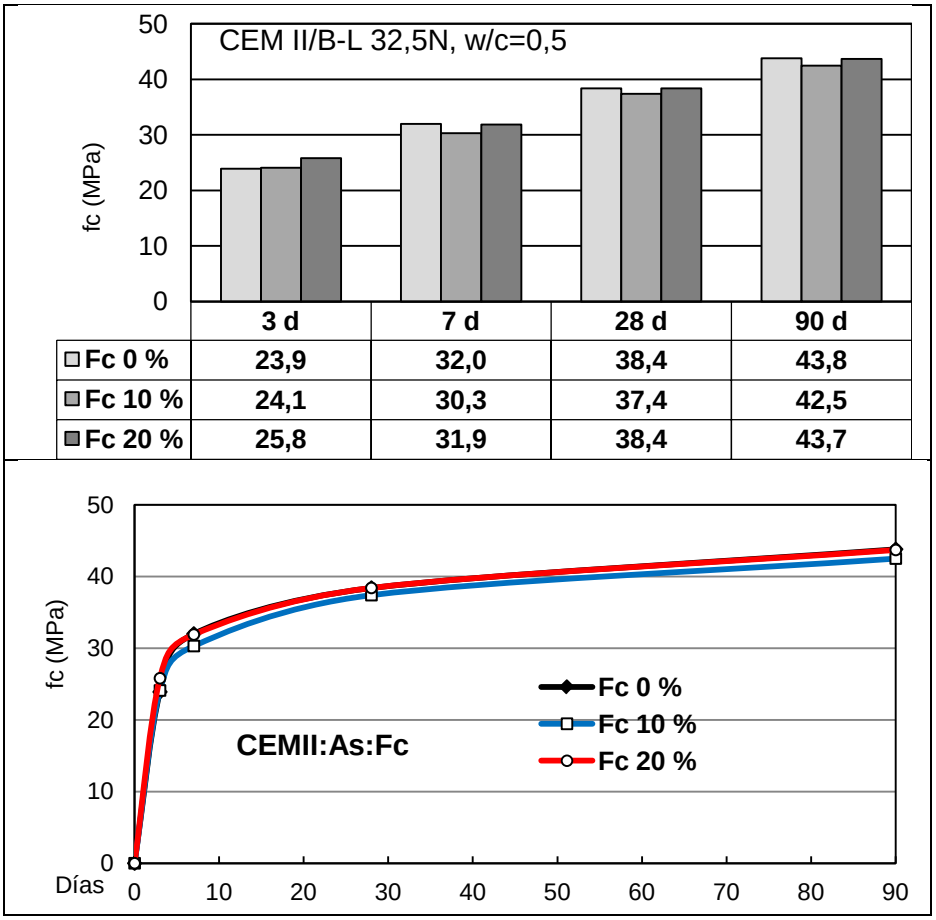
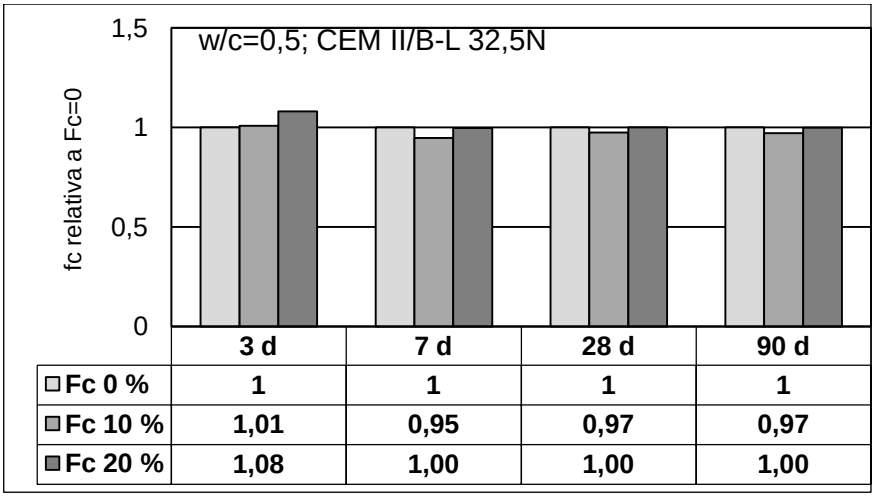


Fig. 5.4. Resistencia relativa a Fc=0.



El cemento CEM II/B-L 32,5N es un cemento Portland compuesto que contiene entre el 21 y el 35 % de caliza fina, en peso según EN 197-1 (en este caso 95 a 158 kg/m^3). Los finos calizos que aporta el CP son suficientes para saturar el sistema. Como puede observarse en las figs. 5.3 y 5.4, la adición de más finos calizos no mejora la resistencia a compresión. No hay que olvidar que por cuestiones de trabajabilidad, al aumentar el contenido de finos, es necesario aumentar el contenido de agua, aumentando la relación w/c, o bien, aumentar la cantidad de aditivo plastificante, con mayor coste. Esto indica que cuando el árido contiene un volumen alto en finos, sería mejor utilizar un cemento con baja carga inerte.

5.1.1c Adición de cal hidratada. Comprobar el efecto físico de la cal hidratada. Se emplea CEM I 52,5R(a) y árido silíceo normalizado As. La proporción de CL añadida es de 10 y 20% respecto de CP. La dosificación es igual a 5.1.1a, se especifica en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Dosificación 5.1.1c (kg/m^3).

Dosificación	CEM I	CL	As	Fc	w/c
CL0	450	0	1.630	0	0,5
CL45	450	45	1.585	0	0,5
CL90	450	90	1.540	0	0,5

Fig. 5.5 Resistencia a compresión 3, 7, 28 y 90 días

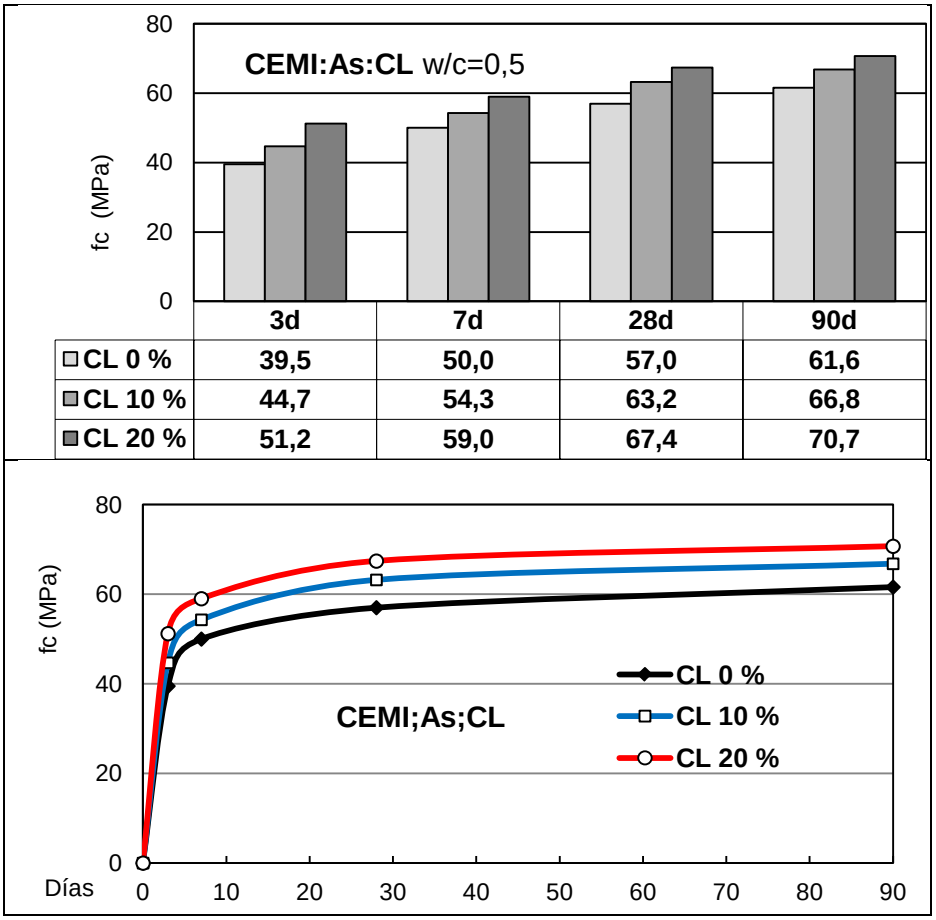
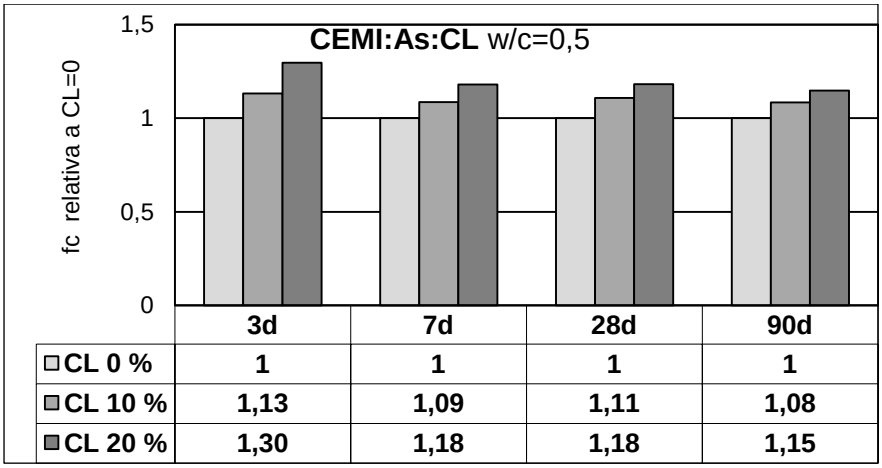


Fig. 5.6 Resistencia relativa a CL=0 %



	3d	7d	28d	90d
CL 0 %	1	1	1	1
CL 10 %	1,13	1,09	1,11	1,08
CL 20 %	1,30	1,18	1,18	1,15

La adición de cal hidratada, en sistemas carentes de finos, aumenta la resistencia a compresión a todas las edades estudiadas. Podemos observar en las figs. 5.5 y 5.6, un aumento significativo a muy corto plazo, 3 días, aumentando la resistencia un 13 % para 10% de adición CL y un 30% cuando la adición es del 20%. Tiene un comportamiento similar a la adición de finos calizos (5.1.1a). La cal hidratada CL, añadida a sistemas pobres en finos, puede tener propiedades semejantes a un fino inerte como el fino calizo.

5.1.1d Adición de cal hidratada. Se añade CL a un sistema saturado de finos calizos. Se emplea CEM I 52,5R(a) y árido Ac0/2. La proporción de CL añadida, es 10 y 20% en peso respecto del CP. La dosificación se especifica en tabla 5.4.

Tabla 5.4 Dosificación 5.1.1d (kg/m^3).

Dosificación	CEM I	CL	Ac0/2	Fc [(1)]	w/c
CL 0	350	0	1.856	315	0,5
CL 10	350	35	1.821	310	0,5
CL 20	350	70	1.786	304	0,5

[(1)] Finos calizos contenidos en la arena Ac0/2 (17%).

Fig. 5.7 Resistencia a compresión a 3, 7,28 y 90 días.

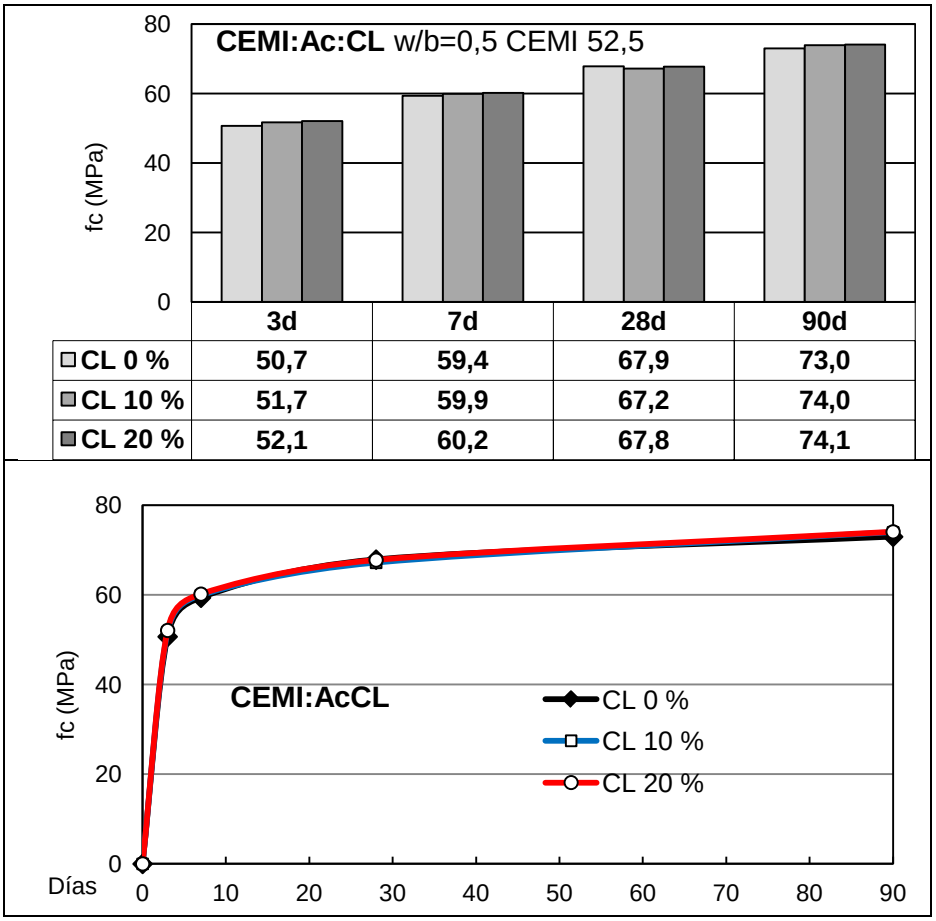
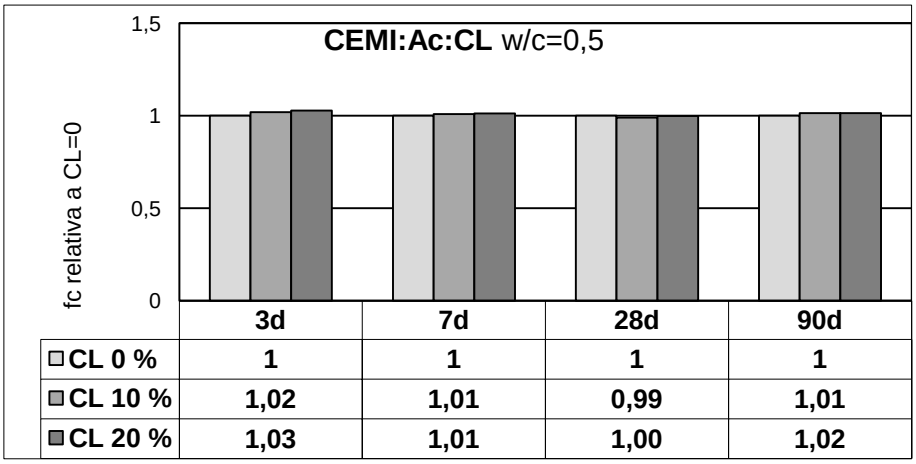


Fig. 5.8 Resistencia a compresión relativa a:CL=0



En esta dosificación el árido Ac0/2 aporta aproximadamente 300 kg/m^3 de fino calizo, saturando el sistema de finos. Se pueden hacer las mismas observaciones que con la adición de filler calizo, 5.1.1b, la adición de CL no ha supuesto aumento de resistencia. Por otra parte, durante la fabricación de las probetas se observó que la adición de CL produce un aumento de la cohesión con pérdida de trabajabilidad. Es de cierto interés comprobar que la cal hidratada no causa pérdida de resistencia con la edad y dosificación estudiada.

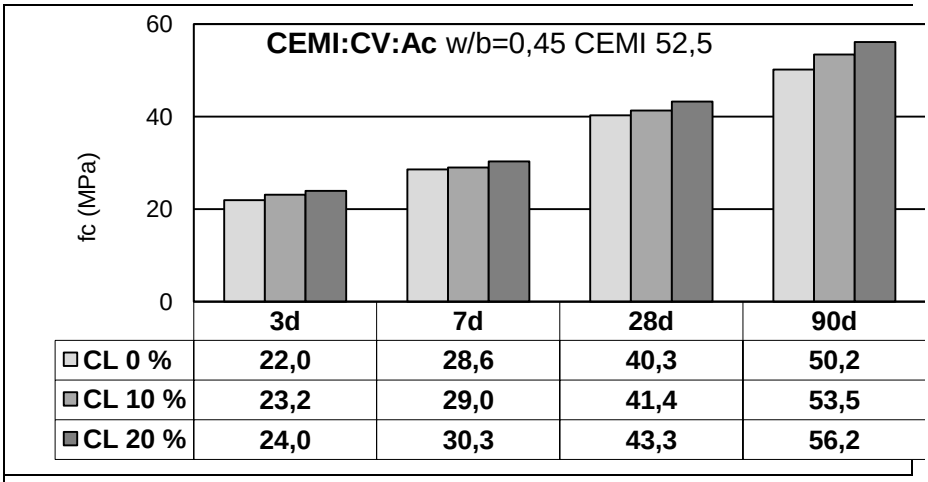
5.1.2a Adición CL. Efecto filler a corto plazo y puzolánico a largo plazo. Se emplea CEM I 52,5R(a) y árido Ac0/2 sin finos, CP/CV=1. La adición de CL es del 10 y 20% de CV. La dosificación se especifica en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Dosificación 5.1.2a (kg/m^3).

Dosificación	CEM I	CV	CL	Ac0/2 [(1)]	w/c
CL 0	230	230	0	1.800	0,45
CL 10	230	230	23	1.777	0,45
CL 20	230	230	46	1.754	0,45

(1) Arena Ac0/2 sin finos

Fig. 5.9 Resistencia a compresión a 3, 7, 28 y 90 d.



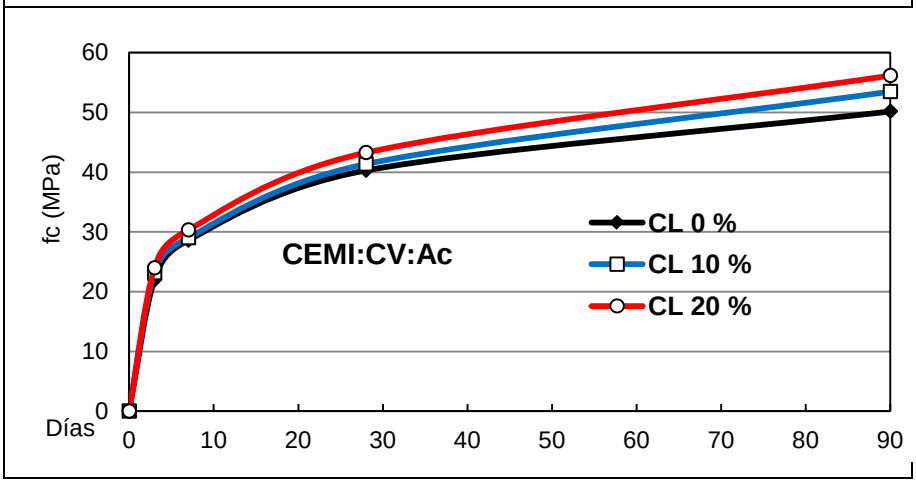
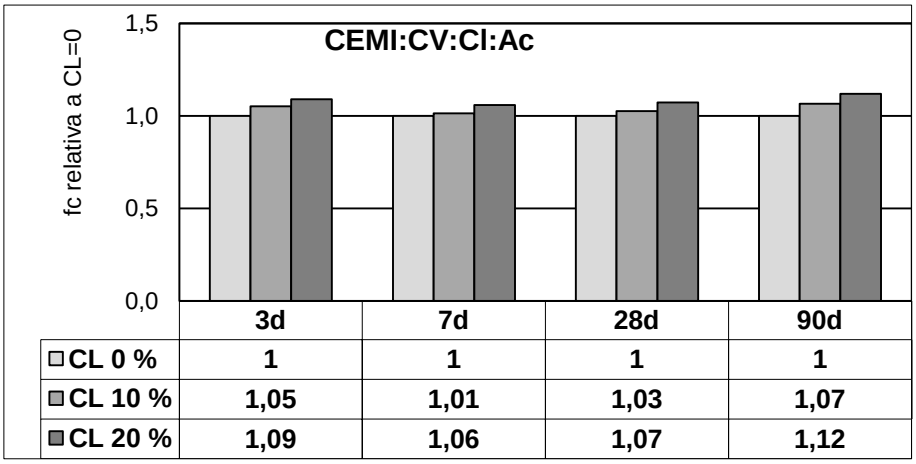


Fig. 5.10 Resistencia relativa a CL=0



Se eliminaron los finos de la arena buscando algún efecto filler de la CL a corto plazo. De los resultados de las figs 5.9 y 5.10, se aprecia un ligero efecto físico por la adición de CL a corto plazo. Cuando se utiliza CV (en este caso CP/CV=1) el sistema contiene un numero alto de partículas finas y está prácticamente saturado de finos. Después de 28 días se aprecia una mejora respecto del mortero sin adición de cal, atribuible a la reacción puzolánica por la presencia de CL. Esto ya se observó en unos estudios anteriores de Calabuig y Lorca, (Calabuig y Lorca 2009, Lorca et al. 2014). Se obtiene mejor resultado con adición del 20% de CL que con 10%. Posiblemente la mayor relación CL/CV facilita la reacción puzolánica en cualquier punto de la pasta cementante.

5.1.2b. Adición CL. Sistema saturado de finos calizos. Se utiliza CEM I 52,5R(a) y árido Ac0/2 siendo la relación CP/CV=1. La adición de CL es del 10 y 20% de CV. La dosificación se especifica en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Dosificación 5.1.2b (kg/m^3).

Dosificación	CEM I	CV	CL	Ac0/2	w/c
CL 0	195	195	0	1.800	0,45
CL 10	195	195	20	1.777	0,45
CL 20	195	195	39	1.754	0,45

Arena Ac0/2 con 17% de finos

Fig. 5.11 Resistencia a compresión a 3, 7, 28 y 90 d.

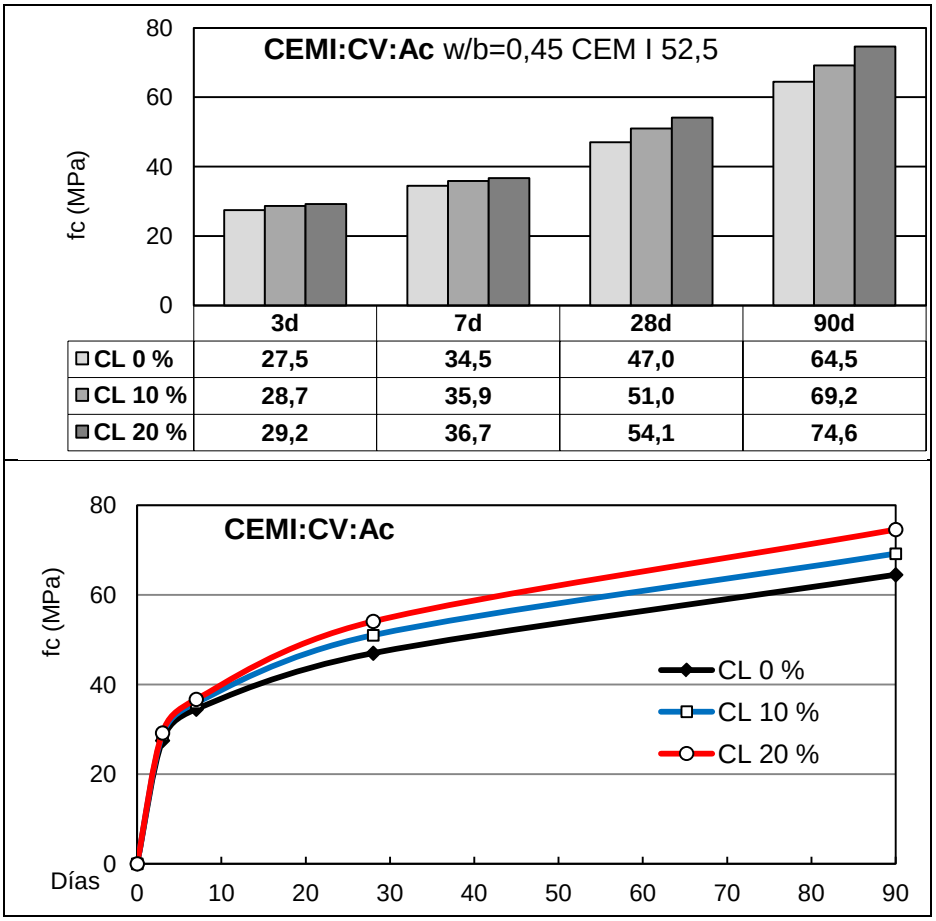
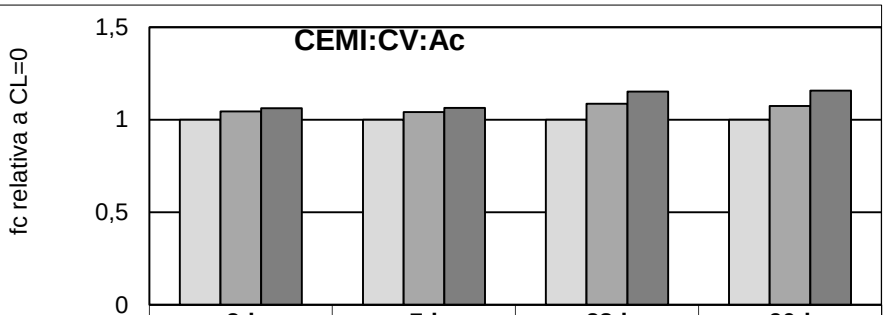


Fig. 5.12. Resistencia relativa a CL=0.



	3d	7d	28d	90d
CL 0 %	1	1	1	1
CL 10 %	1,04	1,04	1,09	1,07
CL 20 %	1,06	1,06	1,15	1,16

Dosificaciones idénticas a las 5.1.2a excepto que en este caso el árido Ac0/2 contiene todos los finos originales (17 % de finos, 306 kg/m^3).

Comparando los dos sistemas 5.1.2a y 5.1.2b, con y sin finos calizos, se obtienen mayores resistencias a compresión con el sistema que contiene finos calizos (figs. 5.9 y 5.11). Según diversos autores, la presencia de finos calizos lleva a un aumento del volumen de los hidratos formados. Este efecto es mayor en sistemas CP:CV debido a la alúmina adicional que aporta la reacción con la CV (De Weerdt et al. 2011, Bentz et al. 2012). También Thomas (2010), afirma que un hormigón con conglomerante CP:CV, incluso a niveles de reemplazo relativamente altos, no se ve afectado negativamente cuando se utiliza CP con caliza (ej. CEM II A-L) en lugar de CP puro. En este caso los finos calizos proceden del árido Ac0/2.

5.1.2c. Adición CL. Sistema sin finos calizos. Se utiliza CEM I 52,5R(a) arena silícea CP/CV=1. La adición de CL es del 10 y 20% de CV. La dosificación se especifica en la tabla 5.7.

Tabla 5.7 Dosificación 5.1.2c (kg/m^3).

Dosificación	CEM I	CV	CL	As	w/c
CL 0	230	230	0	1.800	0,50
CL 10	230	230	23	1.777	0,50
CL 20	230	230	46	1.754	0,50

Fig. 5.13 Resistencia a compresión a 3, 7, 28 y 90 d.

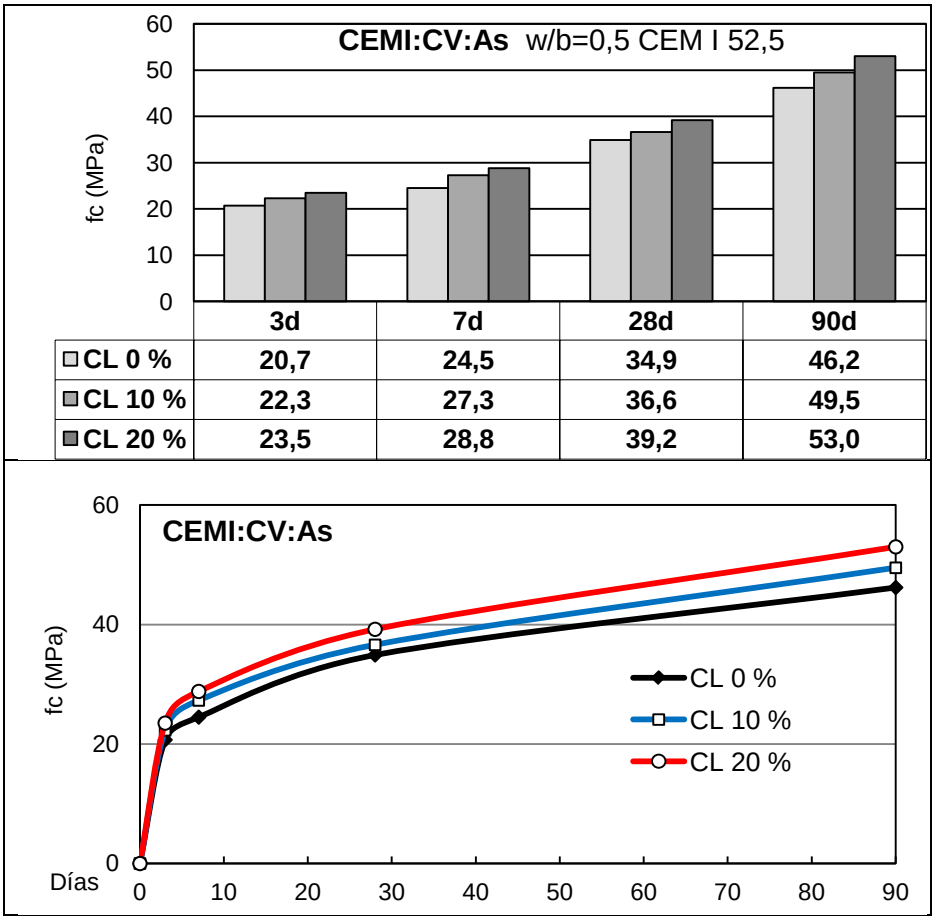
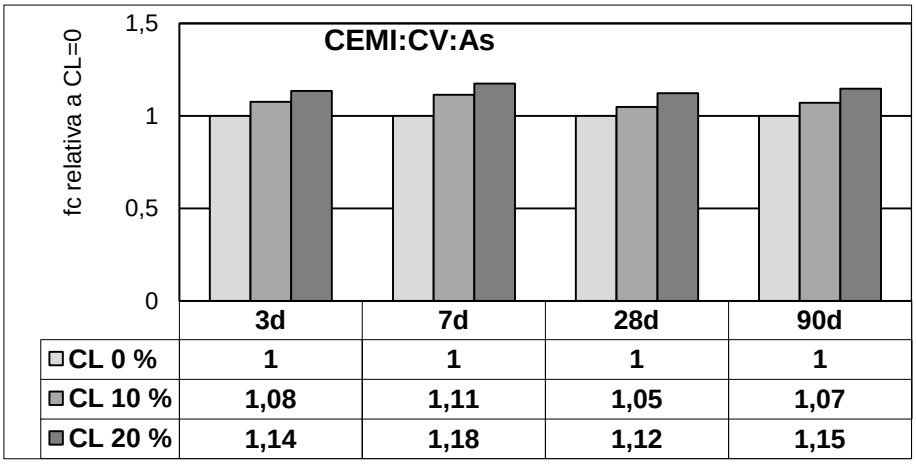


Fig. 5.14 Resistencia relativa a CL=0.



En este grupo de dosificaciones se busca el efecto físico y puzolánico de la cal hidratada en ausencia de finos calizos. La cal hidratada produce una leve mejoría a corto plazo (efecto físico) y bueno a largo plazo (efecto puzolánico). El aumento de resistencia respecto del mortero patrón a 90 días fue de 7% cuando la adición de cal fue del 10% y del 15 % cuando fue del 20% (fig 5.14). La ausencia de finos calizos da valores de resistencia inferiores a los obtenidos en 5.1.2b, confirmando la ventaja de los finos calizos en sistemas CP:CV.

5.1.2d Adición CL. Sistema con finos calizos procedentes del cemento. Se utiliza CEM II/B-L 32,5N y arena silícea, Igual 5.1.2c variando el tipo de cemento. La dosificación se especifica en la tabla 5.8.

Tabla 5.8 Dosificación, 5.1.2d (kg/m^3).

Dosificación	CEM II	CV	CL	As	w/c
CL 0	230	230	0	1.800	0,50
CL 10	230	230	23	1.777	0,50
CL 20	230	230	46	1.754	0,50

Fig. 5.15 Resistencia a compresión a 3, 7,28 y 90 d.

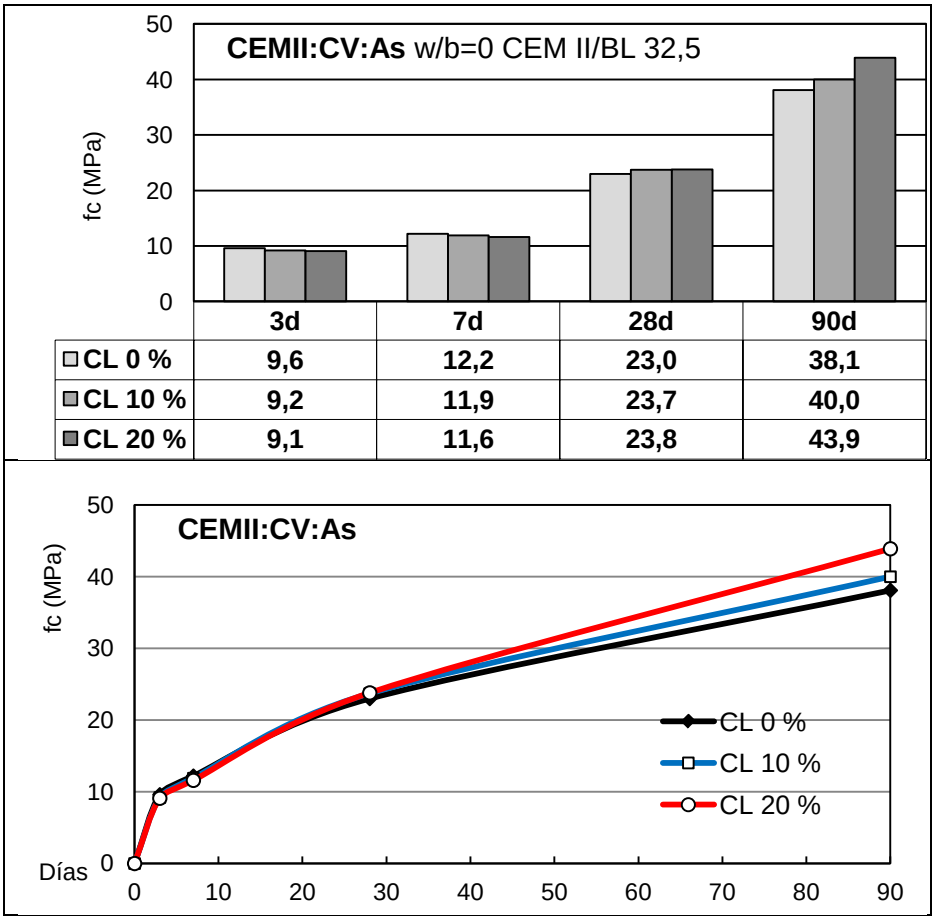
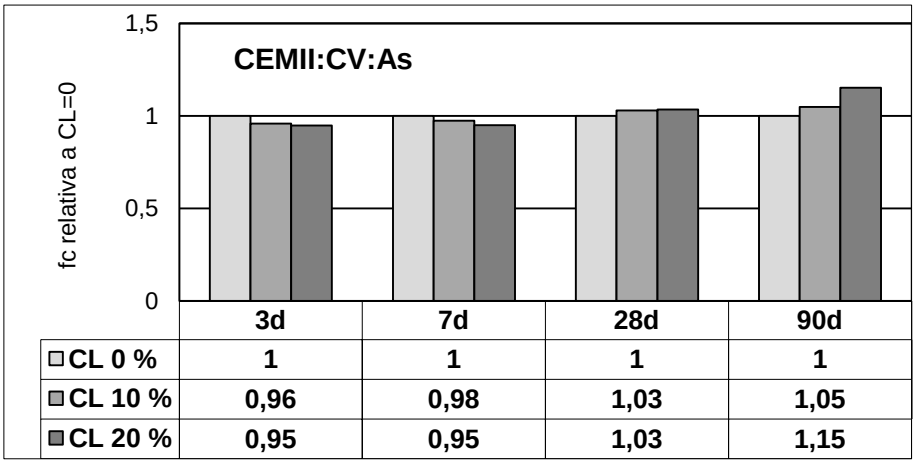


Fig. 5.16 Resistencia relativa a CL=0.



	3d	7d	28d	90d
CL 0 %	1	1	1	1
CL 10 %	0,96	0,98	1,03	1,05
CL 20 %	0,95	0,95	1,03	1,15

El cemento CEM II/B-L 32,5N es un cemento Portland compuesto que contiene entre el 21 y el 35 % de caliza. La cantidad de clínker en este sistema no superará el 70% en peso. Si descontamos los finos del cemento, en este caso la relación CV/CP seria 1,5. No se observa ningún efecto físico de la adición de cal a corto plazo (figs. 5.15 y 16). El sistema está saturado de finos procedentes de la CV y del cemento (finos calizos). El aumento de resistencia después de 7 días es muy alto (de 12,6 a 7días a 43,9 MPa a 90 días). Esto es característico de CP:CV con relaciones w/c altas (Lam et al. 2000). En este caso también la adición de cal aumenta la resistencia de aquellos sistemas que no la contienen, teniendo mejor comportamiento la adición del 20% de cal que del 10%. Estas afirmaciones concuerdan con Thomas, (2010), que afirma que un hormigón con conglomerante CP:CV, incluso a niveles de reemplazo relativamente altos, no se ve afectado negativamente cuando se utiliza cemento Portland con caliza (ej. CEM II A-L) en lugar de CP sin adiciones.

5.1.3a CP:CV:CL. Se pretende comprobar el efecto de CL en microhormigones utilizando CP de distinto fabricante. De los resultados obtenidos en 5.1.2 se adopta una relación CL/CV=0,2. El cemento utilizado CEM I 52,5R (a); w/b=0,4.La dosificación se especifica en la tabla 5.9.

Tabla 5.9 Dosificación 5.1.3a (kg/m^3).

Dosificación kg/m^3	CEM I	CV	Cal CL	Ac0/4	Gc4/6	w/b
CP:CV	225	225	0	1.357	339	0,40
CP:CV:CL	225	225	45	1.312	339	0,40
CP	450	0	0	1.357	339	0,40[(1)]

[(1)] Microhormigón de referencia w/c=0,4,

Fig. 5.17. Resistencia a compresión a 7,28 y 90 d.

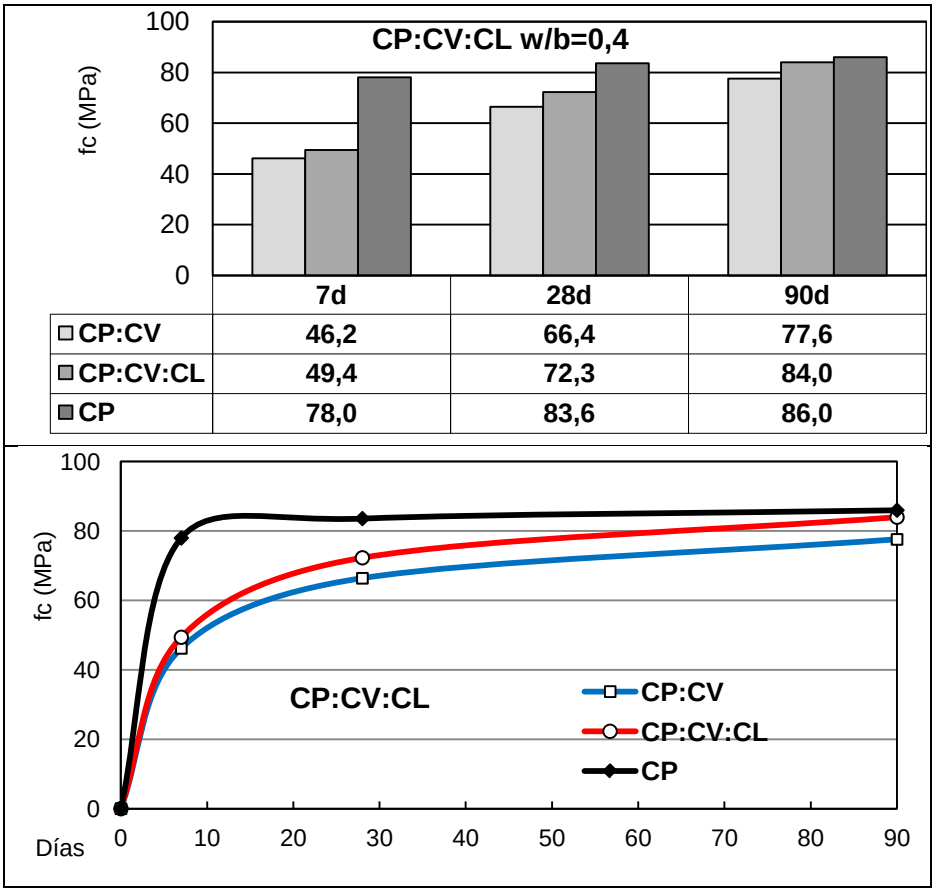
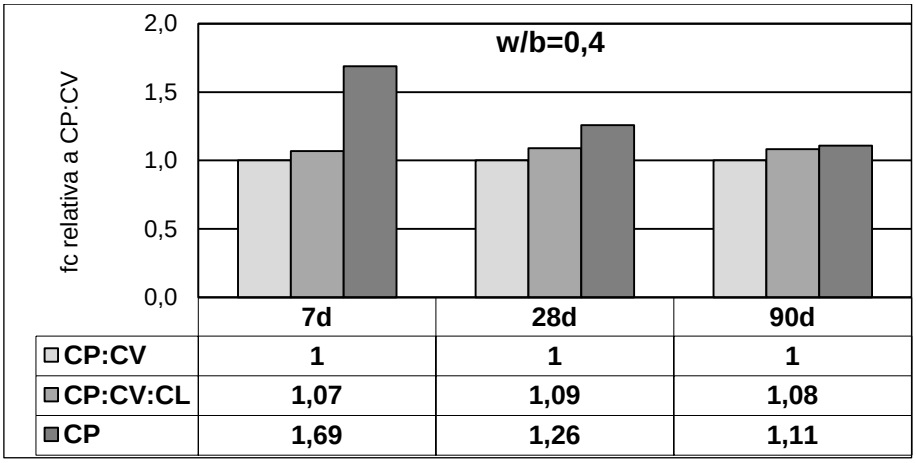


Fig. 5.18. Resistencia relativa a CP:CV.



CEM I 52,5R(a). Según se observa en las figs. 5.17 y 5.18, las diferencias entre CP:CV y CP son grandes a 7 días, reduciéndose de manera significativa a 90 días. Esto es evidente en este tipo de conglomerantes, dado que los beneficios de la reacción puzolánica se producen a medio y largo plazo. La adición de 20 % de cal hidratada (CL/CV=0,20) al conglomerante CP:CV mejora la resistencia mecánica a todas las edades, situándose en valores semejantes al CP a 90 días. La adición de de CL mejora hidratación de la CV en sistemas PC:CV con bajo contenido de cemento creando una estructura más densa (Capitulo II apartado 2.7).

5.1.3b CP:CV:CL. Se pretende comprobar el efecto de CL en microhormigones utilizando CP de distinto fabricante. De los resultados obtenidos en 5.1.2 se adopta una relación CL:CV=0,2. El cemento utilizado CEM I 52,5R (c); w/b=0,4.La dosificación se especifica en la tabla 5.10.

Tabla 5.10 Dosificación, CP:CV:CL (kg/m^3).

Dosificación kg/m^3	CP	CV	Cal CL	Ac0/4	Gc4/6	w/b
CP:CV	225	225	0	1.357	339	0,40
CP:CV:CL	225	225	45	1.312	339	0,40
CP	450	0	0	1.357	339	0,40[(1)]

[(1)] Microhormigón de referencia w/c=0,4,

Fig. 5.19 Resistencia a compresión a 7,28 y 90 d.

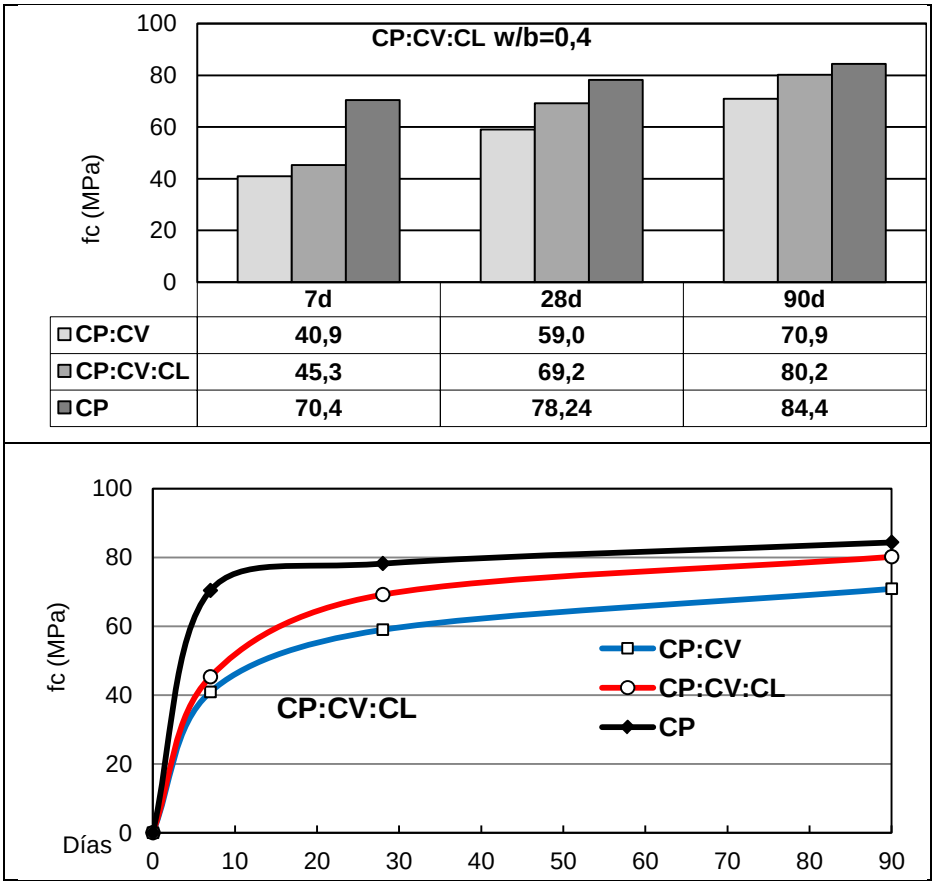
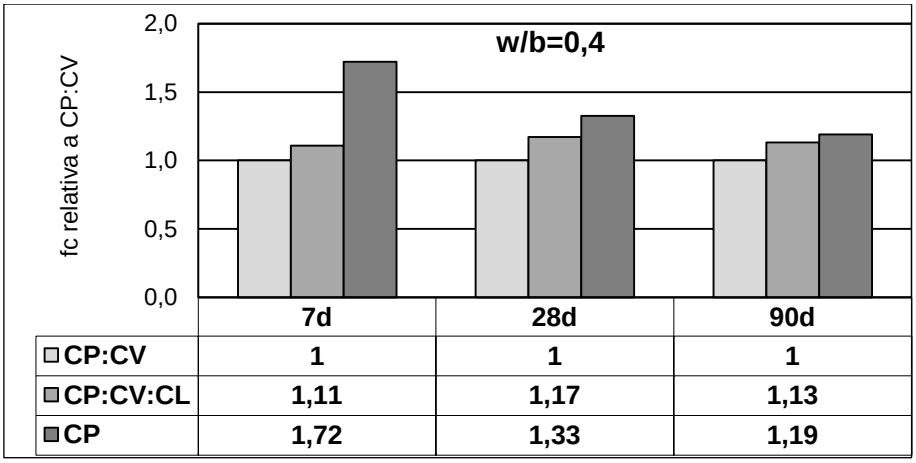


Fig. 5.20 Resistencia relativa a CP:CV.



CEM I 52,5R(c). La resistencia mecánica a 90 días CP:CV:CL supera en un 13% a CP:CV y es similar a CP (Fig. 5.20). Estos resultados manifiestan las ventajas de la adición CL a sistemas CP:CV. El contraste de resultados de microhormigones fabricados con CEM I 52,5R (a), fig. 5.17, y CEM I 52,5R (c), fig. 5.19 difieren poco a todas las edades estudiadas. Confirmando los resultados obtenidos en otras investigaciones.

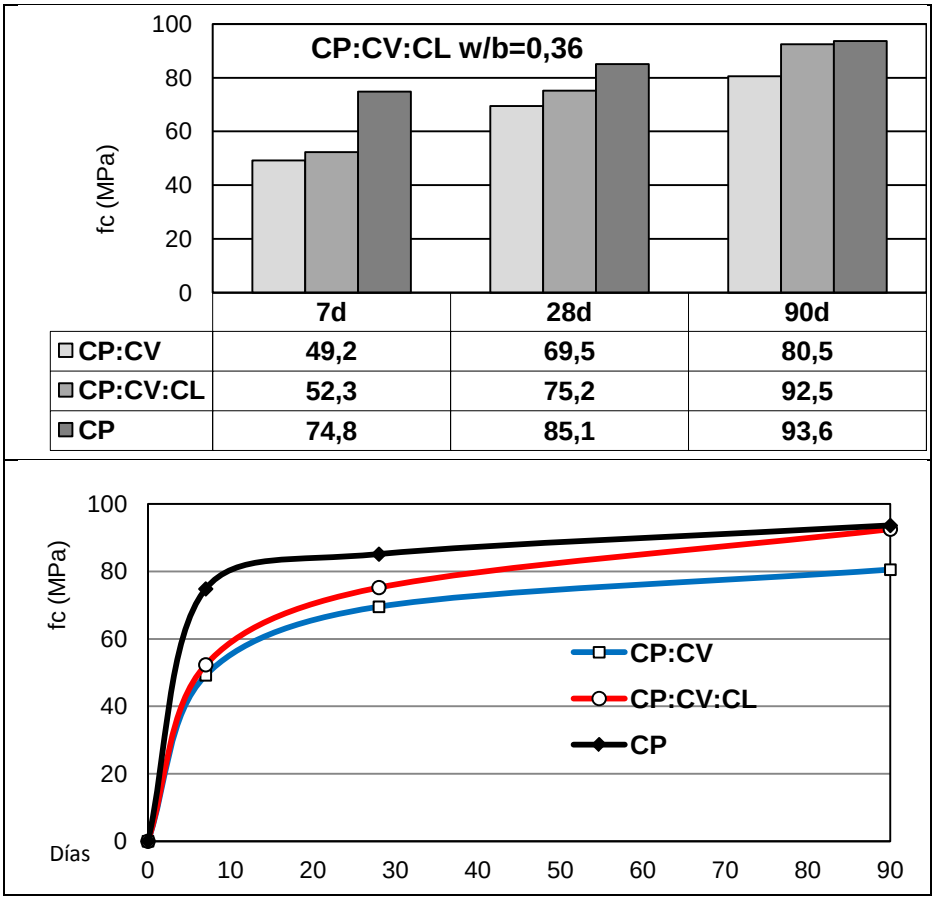
5.1.3c. Se baja la relación w/b para comprobar si disminuye el diferencial de resistencia respecto de CP, a corto plazo, respecto de relación w/b=0,40. Se emplea CEM I 52,5R (c); w/b=0,36. La dosificación se especifica en la tabla 5.11.

Tabla 5.11 Dosificación, 5.1.3c (kg/m^3).

Dosificación	CP	CV	cal CL	Ac0/4	Gc4/6	w/b
CP:CV	250	250	0	1.315	329	0,36
CP:CV:CL	250	250	50	1.315	329	0,36
CP	500	0	0	1.315	329	0,36[(1)]

[(1)] Microhormigón de referencia w/c=0,36

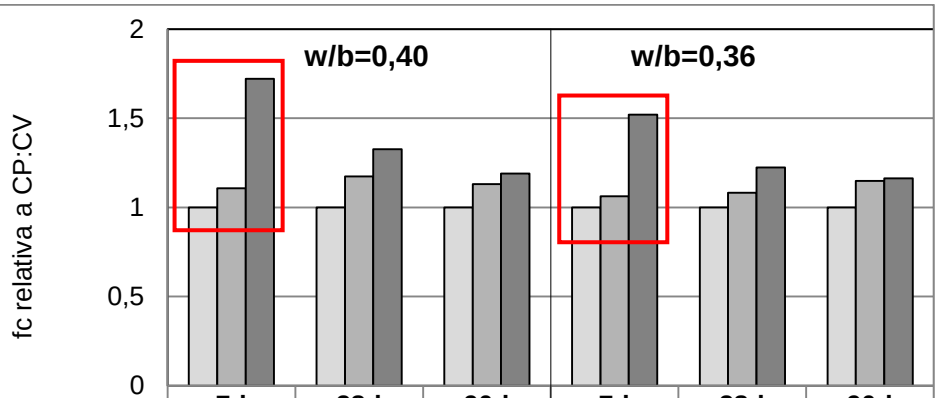
Fig. 5.21 Resistencia a compresión a 7,28 y 90 d.



El aumento de resistencia entre 7 y 90 días es menor que con relaciones w/b más altas. Algunos autores, atribuyen este hecho a la falta de espacio disponible para acomodar más productos de hidratación (Neville 1981; Lam et al., 2000).

Comparando los resultados de w/b=0,40 y w/b=0,36, (Fig 5.22), la relación w/b=0,36 mejora el diferencial respecto de CP de manera significativa a 7 días y en menor medida a 90 días. Esta afirmación está de acuerdo con Lam et al. (2000), que manifiestan que a menor relación w/b, la contribución a la resistencia de la CV, a corto plazo, es mayor que en sistemas con mayor relación w/b. Tal como se verá posteriormente serán mayores para relaciones w/b más altas.

Fig. 5.22 Resistencia a compresión relativa a CP:CV con relaciones w/b 0,40 y 0,36.



	7d	28d	90d	7d	28d	90d
CP:CV	1	1	1	1	1	1
CP:CV:CL	1,11	1,17	1,13	1,06	1,08	1,15
CP	1,72	1,33	1,19	1,52	1,22	1,16

5.1.4 Conclusiones Parte I

Sistemas simples CP

En ningún caso la adición de CL ha afectado negativamente en la resistencia a compresión. En sistemas simples de CP, en ausencia de otros finos, la cal hidratada funciona como un fino inerte, de manera similar al comportamiento del filler calizo, mejorando la resistencia mecánica a corto plazo. Los sistemas altos en finos, bien aportados por el árido o bien contenidos en el cemento (CEMII B/L), la adición de CL o finos calizos, no proporcionan ningún aumento significativo de la resistencia. Esto indica que cuando el árido contiene un volumen alto en finos, sería mejor utilizar un cemento con baja carga inerte. O por el contrario, en cementos con adiciones es mejor emplear áridos bajos en finos.

Sistemas binarios CP:CV.

El conglomerante CP/CV=1 lo podemos considerar saturado de finos. La ceniza volante está compuesta de partículas esféricas muy finas, capaz de producir nucleación de los hidratos de CP en su superficie. En estos casos, la CL no produce casi ningún efecto filler a corto plazo. Sin embargo se aprecia, en todos los casos estudiados, una mejora de resistencia a 28 y 90 días respecto a sistemas sin adición de cal, atribuible a la mejora de la reacción puzolánica. También se puede afirmar que se obtiene mayor resistencia con la adición de 20% de cal hidratada respecto del 10%. Los sistemas que incluyen finos calizos, del árido o del cemento, han mejorado los resultados de aquellos que no los incluyen, confirmando las afirmaciones de Thomas (2010).

Cementos de distinta procedencia.

El ensayo de contraste de los dos cementos estudiados, empleando w/b=0,40, no manifiesta diferencias significativas. En ambos casos se confirma que la cal hidratada mejora, a todas las edades, la resistencia a compresión respecto CP:CV. También, en los dos cementos que incorporan CL, a 90 días, la resistencia mecánica es similar al cemento de referencia CP.

Por otra parte, al bajar la relación w/b de 0,40 a 0,36, se mejora el diferencial de resistencia respecto de CP sobre todo a 7 días. Estos resultados están de acuerdo con lo manifestado por Lam et al. (2000).

5.2. Parte II: Influencia de la molienda en la resistencia a compresión de microhormigones “(CV:CL)m”, variando w/b.

Se estudia en esta parte las ventajas de la molienda conjunta de ceniza volante CV y cal hidratada CL, “(CV:CL)m”, respecto a otros sistemas. La estructura resistente de sistemas CP:CV se forma de la siguiente manera: a corto plazo depende casi exclusivamente de la reacción del CP y a medio y largo plazo los productos de la hidratación de las CV logran un refinamiento global de los poros. Según Zeng et al. (2012), este mecanismo es válido para valores w/c, menores o iguales a 1; para valores más altos (alta porosidad) la nuevos hidratos de la reacción con la CV serán insuficientes para rellenar de manera efectiva la microestructura y tendrán o poco efecto sobre la resistencia mecánica. Se recurre a microhormigón y no a mortero por tener propiedades mecánicas y durabilidad más parecidas a un hormigón convencional con tamaños máximos del árido mayores.

Se realizan 24 dosificaciones programadas en 3.2 (tabla 3.4).

Primeramente se estudian cinco relaciones w/c

Relación w/b=0,60 (1)
w/b=0,50 (1)
w/b=0,45 (1)
w/b=0,40 (1)
w/b=0,36 (1)

(1) por cada relación w/b se desarrollan cuatro dosificaciones: CP, CV, CV:CL y (CV:CL)m

En un segundo apartado se aumenta el conglomerante (CV:CL)m, manteniendo fijo el cemento (180 kg/m^3) y el agua (180 kg/m^3). Las relaciones w/b en este caso son: 0,50; 0,45; 0,40 y 0,35.

Se obtienen valores de resistencia a compresión (f_c) a 7, 28, 90 y 360 días. El valor $\mathbf{f_c}$ para cada fecha de ensayo, se evalúan según lo descrito en el apartado 4.3.1.

Emisiones de CO_2 Las emisiones de CO_2 atribuibles al conglomerante se deben considerar para conseguir un hormigón con baja huella de carbono. En la tabla 5.12 se dan los cálculos para microhormigones CP y (CV:CL)m. De los datos de esta tabla el microhormigón (CV:CL)m supone un ahorro emisiones de CO_2 del 42% respecto de CP.

Tabla 5.12 Emisiones de CO_2 de microhormigones CP y (CV:CL)m.

	Hormigón	Dosificación Kg/m^3			Kg de CO_2 m^3
		CEM I (1)	CV (2)	CL(3)	
W/b=0,6	CP	300	-	-	123
	(CV:CL)m	150	150	30	71
W/b=0,5	CP	360			148
	(CV:CL)m	180	180	36	85
W/b=0,45	CP	400	-	-	164
	(CV:CL)m	200	200	40	95
W/b=0,40	CP	450	-	-	185
	(CV:CL)m	225	225	45	107
W/b=0,36	CP	500	-	-	205
	(CV:CL)m	250	250	50	119

Emisiones de CO_2 por kg de materia (tabla 2.2) (1) CP…..0,41 kg por de materia
(2) CV…. 0,00 kg por de materia
(3) CL…. 0,32 kg por de materia

5.2.1 Relación w/b=0,60. CP/CV=1; CL/CV=0,2; w=180 l/m^3. La dosificación se especifica en la tabla 5.13.

Tabla 5.13 Dosificación w/b=0,60 (kg/m^3)

	CP	CV	CL	(CV:CL)m	Ac0/4	Gc4/6
CV	150	150	-	-	1.512	378
CV:CL	150	150	30	-	1.484	371
(CV:CL)m	150	-	-	180	1.484	371
CP	300	-	-	-	1.540	385

Fig. 5.23 Resultados de resistencia a compresión a 7, 28, 90 y 360 días.

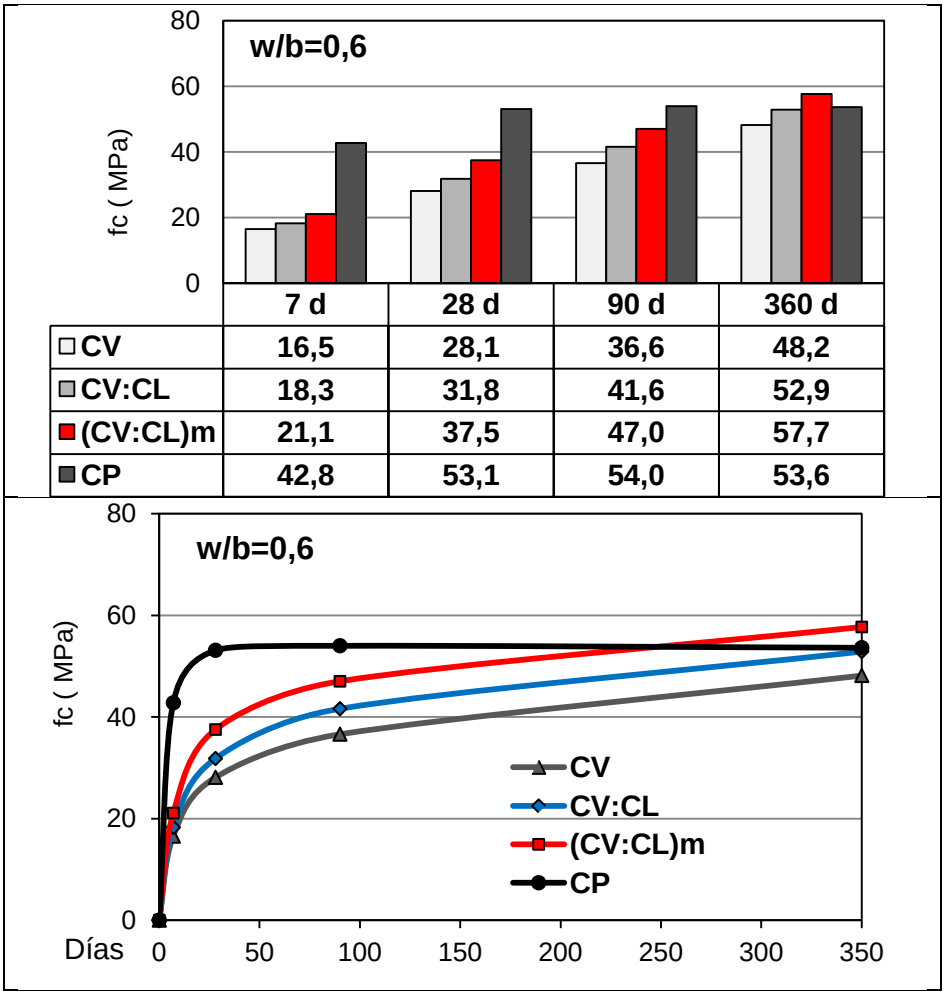
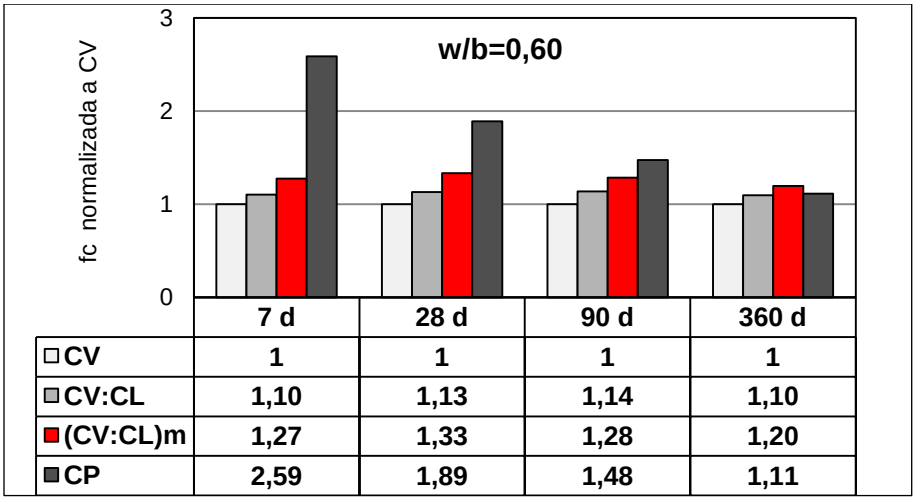


Fig. 5.24 Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días.



	7 d	28 d	90 d	360 d
CV	1	1	1	1
CV:CL	1,10	1,13	1,14	1,10
(CV:CL)m	1,27	1,33	1,28	1,20
CP	2,59	1,89	1,48	1,11

7 días. Las diferencias de los tres sistemas que contienen CV son muy grandes respecto de CP. La resistencia fc de CV es muy baja 16,5 MPa, mientras que (CV:CL)m mejora fc un 27% (21,1 MPa).

28 días. Se aprecia una disminución de las diferencias de respecto a CP. La mejora de resistencia de CV:CL debida a la adición de CV es de 13% y en el caso de (CV:CL)m de un 33 %.

90 días. El microhormigón (CV:CL)m alcanza un valor de 47,0 MPa mientras CV solo tenía 36,6 MPa y CV:CL 41,6 MPa. Se aprecian con claridad las ventajas de la adición de CL y CV molida conjuntamente.

360 días. El sistema (CV:CL)m, supera la resistencia del microhormigón de referencia CP.

El microhormigón (CV:CL)m, w/b=0,60, presenta baja resistencia inicial (21 MPa a 7 días) y desarrolla buena resistencia a largo plazo (47 MPa a 90 días y 58 MPa a 360 días). Puede tener aplicaciones en aquellos elementos donde la resistencia a corto plazo no sea exigente. Es un de muy bajas emisiones de CO_2.

5.2.2 Relación w/b=0,50. CP/CV=1; CL/CV=0,2; w=180 l/m^3. La dosificación se especifica en tabla 5.14.

Tabla 5.14 Dosificación w/b=0,50, (kg/m^3).

	CP	CV	CL	(CV:CL)m	Ac0/4	Gc4/6
CV	180	180	-	-	1.467	367
CV:CL	180	180	36	-	1.433	358
(CV:CL)m	180	-	-	216	1.433	358
CP	360	-	-	-	1.500	375

Fig. 5.25 Resultados de resistencia a compresión a 7, 28, 90 y 360 días.

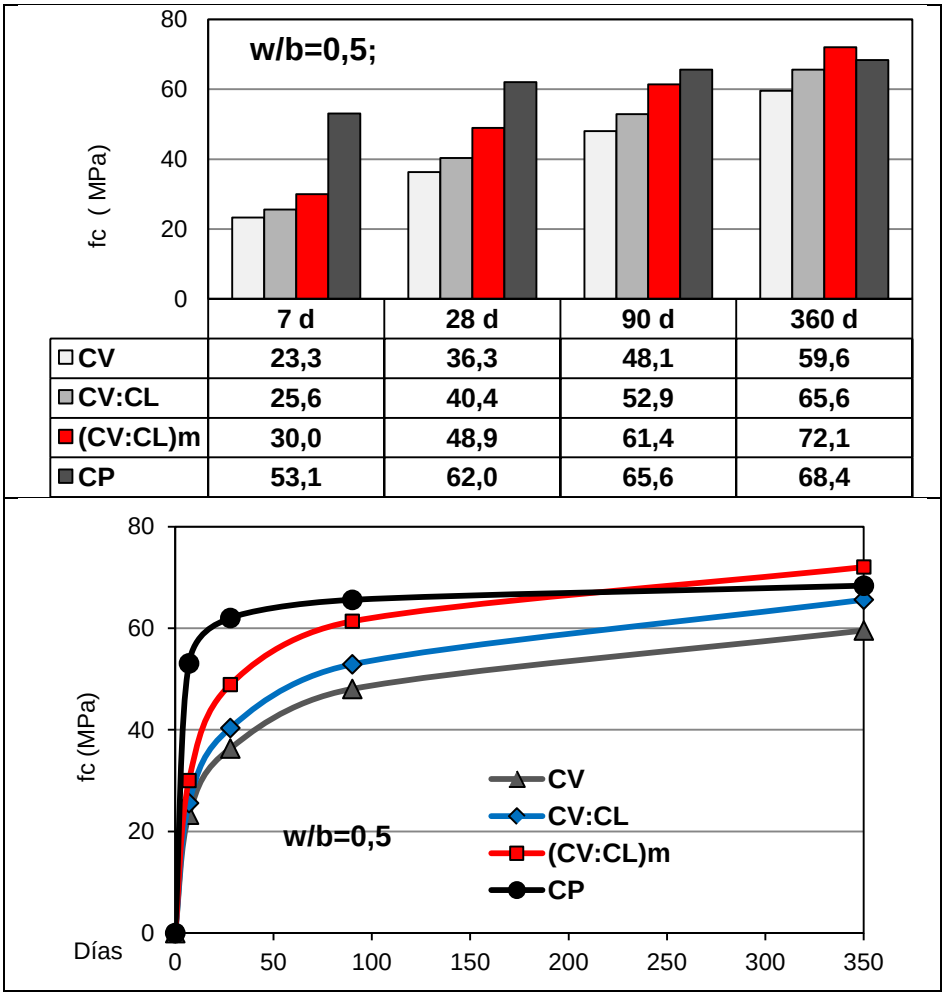
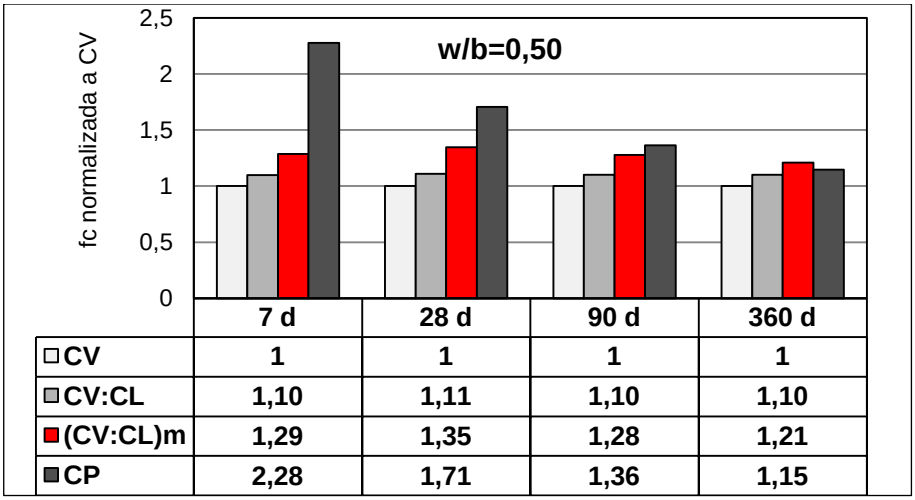


Fig. 5.26 Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días.



	7 d	28 d	90 d	360 d
CV	1	1	1	1
CV:CL	1,10	1,11	1,10	1,10
(CV:CL)m	1,29	1,35	1,28	1,21
CP	2,28	1,71	1,36	1,15

7 días. Las diferencias de los tres sistemas que contienen CV son grandes respecto de CP. La resistencia fc de CV es baja (23,3 MPa), mientras que (CV:CL)m mejora fc un 29% (30,0 MPa). Esta resistencia es muy habitual en hormigones de edificación a 7d.

A 28 días el microhormigón (CV:CL)m mejora a CV en un 35% teniendo un valor de 48,9 MPa. Después de 90 días de hidratación las diferencias entre los cuatro sistemas se han reducido mucho. A 360 días el sistema (CV:CL)m alcanza un valor de 72,5 MPa superando en un 6%.al CP (68,5 MPa).

El microhormigón (CV:CL)m w/b=0,50 tiene buena resistencia mecánica, (a 61 MPa 90 días y 72 MPa a 360 días) incluso a corto plazo (30 MPa a 7 días), y es bajo en emisiones de CO_2, se pude considerar un hormigón ecológico y de elevada eficacia resistente (eco-eficaz). Se toma como referencia para el análisis de durabilidad en la Parte III.

5.2.3 Relación w/b=0,45. CP/CV=1; CL/CV=0,2; w=180 l/m^3. La dosificación se especifica en la tabla 5.15.

Tabla 5.15 Dosificación w/b=0,45 (kg/m^3).

	CP	CV	CL	(CV:CL)m	Ac0/4	Gc4/6
CV	200	200	-	-	1.436	359
CV:CL	200	200	40	-	1.399	350
(CV:CL)m	200	-	-	240	1.399	350
CP	400	-	-	-	1.473	368

Fig. 5.27 Resultados de resistencia a compresión a 7, 28, 90 y 360 días.

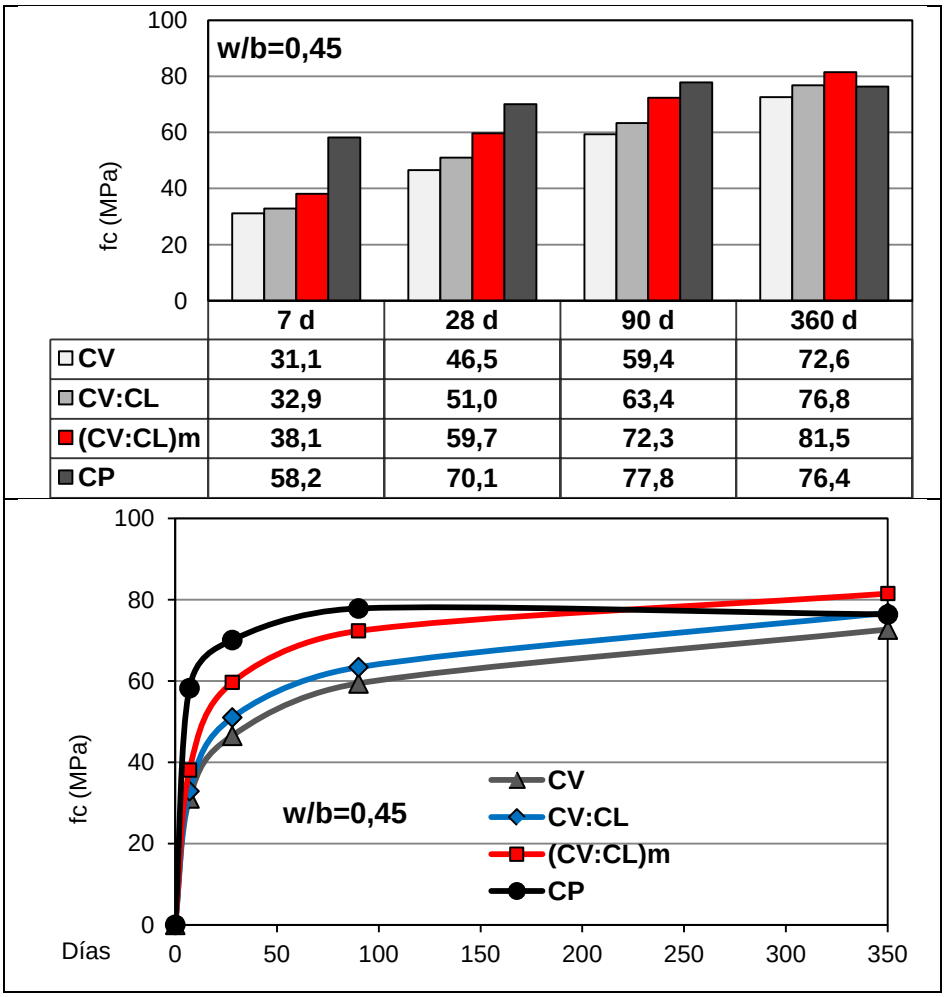
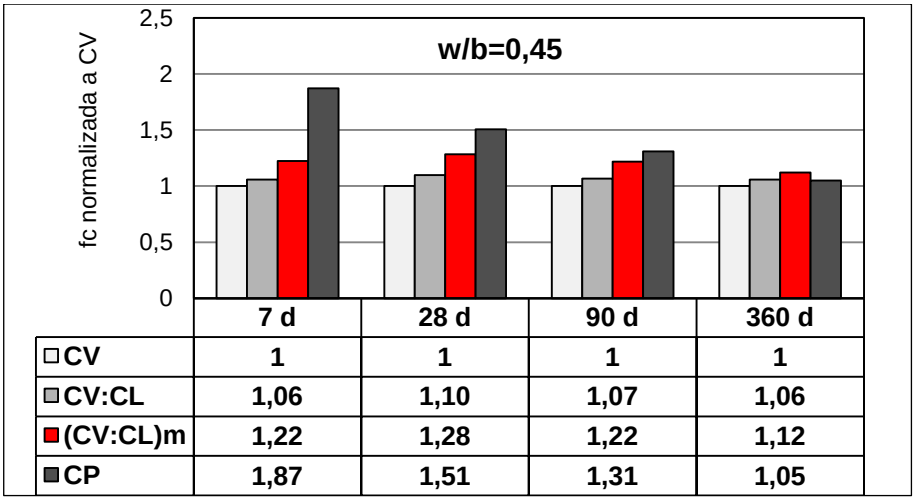


Fig. 5.28 Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días.



	7 d	28 d	90 d	360 d
CV	1	1	1	1
CV:CL	1,06	1,10	1,07	1,06
(CV:CL)m	1,22	1,28	1,22	1,12
CP	1,87	1,51	1,31	1,05

7 días. Se siguen reduciendo los diferenciales respecto de CP de los sistemas que incluyen CV. La resistencia de (CV:CL)m es de 38,1 MPa superior en un 22% a CV.

En el resto de edades. Las resistencias siguen un una evolución semejante a las relaciones w/b 0,6 y 0,5 pero con valores más altos como es evidente. También a 360 días (CV:CL)m, supera la resistencia del microhormigón de CP.

5.2.4 Relación w/b=0,40. CP/CV=1; CL/CV=0,2; w=180 l/m^3. La dosificación se especifica en la tabla 5.16.

Tabla 5.16 Dosificación w/b=0,40 (kg/m^3)

	CP	CV	CL	(CV:CL)m	Ac0/4	Gc4/6
CV	225	225	-	-	1.399	350
CV:CL	225	225	45	-	1.357	339
(CV:CL)m	225	-	-	270	1.357	339
CP	450	-	-	-	1.440	360

Fig. 5.29 Resultados de resistencia a compresión a 7, 28, 90 y 360 días.

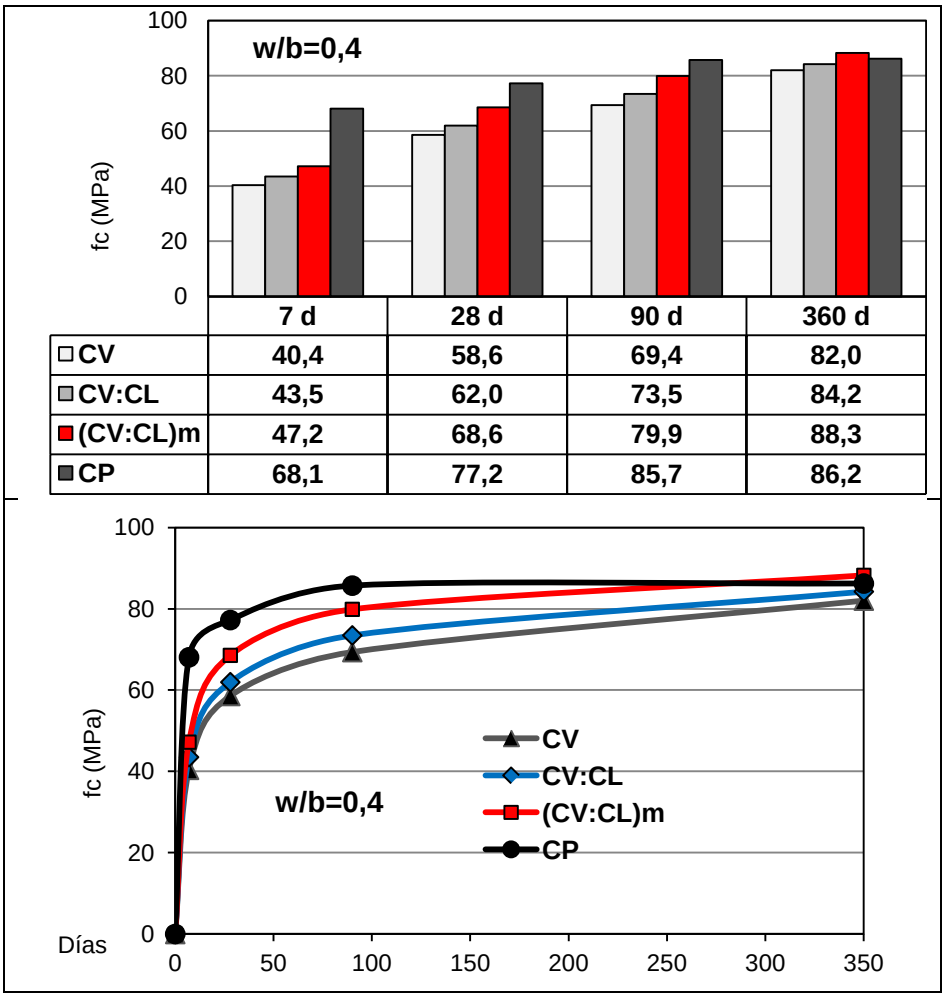
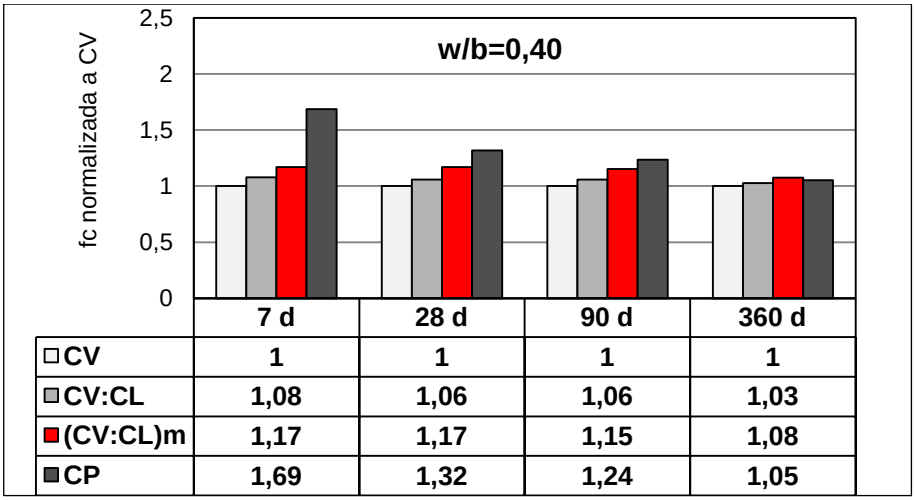


Fig. 5.30. Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días.



	7 d	28 d	90 d	360 d
CV	1	1	1	1
CV:CL	1,08	1,06	1,06	1,03
(CV:CL)m	1,17	1,17	1,15	1,08
CP	1,69	1,32	1,24	1,05

7 días. Utilizando una relación w/b=0,40 en sistemas que incluyen CV se consiguen resistencias altas a corto plazo, en este caso (CV:CL)m 47,2 MPa. Pero como se puede observar en la fig. 5.30 las diferencias con el CP ya no son tan grandes. Esto concuerda con lo que manifiestan algunos autores como Lam et al. (2000).

La evolución en el resto de edades es similar a otros casos consiguiendo valores de resistencia muy altos a 90 días que en el caso de (CV:CL)m es de 79,9 MPa superior en un 15% a CV. También a 360 días supera al CP.

El microhormigón (CV:CL)m, w/b=0,40 es un hormigón de alta resistencia (> 50 MPa Anejo 11 EHE) tanto a corto como a largo plazo, (47 MPa a 7días, 61 MPa a 90 días y a 72 MPa 360 días) pudiendo ser considerado como un hormigón de altas prestaciones.

5.2.5 Relación w/b=0,36. CP/CV=1; CL/CV=0,2; w=180 l/m^3. La dosificación se especifica en la tabla 5.17.

Tabla 5.17 Dosificación w/b=0,36 (kg/m^3)

	CP	CV	CL	(CV:CL)m	Ac0/4	Gc4/6
CV	250	250	-	-	1.371	343
CV:CL	250	250	50	-	1.325	331
(CV:CL)m	250	-	-	300	1.325	331
CP	500	-	-	-	1.418	354

Fig. 5.31 Resultados de resistencia a compresión a 7, 28, 90 y 360 días.

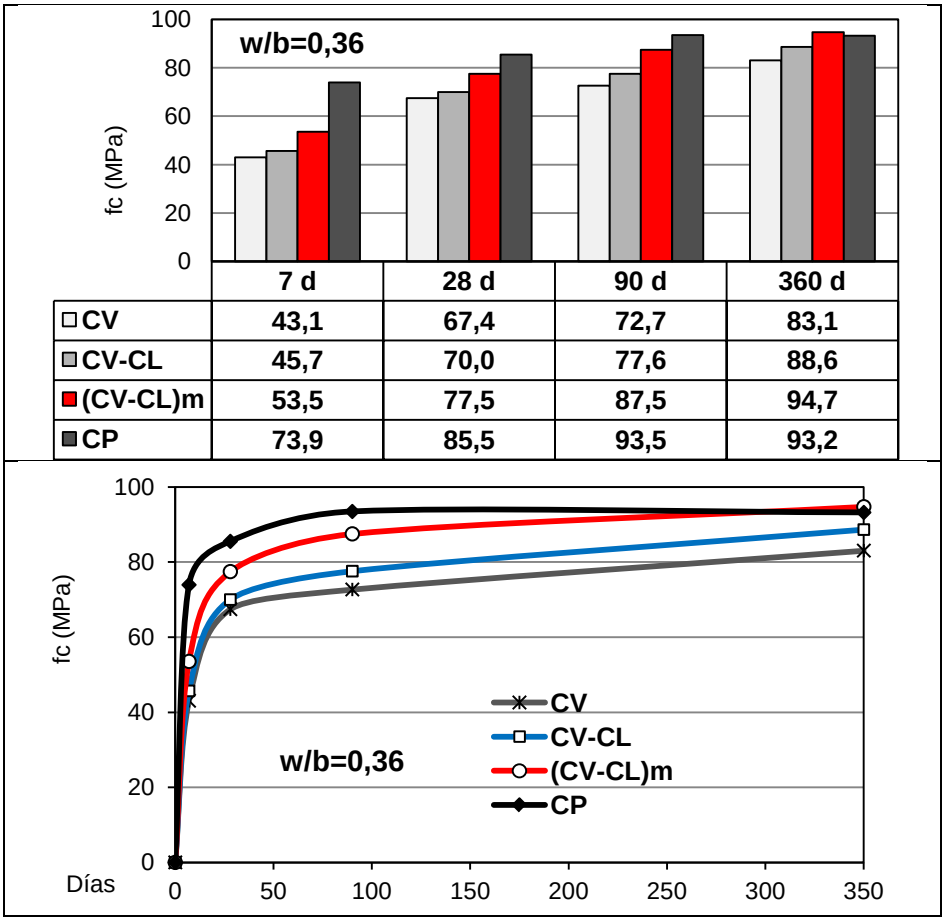
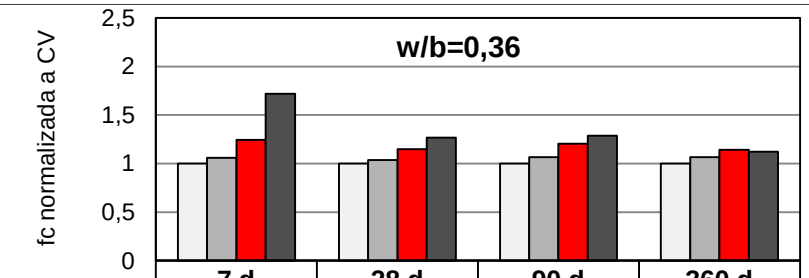


Fig. 5.32. Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días.



	7 d	28 d	90 d	360 d
CV	1	1	1	1
CV-CL	1,06	1,04	1,07	1,07
(CV-CL)m	1,24	1,15	1,20	1,14
CP	1,72	1,27	1,29	1,12

7 días. Al disminuimos la relación a w/b=0,36 aun mejora más la resistencia a corto plazo, siendo en el caso en este caso (CV:CL)m 53,5 MPa. Hay que manifestar que la evolución de resistencia posterior es menor, posiblemente por la falta de espacio para desarrollar nuevos hidratos.

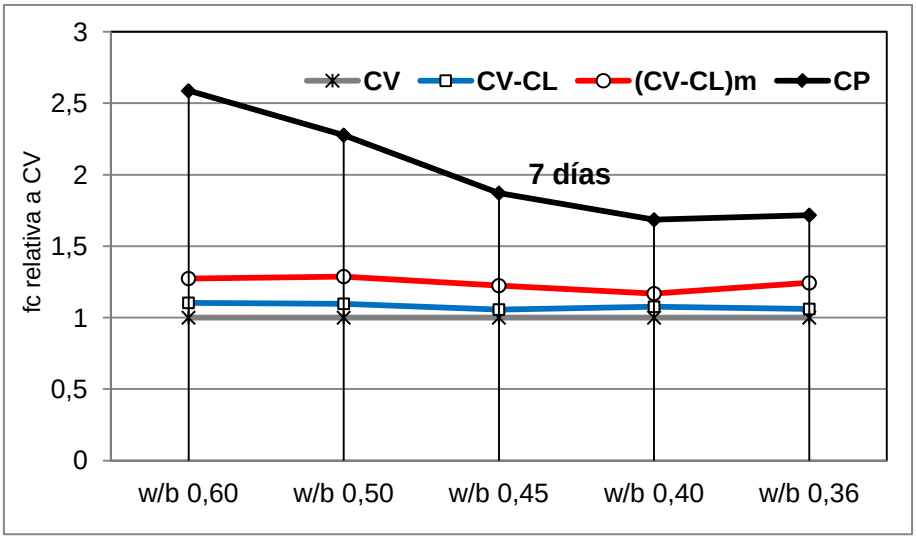
El microhormigón (CV:CL)m, w/b=0,36 tiene un contenido alto de conglomerante (CP=250, CV=250 y CL=50 kg/m^3) teniendo mayores emisiones de CO_2 que por ej. w/b=0,5.

Resistencia relativa a CV por edades.

A 7días

Se observa unas diferencias importantes respecto del CP, pero esas diferencias son mayores cuanto mayor es la relación w/b independientemente que se incorpore CL o no (fig. 5.33). Estas diferencias pueden atribuirse a que la CV no ha reaccionado prácticamente a corto plazo y la resistencia depende fundamentalmente de los hidratos formados a partir del CP. Según varios autores, entre ellos Wongkeo et al. (2012), en mezclas binarias de PC:CV con más del 40% en CV, la resistencia a compresión a edad temprana es baja debido al efecto de dilución del CP (alta relación w/c) y baja reacción puzolánica. Resultados de distintas investigaciones en hormigones CP:CV, altos en CV, (Lam et al., 2998; Poon et al., 2000; Lam et al., 2000), muestran que cuando se bajan la relación w/b, se reducen los efectos negativos de las propiedades mecánicas a corto plazo. Es el caso de w/b 0,45-0,36 (fig. 5.33).

Fig 5.33 Resistencia relativa respecto de CP:CV a 7días

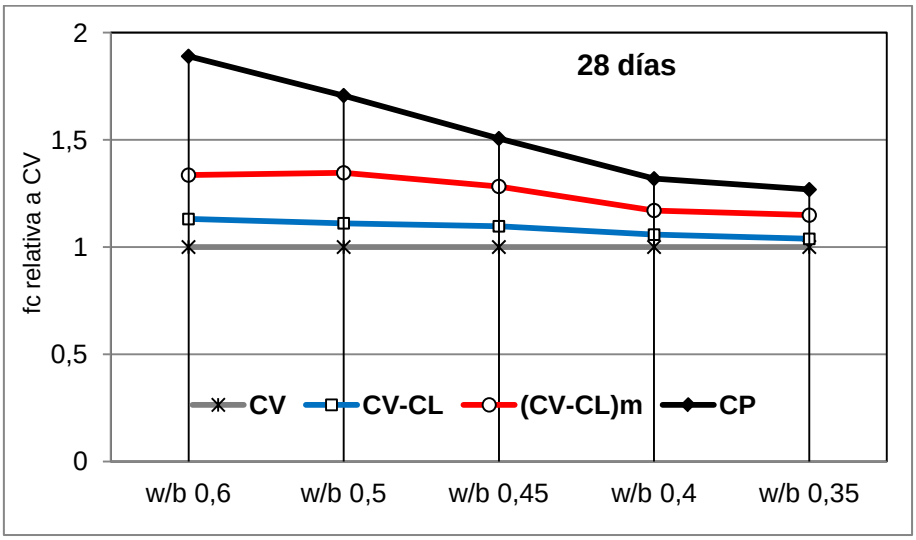


A 28 días

Se ha reducido el diferencial de resistencia CP:CV respecto de CP a 7 días, aunque sigue siendo importante (fig. 5.34), sobre todo para relaciones w/b altas.

Como veremos más adelante (90 días), quizás 28 días no sea la edad adecuada para establecer la calidad final de este material por las posibilidades de evolución que aun posee.

Fig 5.34 Resistencia relativa respecto de CP:CV a 28 días

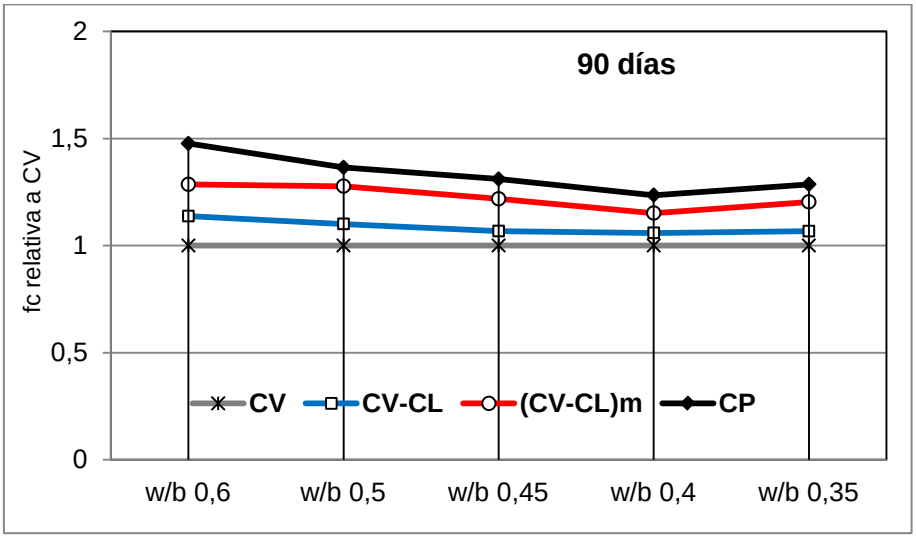


A 90 días.

CP. Las diferencias respecto de CP son menores en todos los sistemas CP:CV. Estas diferencias son del 32% en caso de w/b=0,6, siendo progresivamente menores hasta el 23% en el caso w/b=0,36. Cuando se añade 20% de cal hidratada las diferencias oscilan de 23% para w/b=0,6 y para el resto de w/b en el entorno del 18-19%. En el caso de (CV:CL)m la diferencia es del 13% para w/b=0,6, y en el resto w/b de la diferencia se

sitúa en entorno del 7%. Según Zeng et al. (2012) el mecanismo de relleno de la estructura porosa por reacción puzolánica es menos importante para relaciones w/b más bajas, ya que en estas matrices la estructura es muy densa, limitando la hidratación del CP y posteriormente la hidratación secundaria de las CV, aunque llenan el espacio poroso disponible, pero siempre de manera limitada (Neville 1988, Lam et al. 2000).

Fig 5.35 Resistencia relativa respecto de CP:CV a 90 días



Sistemas CP:CV y CP:CV:CL sin molienda. La adición de 20% de cal hidratada mejora de la resistencia a compresión de sistemas CP:CV. El valor medio se sitúa por ejemplo en el entorno del 10% a la edad de 90 días, siendo algo mayor con relaciones w/b más altas y menor con relaciones más bajas.

Sistemas CP:CV y CP:(CV:CL)m. La adición de 20% de cal hidratada, molida conjuntamente (CV:CL)m, mejora la resistencia a compresión de sistemas CP:CV. La mejora de resistencia es del orden del 28% para

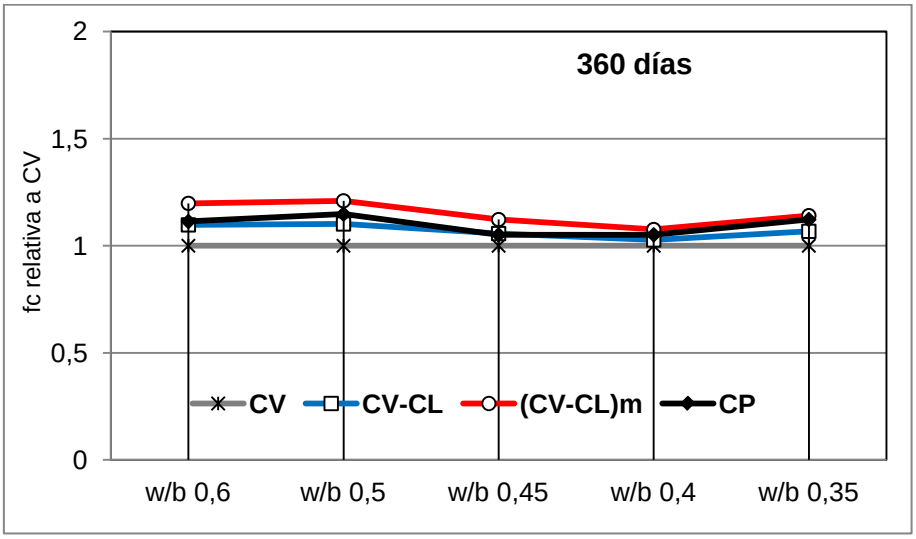
relaciones w/b más altas (w/b 0,6-0,5) y del orden del 20% para valores más bajos de relación w/b (w/b 0,4-0,36).

Sistemas CP y CP:(CV:CL)m, adiciones molidas Las diferencias a 90 días, si se exceptúa la relación w/b 0,6, que es algo menor, se sitúa en el entorno del 7% con tendencia a superar al control CP a más largo plazo. Esta combinación es de gran interés por los beneficios aportados en resistencia a compresión.

A 360 días.

Las diferencias de resistencia respecto del CP son relativamente bajas. Haciendo una simplificación se sitúan en el entorno del 10% para la CV, y del 6% para CV:CL. Sin embargo, el conglomerante (CV:CL)m supera al CP por término medio de 8% (fig. 5.36).

Fig. 5.36 Resistencia relativa respecto de CP:CV a 360 días



5.2.6 Resistencia a compresión aumentando (CV:CL)m.

El objetivo es comprobar el aumento de resistencia a compresión manteniendo fijo el cemento (180 kg/m^3) y el agua (180 kg/m^3) aumentando el conglomerante (CV:CL)m siendo la relación CL/CV=0,2. La dosificación se especifica en tabla 5.18.

Tabla 5.18 Dosificación aumentando (CV:CL)m (kg/m^3)

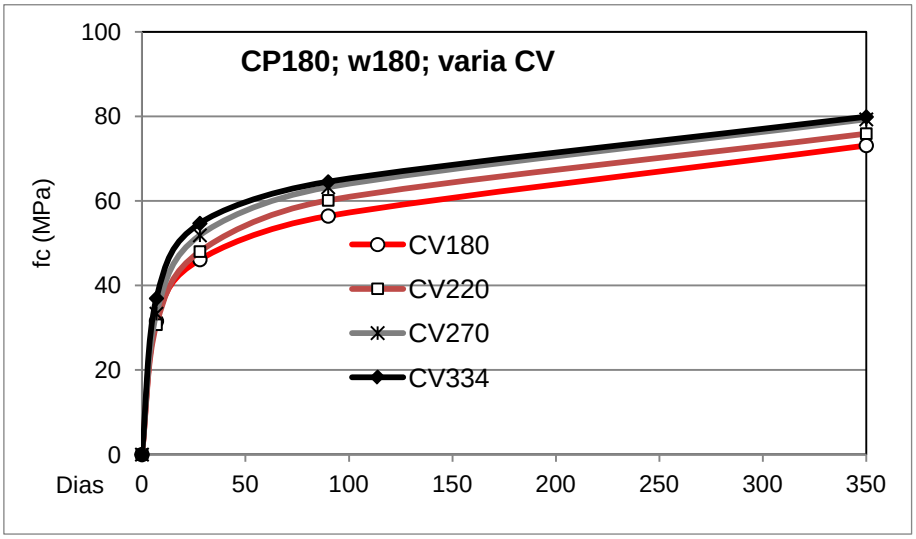
	CP	w	(CV:CL)m	w/b	w/c
CV180	180	180	180+36=216	0,50	1,0
CV220	180	180	220+44=264	0,45	1,0
CV270	180	180	270+54=324	0,40	1,0
CV334	180	180	334+67=401	0,35	1,0

Para el cálculo de la relación w/b no se considera CL

Tabla 5.19 Resultados de resistencia a compresión (MPa)

	CV180	CV220	CV270	CV334
7 días	**31,6**	**30,7**	**33,3**	**36,9**
28 días	**46,1**	**48,0**	**51,9**	**54,7**
90 días	**56,4**	**60,1**	**63,2**	**64,5**
350 días	**73,1**	**75,9**	**79,3**	**79,9**

Fig 5.37 Resultados de resistencia a compresión a 7, 28, 90 y 360 días.



El aumento de (CV:CL)m manteniendo fija la relación w/c (agua 180 kg/m^3 y CP 180 kg/m^3) mejora ligeramente la resistencia a compresión a todas las edades estudiadas. Los inconvenientes son el aumento de la demanda de aditivo superplastificante por trabajabilidad.

Para un hormigón convencional tiene poco sentido aumentar de manera desmesurada la cantidad de (CV:CL)m. No obstante tendría una aplicación de interés en hormigón autocompactante con bajo contenido de cemento.

Por ejemplo, podemos plantear la siguiente dosificación de un hormigón autocompactante, (tabla 5.20). Esta dosificación mejoraría la desarrollada en 5.4.1d, (CP 150 kg/m^3 CV 150 kg/m^3 y cal 30 kg/m^3) al aumentar el material cementante.

Tabla 5.20 Propuesta de dosificación hormigón autocompactante.

Dosificación kg/m^3	CP	w	CV	CL	w/b	w/c
CV250	150	180	250	50	0.45	1.2

A partir de los resultados obtenidos en los apartados 5.2.1 y 5.4.1d, en microhormigones convencionales y autocompactantes con relación w/b=0,60 (fig. 5.23), se puede estimar la resistencia a compresión a 28 días podría ser de, al menos, 30 MPa a 28d y de más de 50 MPa a largo plazo.

5.2.7 Conclusiones Parte II

Para sistemas CP:CV, altos en CV, la resistencia a corto plazo (7 días) es relativamente baja y depende fundamentalmente de la relación w/c. A medio y largo plazo la resistencia es muy buena, aunque es evidente que los valores finales son mayores para relaciones w/b más bajas.

El diferencial de resistencia a 7 días, respecto de CV, entre w/b=0,6 y w/b=0,36 es muy grande. Este diferencial se reduce progresivamente a medida que progresan las reacciones de hidratación, siendo relativamente bajos a largo plazo. Diversos autores lo atribuyen al bajo grado de hidratación del conglomerante a bajas relaciones w/b por falta de espacio disponible para acomodar más productos de hidratación, (Neville 1988, Lam et al. 2000).

Los hormigones estudiados, con CP/CV=1, suponen una optimización del CP empleando CV que minimiza las emisiones de CO_2. Los microhormigones (CV:CL)m reducen las emisiones de CO_2 en un 42% respecto de CP (tabla 5.12).

La resistencia a compresión de las cinco relaciones w/b estudiadas de microhormigones (CV:CL)m se puede simplificar en tres:

- Relación w/b=0,60, tiene baja resistencia inicial y buena a largo plazo, siendo de bajas emisiones de CO_2. Puede tener aplicaciones en aquellos elementos donde la resistencia a corto plazo no sea exigente.

- Relación w/b=0,50 tiene buena resistencia mecánica, incluso a corto plazo, y bajo en emisiones de CO_2, se pude considerar un hormigón eco-

eficaz. Por las características mecánicas que tiene lo hace apto para muchas de las funciones estructurales actuales.

Relación w/b=0,40 es un hormigón de altas resistencia tanto a corto como a largo plazo.

La preparación de este conglomerante compuesto de ceniza volante y cal (CV:CL)m se puede realizar industrialmente para su aplicación en hormigón preparado o cabe la posibilidad de preparar un cemento mixto CP:CV:CL moliendo conjuntamente en instalaciones cementeras.

Muchas de las guías de calidad (entre otras EHE 08) fijan 28 días la edad para estimar la resistencia mecánica del hormigón. En caso de sistemas CP:CV o CP:CV:CL con alto volumen de sustitución CV esta edad de referencia se debería fijar en 90 días porque la ganancia de resistencia entre 28 y 90 días es muy grandes (Tabla 5.21).

Tabla 5.21 Resumen de f_c para w/b=0,5

	CV	CV:CL	(CV:CL)m	CP
f_c 28 a días (MPa)	36,3	40,4	48,9	62,0
f_c a 90 días (MPa)	48,1	52,9	61,4	65,6

5.5. Parte III. Durabilidad microhormigones (CV:CL)m.

Estudio de durabilidad de microhormigones con conglomerante (CV:CL)m relación w/b=0,5, CP/CV=1 y CL/CV=0,2 (CV20CL). Se elige esta dosificación por los buenos resultados obtenidos en parte II, tanto desde el puto de vista resistente como del contenido de conglomerante (hormigón eco-eficaz). Los resultados obtenidos con este microhormigón CV20CL se compararan con dos referencias: un microhormigón con CEM I (CP), otro con conglomerante CP:CV (CV). Además se desarrollan otras dos dosificaciones semejantes a CV20CL, una reducido el contenido de cal al 10% (CV10CL) y la otra aumentando el contenido de conglomerante (CV:CL)m, de tal manera que el CP= 40% CP y CV=60% (60CV20CL). En este caso la relación w/b es 0,40. Las dosificaciones se especifican en la tabla 2.22.

Tabla 5.22 Dosificación de microhormigones (kg/m^3)

	CEM I (CP)	Agua	CV	(CV10CL)m [(1)]		(CV20CL)m [(1)]	
				CV	CL	CV	CL
CP	360	180	-	-	-	-	-
CV	180	180	180	-	-	-	-
CV10CL	180	180	-	180	18	-	-
CV20CL	180	180	-	-	-	180	36
60CV20CL	180	180	-	-	-	270	54

[(1)] molido conjunto CV y CL.
Se emplea aditivo superplastificante para obtener una misma trabajabilidad.

También se estudia el comportamiento de pastas de estos conglomerantes (CP, CV; CV10CL CV20CL y 60CV20CL) frente a distintas exposiciones. Todas estas pastas llevan en su composición finos calizos con una relación conglomerante/finos de 0,25. La no inclusión del árido facilita la interpretación de resultados de ensayo de termogravimetría (TG).

La durabilidad no se puede desligar de la resistencia a compresión de estos sistemas. Se ha tomado como valor de referencia la resistencia estimada del hormigón (fc) tras 50 días de ataque, es decir a la edad de 150 días (tabla 5.23). Si se ordena estos valores de menor a mayor se tiene: CV, CV10CL, CV20CL=CP, 60CV20CL.

Tabla 5.23 Valores estimados de fc a 150 días de hidratación en MPa y resistencia relativa respecto de CV.

	CV	CV10CL	CV20CL	CP	60CV20CL
fc (MPa)	**68**	**72**	**76**	**76**	**79**
fc relativa a CV	**1**	**1.06**	**1,12**	**1,12**	**1,17**

5.5.1 Durabilidad del hormigón. Se programaron en 3.3.1 (tabla 3.6) una serie de pruebas distintas, para contrastar las prestaciones de estos sistemas frente a sulfatos, facilidad de carbonatación o penetración y absorción de agua.

5.3.2 Durabilidad de las armaduras. Se programaron en 3.3.2 (tabla 3.7) una serie de pruebas para contrastar la resistencia de estos sistemas frente a la facilidad de penetración de cloruros, resistividad del hormigón y corrosión de las armaduras: intensidad de corrosión y resistencia eléctrica.

5.3.3 Ensayos complementarios. También se programaron una serie de pruebas que sirven de apoyo para la interpretación de resultados. En este caso Termogravimetría (TG) y Microscopía electrónica de barrido (FESEM).

5.3.1a Resistencia a compresión y deterioro físico tras ataque por sulfatos. Probetas cúbicas de 40 mm de microhormigón se someten dos soluciones de ataque distintas, 10% de Na_2SO_4 y 10% $MgSO_4$, después de 100 días de curado. Esta prueba sigue básicamente la norma ASTM C 1012 anexo C. También se hace un seguimiento de la evolución de la resistencia a compresión y deterioro físico por control de masa. Estos ensayos se realizan después de 100 días de curado en agua. Se plantean dos modalidades de ataque:

- El ataque químico por sulfatos, inmersión continua.
- Ataque físico-químico por sulfatos, ciclos de inmersión-secado.

Ataque por sulfatos, inmersión continua. Se obtiene la resistencia a compresión (fc) de microhormigones en probetas cúbicas de 40 mm a 50, 100 150 y 200 días de inmersión en sulfatos. A la vez, se controla la masa y fisuración. También se someten al mismo régimen de ataque probetas de pasta endurecida de 40x40x5 mm para analizar la degradación.

Ataque físico-químico por sulfatos, ciclos de inmersión-secado. En este régimen de ataque intervienen dos acciones: la química y la física por cristalización de sales (ciclos de secado) facilitando el deterioro. Se controla la pérdida de masa y fisuración. También se obtiene la resistencia a compresión a 150 y 200 días de ataque por sulfatos para valorar el deterioro.

Resistencia a compresión (fc). Se realiza un estudio del comportamiento resistencia fc de microhormigones sometidos al ataque por sulfatos: CP, CV, CV10CL, CV20CL y 60 CV20CL. La resistencia a compresión es un índice de calidad que puede manifestar con claridad el deterioro del material (figs. 5.38-5.42).

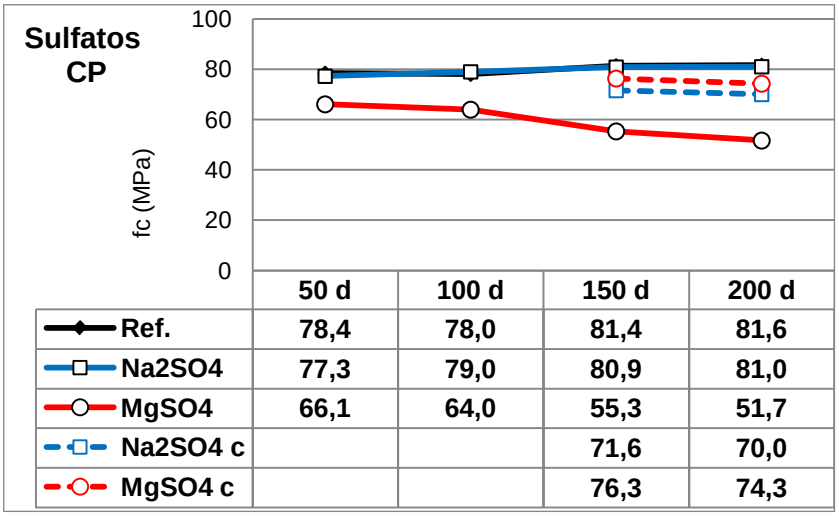
La causa principal de deterioro del hormigón por la acción del sulfato de sodio (Na_2SO_4) es expansión y agrietamiento debido a la formación de yeso y ettringita (Aye y Oguchi, 2011). En el caso de sulfato de sodio ($MgSO_4$), además, produce descalcificación de C-S-H, dando lugar a mayor reducción de la resistencia, siendo la principal causa de deterioro. Por lo tanto, se dice que $MgSO_4$ es más perjudicial que Na_2SO_4 respecto al ataque químico (Aye y Oguchi, 2011; Maes y Belic, 2014).

Solución 10% Na_2SO_4. (Inmersión continua) En los sistemas de microhormigón estudiados en no se aprecian pérdidas significativas de resistencia a compresión.

Solución 10% $MgSO_4$. Los microhormigones sometidos a esta solución, inmersión continua, se produce una disminución progresiva de resistencia en el periodo estudiado, siendo del 37 % en el CP y entre el 50 a 58% en el resto de conglomerantes que llevan CV (figs. 5.38-5.42). Cuando se aplican ciclos de inmersión-secado se produce una pérdida de resistencia algo menor, del orden 10-14%. No se encuentra una explicación razonable de este fenómeno, quizás en el tiempo de secado interrumpió la formación de $Mg(OH)_2$, retrasando el proceso.

CP. En inmersión continua en Na_2SO_4 no se aprecia perdida de resistencia a compresión respecto a la referencia. Sin embargo, en $MgSO_4$ las pérdidas de fc son progresivas del 16, 18, 32 y 37% respectivamente para 50 100 150 y 200 días de inmersión. En el caso de ciclos de inmersión secado las pérdidas de resistencia fc son del orden del 10% (fig 5.38).

Fig. 5.38 Datos de resistencia a compresión fc de microhormigones CP.

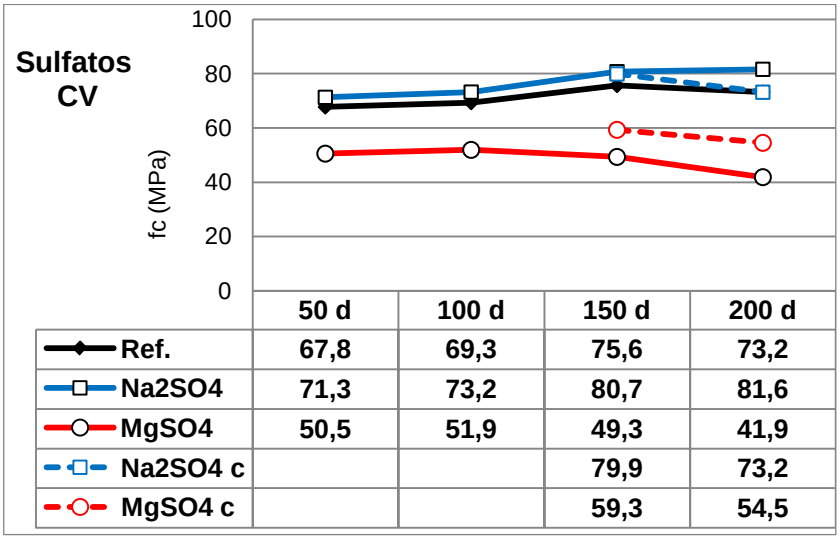


CP	50 d	100 d	150 d	200 d
Ref	**1**	**1**	**1**	**1**
Na_2SO_4	**0,98**	**1,01**	**0,99**	**0,99**
$MgSO_4$	**0,84**	**0,82**	**0,68**	**0,63**
Na_2SO_4 c	**--**	**--**	**0,88**	**0,86**
$MgSO_4$ c	**--**	**--**	**0,94**	**0,91**

Nota: Na_2SO_4c y $MgSO_4$c indica que esas probetas han estado sometidas a ciclos.

CV. En inmersión continua en Na_2SO_4 se aprecian ganancias de resistencia respecto de la referencia 5, 6, 7 y 12 % respectivamente a 50, 100, 150 y 200 días. Según Donatelo et al. (2013b), hormigones con alto volumen de CV muestran un comportamiento satisfactorio durante la inmersión en solución Na_2SO_4, incluso pueden producir ganancias de resistencia debido a la disolución y re-crecimiento de cristales de ettringita en la red de poros. Sin embargo, en solución 10% $MgSO_4$ se producen pérdidas progresivas del 25, 25, 35 y 43% respectivamente para 50, 100, 150 y 200 días de inmersión. Cuando se aplican ciclos de inmersión-secado en Na_2SO_4 no se aprecian pérdidas de fc, mientras que en $MgSO_4$ se reducen en un 22 y 25% respectivamente a 150 y 200 días (fig. 5.39).

Fig. 5.39 Datos de resistencia a compresión de microhormigones CV.



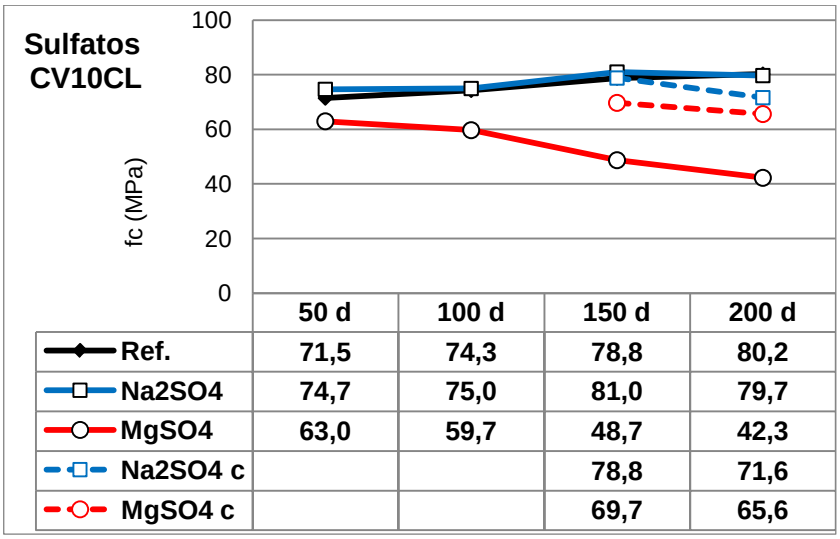
CV	50 d	100 d	150 d	200 d
Ref.	**1**	**1**	**1**	**1**
Na_2SO_4	**1,05**	**1,06**	**1,07**	**1,12**
$MgSO_4$	**0,75**	**0,75**	**0,65**	**0,57**
Na_2SO_4 c	**--**	**--**	**1,06**	**1,00**
$MgSO_4$ c	**--**	**--**	**0,78**	**0,75**

Nota: Na_2SO_4c y $MgSO_4$c indica que esas probetas han estado sometidas a ciclos.

CV10CL. Cuando se someten a inmersión continua en solución Na_2SO_4 no se aprecia disminución de resistencia fc frente a las probetas de referencia. Sin embargo en solución 10% $MgSO_4$ se produce degradación superficial con pérdidas progresivas de fc del 12, 20, 38 y 47% respectivamente para 50, 100, 150 y 200 días de inmersión (fig. 5.40). Según Zuquan et al., (2007) el ion Mg^{2+} reacciona con los hidratos del cemento, incluyendo C-S-H, descomponiendo la matriz cementante y, posteriormente, forma yeso y ettringita, causa de la pérdida de resistencia.

Cuando se aplican ciclos de inmersión secado en Na_2SO_4 se aprecian una pérdida resistencia fc del 11 % a 200 días. En el caso de $MgSO_4$ las pérdidas son 12 y 18% respectivamente a 150 y 200 días (fig. 5.40).

Fig. 5.40 Datos de resistencia a compresión fc de microhormigones CV10CL.

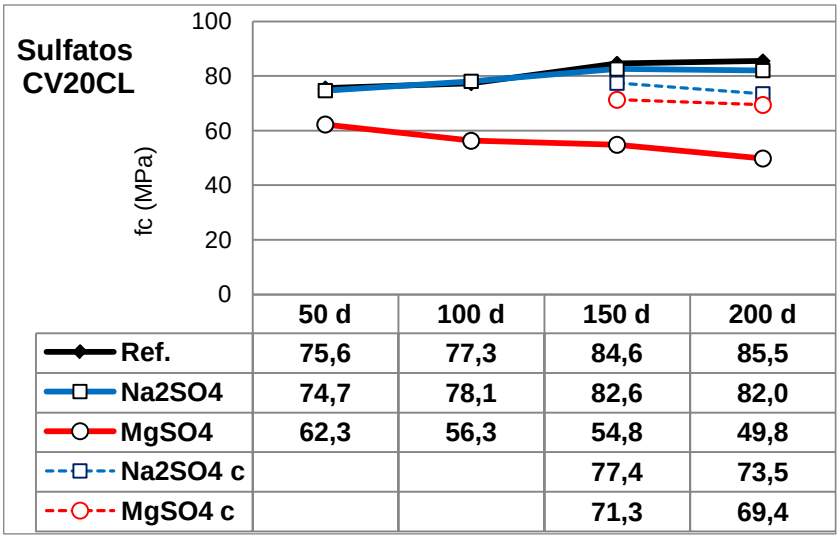


CV10CL	50 d	100 d	150 d	200 d
Ref.	**1,00**	**1,00**	**1,00**	**1,00**
Na_2SO_4	**1,04**	**1,01**	**1,03**	**0,99**
$MgSO_4$	**0,88**	**0,80**	**0,62**	**0,53**
Na_2SO_4 c	--	--	**1,00**	**0,89**
$MgSO_4$ c	--	--	**0,88**	**0,82**

Nota: Na_2SO_4c y $MgSO_4$c indica que esas probetas han estado sometidas a ciclos.

CV20CL. En solución Na_2SO_4, inmersión continua, no se producen pérdidas significativas de resistencias de fc. Sin embargo en solución 10% $MgSO_4$ se reduce en un 18, 27, 35 y 42% respectivamente para 50, 100, 150 y 200 días de inmersión. Son validos los comentarios de Zuquan et al., (2007). Cuando se aplican ciclos de inmersión secado en Na_2SO_4 se aprecian una pérdida resistencia fc del 9 y 14% respectivamente a 150 y 200 días. En el caso de $MgSO_4$ la disminución es de un 16 y 19% respectivamente a 150 y 200 días (fig. 5.41).

Fig. 5.41 Datos de resistencia a compresión de microhormigones CV20CL.

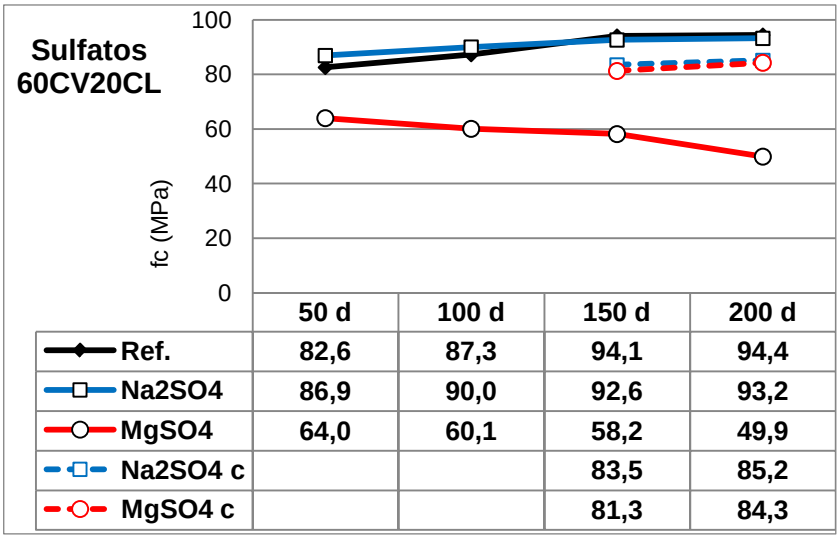


CV20CV	50 d	100 d	150 d	200 d
Ref.	**1,00**	**1,00**	**1,00**	**1,00**
Na_2SO_4	**0,99**	**1,01**	**0,98**	**0,96**
$MgSO_4$	**0,82**	**0,73**	**0,65**	**0,58**
Na_2SO_4 c	**--**	**--**	**0,91**	**0,86**
$MgSO_4$ c	**--**	**--**	**0,84**	**0,81**

Nota: Na_2SO_4c y $MgSO_4$c indica que esas probetas han estado sometidas a ciclos.

60CV20CL. Cuando se someten a inmersión continua en solución Na_2SO_4 no se producen disminución significativa de resistencias a compresión. Sin embargo, en solución 10% $MgSO_4$ se producen pérdidas de fc de 23, 31, 38 y 47% respectivamente para 50, 100, 150 y 200 días de inmersión. Sin embargo, cuando se aplican ciclos de inmersión secado tanto en Na_2SO_4 como $MgSO_4$ la disminución de fc es menor, del orden del 12% (fig. 5.42). En general tiene un buen comportamiento excepto en inmersión continua $MgSO_4$.

Fig. 5.42 Datos de resistencia a compresión de microhormigones CV20CL

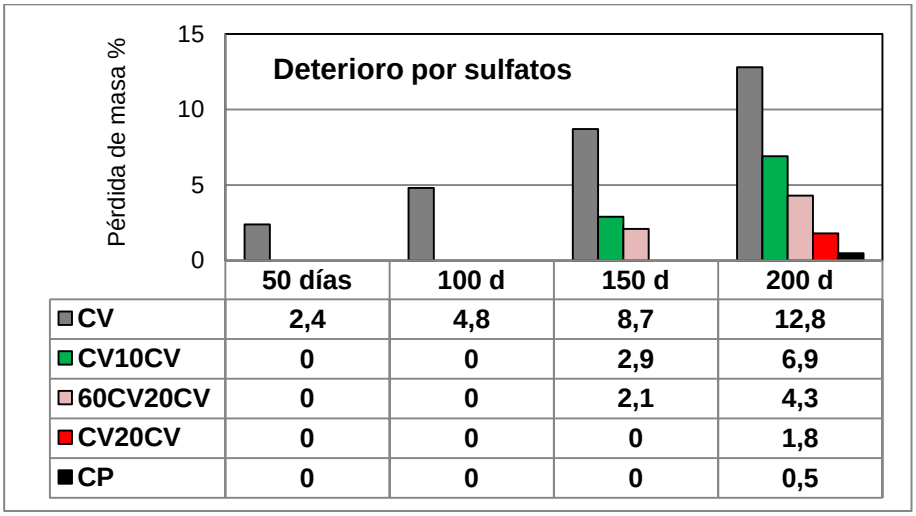


60CV20CV	50 d	100 d	150 d	200 d
Ref.	**1,00**	**1,00**	**1,00**	**1,00**
Na_2SO_4	**1,05**	**1,03**	**0,98**	**0,99**
$MgSO_4$	**0,77**	**0,69**	**0,62**	**0,53**
Na_2SO_4 c	**--**	**--**	**0,89**	**0,90**
$MgSO_4$ c	**--**	**--**	**0,86**	**0,89**

Nota: Na_2SO_4c y $MgSO_4$c indica que esas probetas han estado sometidas a ciclos.

Deterioro físico de microhormigones tras ataque por sulfatos. Se analiza la degradación superficial de microhormigones sometidos al ataque por sulfatos: CP, CV, CV10CL, CV20CL y 60 CV20CL. Esta degradación se valora por pérdida de masa de las probetas previo al ensayo de compresión. Sólo se produce deterioro superficial en inmersión continua en disolución $MgSO_4$ (fig. 5.43).

Fig. 5.43 Valores de pérdida de masa en % en disolución $MgSO_4$.



	50 días	100 d	150 d	200 d
CV	2,4	4,8	8,7	12,8
CV10CV	0	0	2,9	6,9
60CV20CV	0	0	2,1	4,3
CV20CV	0	0	0	1,8
CP	0	0	0	0,5

Para el análisis del deterioro por sulfato magnésico se debe tener en cuenta la resistencia fc (tabla 5.23) y también el contenido de cal en la pasta cementante (tabla 5.35). La reacción puzolánica reduce el contenido CL y la alcalinidad de la pasta cementante. El sistema que menos cal (CH) contiene es CV y el que más el CP. Los microhormigones que tienen cal añadida se sitúan en una banda intermedia. Según Aye y Oguchi, (2011) en hormigones bajos en CH se favorece el ataque $MgSO_4$ a C-S-H, acelerado la descomposición de C-S-H. Por otra parte Brown y Doerr (2000), justifica este deterioro por la reducción de la alcalinidad; a medida que el pH se

reduce de 13,5 a 10,5, la concentración de ion Mg^{2+} en la solución, muestra un aumento de cuatro órdenes de magnitud (tabla 2.11). El mayor deterioro se produce en CV que tienen menor resistencia fc y menor contenido de cal, con una pérdida de masa, a 200 días, 12,8% (fig. 5.44). A 200 días los microhormigones que contienen cal añadida, CV10CL, 60CV20CL y CV20CL, tiene pérdidas de masa de 6,9 y 4,3% 1,8% respectivamente y en el caso del CP 0,5%. (fig 5.43).

Fig. 5.44 Deterioro superficial de la matriz cementante de CV, a 200 días, en disolución $MgSO_4$. Se puede observar la degradación de la matriz cementante (pérdida de masa12,8%).

Deterioro físico de <u>pastas</u> tras ataque por sulfatos. Se pretende comprobar si el deterioro en pastas es mayor que en microhormigones. Se emplean probetas pastas endurecidas 40x40x5 mm.

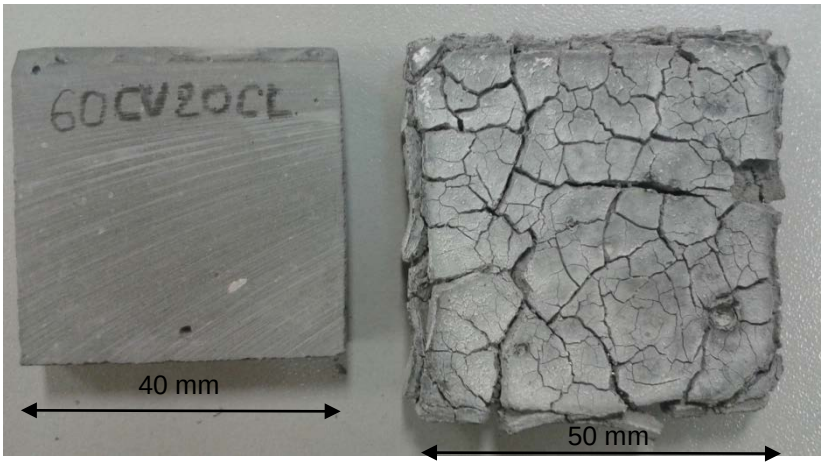
<u>10% de Na_2SO_4</u>. El deterioro de las pastas ha sido inversamente proporcional al contenido de $Ca(OH)_2$ presente (tabla 5.24). Sin embargo, las probetas de microhormigón (misma w/b) no han manifestado ni pérdida de masa ni fisuración aparente.

Tabla 5.24 Proceso de degradación por la acción de Na_2SO_4.

	CP	CV	CV10CL	CV10CL	60CV10CL
50 días	-	X	-	-	-
100 días	-	XXX	X	-	X
150 días	-	XXX	XX	X	XX
200 días	X	XXX	XXX	XX	XXX

X Pequeña expansión en los bordes
XX Daños considerables
XXX Desintegración total

Fig. 5.45 Probeta 40x40x5 mm de pasta 60CV20CL en solución 10% de Na_2SO_4 antes del ataque y después de 200 días.



10% $MgSO_4$. Sobre la superficie de las probetas se observa una capa blanca supuestamente de yeso. La muestra de CV20CL fue la menos dañada de las pastas que contiene CV, con cierta erosión en los bordes (fig. 5.46 y tabla 5.25). Por último, la pasta que contiene sólo CP mostró el menor deterioro de los cinco conglomerantes sometidos a esta solución con una ligera pérdida de masa en los bordes. También en disolución $MgSO_4$ la degradación ha sido inversamente proporcional al contenido de $Ca(OH)_2$ presente en la pasta cementante. La degradación de las pastas ha seguido la misma línea de deterioro que los microhormigones fabricados con los mismos conglomerantes.

Tabla 5.25 Proceso de degradación por la acción de Na_2SO_4.

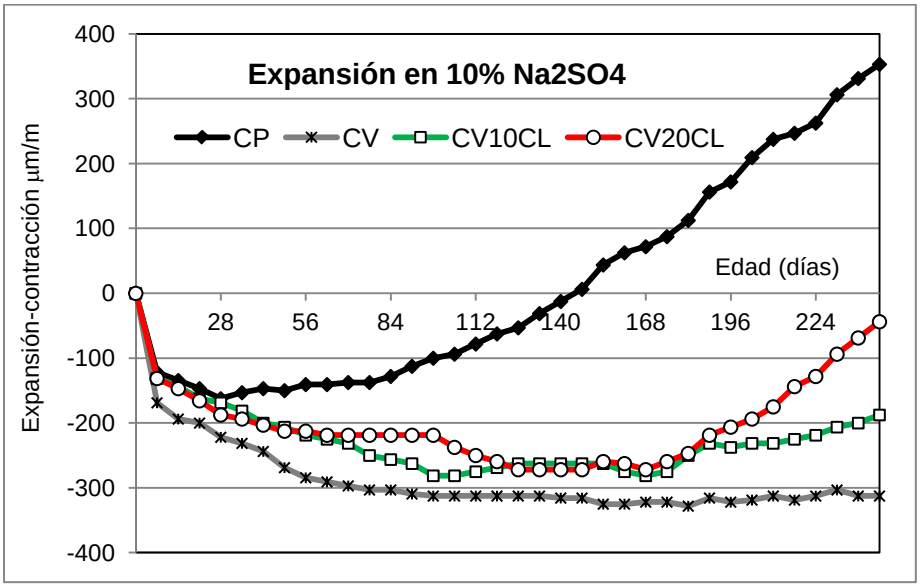
	CP	CV	CV10CL	CV10CL	60CV10CL
100 días	-	X	-	-	-
150 días	-	XXX	X	-	X
200 días	-	XXX	XX	X	XX

X Pequeña erosión en los bordes
XX Daños considerables
XXX Desintegración total

Fig. 5.46 Probeta 40x40x5 mm de pasta CV20CL en solución 10% de $MgSO_4$ antes del ataque y después de 150 días.

5.3.1b Expansión por sulfatos. Exposición de prismas 20x40x160 mm a una solución 10% Na_2SO_4. Las probetas se exponen a sulfato después de 100 días de curado en agua. El ensayo se realiza según se define en 4.3.4. El diseño de esta prueba con un reloj comparador fijo sobre la probeta (difiere de la norma ASTM C1012-04) permite un seguimiento continuado con menores dispersiones. Las mediciones se han realizado cada 7 días de exposición. Es conocido que la presencia de ion sulfato afecta a la composición mineralógica del hormigón endurecido.

Fig 5.47 Evolución de la expansión de microhormigones expuestas 10% Na_2SO_4



<u>Microhormigones CP</u>. Se produce una retracción hasta los 28 días seguida de una expansión continuada hasta la fecha estudiada (fig. 5.47). La expansión que sufre el CP puede ser debida a la mayor presencia de aluminatos cálcicos hidratados, susceptibles de reaccionar con los iones sulfato formando ettringita. Los resultados de resistencia a compresión,

5.3.1a, no manifiestan ninguna disminución de resistencia para este periodo.

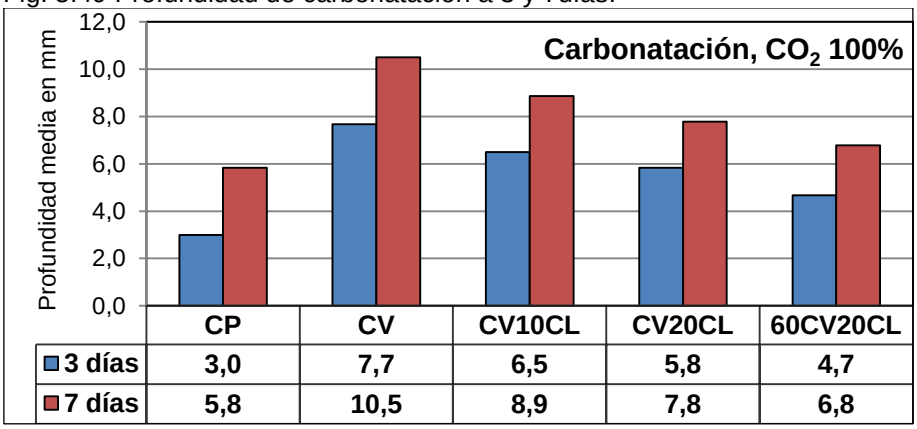
Microhormigones CV. Se produce una retracción continuada hasta aproximadamente los 100 días que se estabilizan. El bajo contenido en $Ca(OH)_2$ en esta dosificación frena la formación de ettringita que es el compuesto habitual causante de las expansiones. La retracción es un fenómeno habitual en reacciones de hidratación. Entre 90 y 360 días, estos conglomerantes siguen un proceso de hidratación aún activo como demuestran los resultados de resistencia a compresión, 5.3.1a.

Microhormigones CV con cal añadida. Se produce una retracción hasta los 168 días seguida de una expansión continuada. La retracción, hasta la fecha estudiada, sigue siendo superior a la expansión. La expansión más alta la se produce en CV20CL posiblemente por los contenidos de CL más elevados.

Fig.5.48 Medición de la expansión por sulfatos.

5.3.1c Carbonatación. Se carbonata a 3 y 7 días, después de 100 días de curado, a una presión de CO_2 del 100 %, en probetas 40x40x80 mm. La carbonatación se mide por contraste de color en solución de fenolftaleína. Los resultados se representan en fig. 5.49.

Fig. 5.49 Profundidad de carbonatación a 3 y 7días.



	CP	CV	CV10CL	CV20CL	60CV20CL
3 días	3,0	7,7	6,5	5,8	4,7
7 días	5,8	10,5	8,9	7,8	6,8

A los 7 días la profundidad de carbonatación es mayor que a 3 días, pero las diferencias entre los sistemas se mantienen (fig. 5.49). Según Papadakis (2000) y Mira et al., (2002) la profundidad de carbonatación disminuye a medida que los componentes de calcio aumentan, o disminuye la difusividad. El mejor comportamiento frente a la carbonatación lo tiene el CP y el peor CV. Hay que manifestar que la diferencia de resistencia fc de estos dos hormigones es importante, del orden de 17 MPa, y el contenido de material carbonatable en CP es superior. También la penetración de agua bajo presión 5.31d manifiesta importantes diferencias entre los dos sistemas. La adición de CL mejora el comportamiento frente a la carbonatación, siendo mejor la adición del 20%, CV20CL, que en el caso del 10%, CV10CL. Si comparamos los valores de CP y CV20CL se observa que las diferencias son pequeñas.

5.3.1d Penetración de agua bajo presión. Se aplica la norma EN 12390-8, 500 kPa durante 3 días, probetas ∅ 100 x 100 mm. La penetración de agua bajo presión es un indicador de durabilidad y expresa la facilidad de paso del agua a una determinada presión a través de la estructura de hormigón. La instrucción EHE-08 art 37.3.3 para ambiente IIIc y Qc fija un valor máximo de 20 mm, en todos los casos estudiados es inferior (fig. 5.50).

Fig. 5.50 Datos de penetración de agua bajo presión.

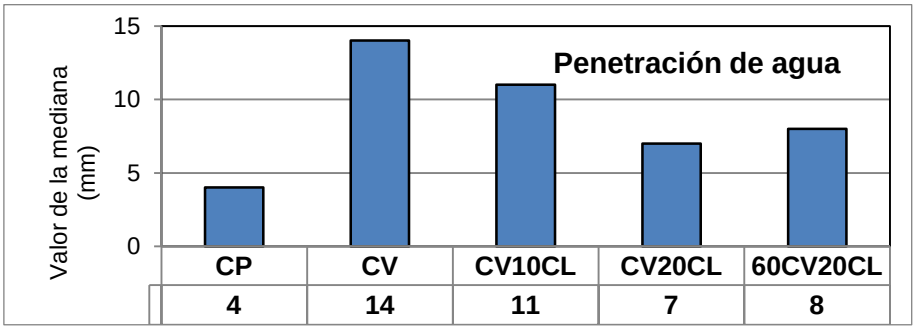
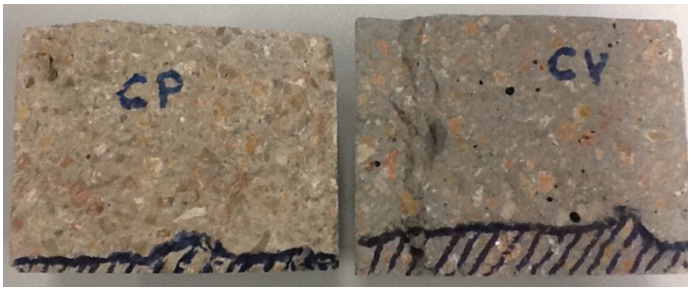


Fig. 5.51 Profundidad de penetración de agua de CP y CV. Probetas ∅ 100mm



El mejor comportamiento lo tiene el CP y el peor la CV (fig. 5.50). La adición de cal ha disminuido significativamente la penetración de agua, situándose en unos valores bastante aceptables en el caso del microhormigón CV20CL. El microhormigón 60CV20CL aumenta ligeramente la penetración de agua respecto a CV20CL debido a que contiene mayor volumen de pasta cementante.

5.3.1e Absorción de agua, ASTM: C 642. Se determina la absorción inicial de superficie 30 min y absorción final 72 h, en cilindros ∅ 100x 50 mm. Los resultados figuran en la tabla 5.26.

Tabla 5.26 Valores de absorción de agua a 30 min y 72h

	CEM	CV	CV10CL	CV20CL	60CV20CL
Abs 30 min	1,83	1,72	1,82	1,60	1,49
Abs 72h	5,20	6,30	6,28	6,18	6,03

Los valores de la tabla son el valor medio de tres determinaciones

A 30 min. La absorción inicial es baja y las diferencias entre los 5 hormigones son muy pequeñas, no se puede establecer ninguna conclusión.

A 72 horas. El CP tiene el valor más bajo con una diferencia apreciable del orden del 1%. Algunos autores manifiestan que la absorción de agua puede ser utilizada como un primer indicador para la comparación de hormigones diferentes, respecto a la resistencia a la carbonatación. (Younsi et al. 2011). En este caso, esta correlación no queda muy clara, sobre todo en los hormigones que contienen CV.

5.3.1f Conclusiones durabilidad del hormigón.

Ataque en solución 10% Na_2SO_4. Los conglomerantes que contienen CV tienen una ligera contracción mientras el CP sufre expansión. En inmersión continua no se aprecia disminución de resistencia a compresión ni daños aparentes. Sin embargo sufren una ligera pérdida de resistencia en ciclos humectación-secado

Ataque en solución 10% $MgSO_4$. En inmersión continua produce una gran disminución progresiva de resistencia y pérdida de masa superficial en todos los sistemas, siendo mayor en CV y menor en CP. Ordenados de más degradación de más a menos sería el siguiente CV, CV10CL; 60CV20CL y CV20CL= CP. Es evidente que la resistencia compresión y contenido de cal tiene que ver con la degradación y así se manifiesta. Excepto 60CV20CL que tiene más resistencia fc que CV20CL sin embargo tiene mayor degradación. Esto puede ser debido a que el aumento de conglomerante (CV:CL)m puede amentar el volumen de poros y facilitar el ataque de $MgSO_4$.

Carbonatación. El mejor comportamiento frente a la carbonatación lo tiene el CP y el peor CV. La adición de CL disminuye el espesor carbonatado, siendo menor con la adición del 20%, CV20CL, que en el caso del 10%, CV10CL. Si comparamos los valores de CP y CV20CL se observa que las diferencias son pequeñas (CP=5,8 mm y CV20CL=7,8 mm). Si incluimos resistencia (CP=CV20CL) en esta discusión, se observa la influencia del material carbonatable generalmente mayor en el CP.

Penetración de agua. La penetración de agua bajo presión es un indicador de durabilidad. Si se asocia este ensayo a poros permeables quedarían ordenados de esta manera CV, CV10CL; 60CV20CL y CV20CL CP (fig 5.48). El comportamiento ha sido similar a la carbonatación, fig 5.50. Si comparamos los valores de CP y CV20CL se observa que las diferencias no son muy grandes (CP=4 mm y CV20CL=7 mm). Sin embargo, 60CV20CL tiene mayor resistencia compresión y penetración de agua que CV20CL (CV20CL=7 mm y 60CV20CL= 8 mm), un exceso de pasta cementante ha aumentado la permeabilidad aunque las diferencias son pequeñas.

Absorción de agua. La menor absorción la tiene el CP el resto tiene valores similares. En línea con los ensayos anteriores (tabla 5.26).

Resumiendo. La mayor durabilidad de estos microhormigones altos en CV (contengan cal o no) corresponde a CV20CL. El aumento de pasta cementante en 60CV20CL, si bien ha aumentado la resistencia a compresión, no mejora la durabilidad de CV20CL. En las pruebas realizadas el CP ha tenido el mejor comportamiento, pero los resultados son muy cercanos a los obtenidos con CV20CL. Se puede afirmar que el microhormigón con las adiciones molidas, CV20CL, tiene un buen comportamiento frente a las pruebas realizadas.

5.3.2 Durabilidad de las armaduras.

Se programan cinco pruebas distintas para contrastar la resistencia de estos sistemas frente a la corrosión de las armaduras.

a) Migración de cloruro no estacionario
b) Difusión de cloruros en el hormigón
c) Cloruros libres
d) Resistividad del hormigón
e) Medida de la intensidad de corrosión y resistencia eléctrica.

Las cuatro primeras determinan las propiedades del hormigón frente a la acción de los cloruros y la última expresa mediciones directas de la corrosión.

5.3.2a Migración de cloruro no estacionario. Esta prueba da una información de la capacidad de resistencia a la penetración de cloruros en el hormigón. Se realizan dos pruebas distintas sobre discos ∅100x50 mm según Norma NT BUILD 492. La primera de ellas con tres probetas ∅100x50 mm de cada dosificación, expresando el valor medio de las tres probetas. Para la segunda prueba se emplean dos probetas de cada serie parcialmente carbonatadas (7 días 100 % CO_2).

Tabla 5 27 Datos del ensayo y cálculo del coeficiente de migración de cloruros según, Norma NT BUILD 492.

	t (h)	Xd (mm)	L (mm)	T (ºC)	V (volt)	$x10^{-12}m^2/s$
CP	24	20,2	50,4	20,5	26,8	**11,67**
CV	48	7,7	50,4	22,0	60,0	**0,96**
CV10CL	48	10,0	50,4	21,7	60,0	**1,25**
CV20CL	48	7,9	50,4	21,0	60,0	**0,99**
60CV20CL	48	8,0	50,4	22,4	60,0	**1,00**

t duración del ensayo; **Xd** profundidad media de penetración; **T** temperatura; **V** tensión aplicada

Fig. 5.52 Probeta de microhormigón CP. Se observa la profundidad alcanzada en 24 h a 26,8 voltios. Color claro presencia de cloruros.

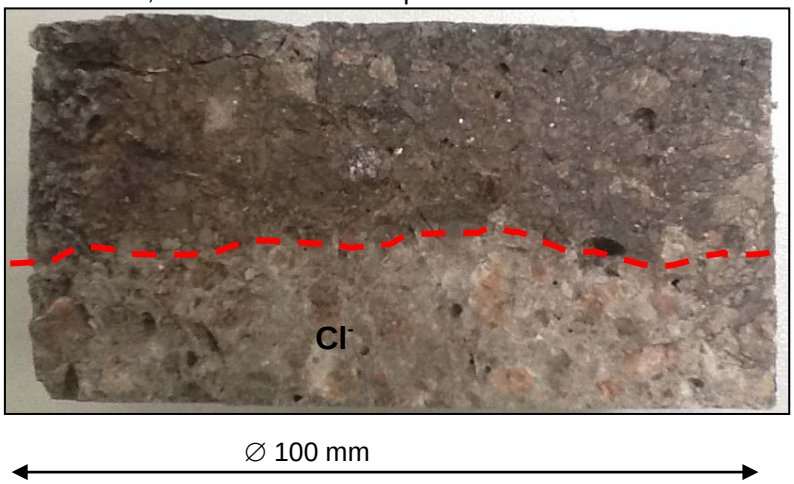


Tabla 5 28 Datos del ensayo y cálculo del coeficiente de migración de cloruros según, Norma NT BUILD 492, tras 7 d de carbonatación acelerada 100% CO_2.

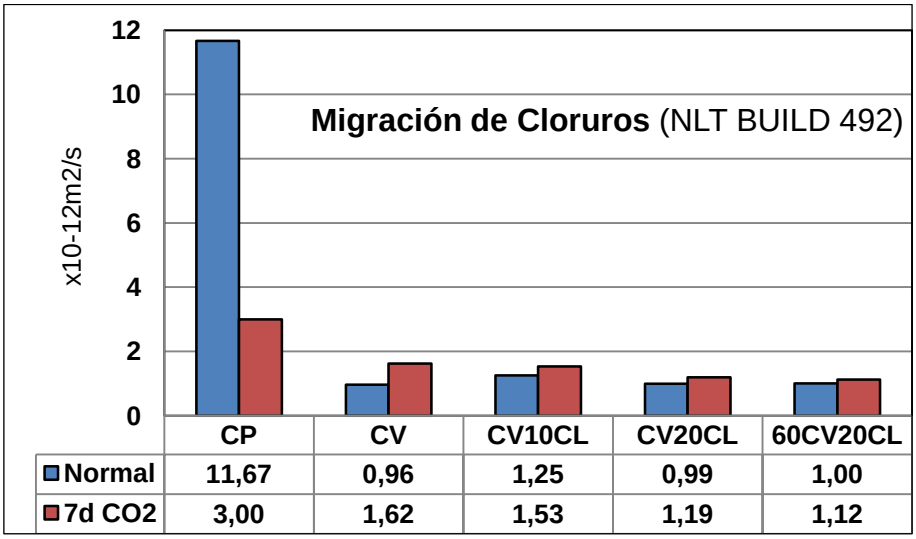
	t (h)	Xd (mm)	L (mm)	T (ºC)	V (volt)	$x10^{-12}m^2/s$
CP	24	6,9	50,4	22,4	35,0	**3,00**
CV	46	12,3	50,4	23,1	60,0	**1,62**
CV10CL	46	11,6	50,4	23,1	60,0	**1,53**
CV20CL	46	9,1	50,4	23,1	60,0	**1,19**
60CV20CL	46	12,3	50,4	23,1	60,0	**1,62**

t duración del ensayo; **Xd** profundidad media de penetración; **T** temperatura; **V** tensión aplicada

Tabla 5.29 Profundidad de carbonatación mm 7d CO_2. Datos de 5.3.1c

	CP	CV	CV10CL	CV20CL	60CV20CL
mm	6	11	9	8	7

Fig. 5.53. Resultados de migración de cloruros. Ensayo normal y tras carbonatación.



La migración de cloruros en CP es muy alta, 11,67x10^{-12} m^2/s, pero se aprecia una disminución muy grande después de 7 días de carbonatación acelerada (3,00x10^{-12} m^2/s) (fig. 5.53) presumiblemente por la disminución del tamaño de poro debido a la formación de calcita. Según Glasser et al., (2008), la calcita tiene mayor volumen molar en comparación con CH. También este autor manifiesta que la carbonatación generalmente favorecer la formación de una capa protectora en la superficie de hormigón.

En el resto de microhormigones que contienen CV la difusión de cloruros es relativamente baja, con una tendencia al aumento tras la carbonatación acelerada. Este fenómeno contrario a lo ocurrido en microhormigones de CP, puede ser debido a la carbonatación acelerada aplicada (100% CO_2). Según diferentes autores, la microestructura de las pastas carbonatadas utilizando CO_2 puro, es diferente a las carbonatadas al aire. Esta diferencia puede ser incluso mayor cuando se añaden adiciones minerales en el

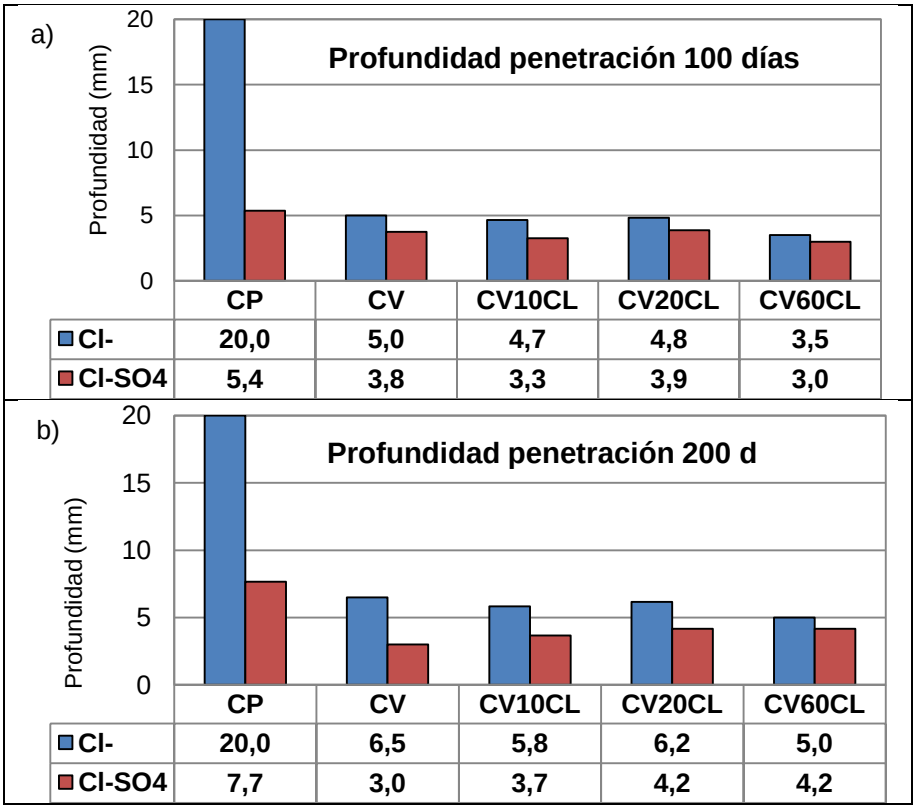
cemento, (Castellote et al., 2009; Morandeau et al., 2014). Según Castellote et al., (2009), la ettringita se puede encontrar en condiciones de CO_2 entre 0.03% y el 3% pero se descompone bajo carbonatación en concentraciones superiores al 10% de CO_2. En una investigación de Morandeau et al., (2014) sobre carbonatación (10% CO_2) de morteros y pastas, encuentra que cuando se utiliza CP se reduce considerablemente el volumen de poros capilares, mientras que, para el cemento con escoria, se formó una porosidad capilar más gruesa después de la carbonatación. Esta puede ser la justificación de la reducción considerable de la penetración de cloruros en CP y ligero aumento en los demás sistemas.

5.3.2b Difusión de cloruros en el hormigón. Es una técnica cualitativa que determina la presencia de cloruros por contraste de color al aplicar sobre la superficie nitrato de plata. Se aplica a probetas cúbicas de 40 mm que han estado en contacto con dos soluciones, “cloruro” y “cloruro-sulfato” y ciclos de inmersión-secado. El tratamiento aplicado es el mismo que a probetas cilíndricas con barra de acero, visto en el apartado 5.3.2e, es decir:

- Referencia (Rf), se mantienen en agua desde el día de fabricación.
- Ataque por cloruros (Cl), solución 35 g/l de NaCl. Se aplican ciclos de inmersión secado (después de 100 días curadas en agua).
- Ataque cloruro-sulfato (Cl-S) solución 35 g/l de NaCl +35 g/l de $MgSO_4$.

Difusión cloruro. A los 50 días de ensayo, la penetración de cloruros en CP afecta a toda la sección de la probeta (≥ 20 mm). En el resto de dosificaciones que contienen CV, la penetración es relativamente baja. Se realizaron otras comprobaciones a 100 y 200 días, (fig. 5.54). Excepto el CP, el resto tiene valores relativamente bajos no superando los 5 mm a 100 días de ensayo. La evolución hasta los 200 días es un aumento de alrededor de 1,5 mm para todas las dosificaciones. Suponiendo que esta evolución de penetración de cloruros es la misma en las probetas con barra de 12 mm embebida, (situada a 19 mm de la superficie) la armadura seguirá un largo periodo pasivada. Estos resultados son equivalentes a los obtenidos en el ensayo de migración de cloruro no estacionario (NT BUILD 492). Distintas investigaciones manifiestan que el aumento de los niveles de sustitución de CP por CV en el hormigón reduce claramente la penetración de cloruros en comparación con muestras de CP, (Bouzoubaa et al. 2001; Chalee et al. 2010). Esta reducción, se produce porque la reacción puzolánica reduce la permeabilidad del hormigón y aumenta la fijación de cloruros (Chalee et al. (2010).

Fig. 5.54 Profundidad de penetración cloruros (mm) en solución 35g/l NaCl y solución 35g/l NaCl + 35g/ $MgSO_4$. a) 100 días. b) 200 días.



Difusión cloruro-sulfato. En la fig, 5.54 se observa menor profundidad de penetración de cloruros en microhormigón CP, comparado con solución solo cloruro. También se reduce en el resto de dosificaciones que contienen CV. Entre 100 y 200 días el CP experimenta un aumento de unos 2 mm, mientras el resto de dosificaciones que contienen CV y/o CL permanecen estables. Esta reducción de la penetración de cloruros puede ser atribuida a la formación de $Mg(OH)_2$ que bloquea los poros del hormigón expuesto a estas soluciones (Dehwah et al. 2002).

5.3.2c Cloruros libres. Técnica RILEM TC 178-TMC (2001) definida en 4.3.11. Esta técnica permite cuantificar el número de cloruros libres presentes en la masa de hormigón. Sirve para confirmar los valores cualitativos de difusión de cloruros (apartado 5.3.2b) y hacer un análisis del contenido de cloruros en los primeros mm de la superficie y en el del interior de la probeta. Esta prueba se aplica en aquellas probetas que presentaban dudas.

Se ensayan probetas sometidas a la acción de cloruro o cloruro-sulfato a 200 días, del estudio anterior (apartado 5.3.2b, Fig. 5.54b). Las probetas seleccionadas fueron:

- CP Cl^-. Datos de la fig. 5.65 b manifiestan cloruros en toda la masa.
- CP Cl-SO_4. Datos de la fig. 5.54b profundidad de 7,7 mm
- CV Cl Datos de la fig. 5.54b profundidad de 3,0 mm

De cada probeta se toman 5g de muestra extraídos de la superficie (sup) y otros 5 del centro de la probeta (cen) y se disuelven en 50 g de agua destilada, siguiendo el proceso descrito en 4.3.11.

Tabla 5.30 datos relevantes y cálculo del contenido de cloruros libres en microhormigón.

	Masa filtrada	% Recupera	Veq mL	NCl_{libres} (1)	g/kg (2)	% en masa (3)
CP cl sup	47,84	0,957	10,0	5,87E-04	4,171	**0,42**
CP cl cent	44,00	0,880	7,5	5,21E-04	3,698	**0,37**
CP Cl-SO_4 sup	44,50	0,890	12,0	8,15E-04	5,784	**0,58**
CP Cl-SO_4cent	46,13	0,923	0,5	3,16E-05	0,224	**0,02**
CV cl sup	44,63	0,893	7,5	5,06E-04	3,594	**0,36**
CV cl cent	45,32	0,906	0,75	4,91E-05	0,349	**0,03**

(1) nº de moles de cloruros libres. Calculo según Gandía-Romero et al. (2016).

(2) Cloruros libres g/kg: NCl_{libres} x masa atómica (35,5 g/mol). x 1000 g / 5g

(3) Contenido del ion cloruro % de masa de microhormigón.

La normativa actual (art 31.1 EHE-08) manifiesta que el ión cloruro total aportado por los componentes no debe exceder de los siguientes límites:

- Hormigón pretensado: 0,2% del peso del cemento
- Hormigón armado 0,4% del peso del cemento.

Aplicando esos límites al microhormigón estudiado (w/b=0,5, CP 360 kg/m^3 y de una densidad de 2.360 kg/m^3) da los siguientes valores:

- 0,2% del peso del cemento. 0,72 kg/m^3 → **0,031** % en masa
- 0,4% del peso del cemento. 1,44 kg/m^3 → **0,061** % en masa

CP Cl^-. La penetración de cloruro se ha extendido a toda la masa del hormigón. Los resultados del contenido de cloruros libres confirman los resultados vistos en el apartado 5.3.2b (fig. 5.54). La muestra tomada de la superficie (CP cl sup) tiene un contenido de cloruros libres de 0,42 % en masa y la tomada en el centro en la superficie (CP cl cen) 0,37 %, siendo estos valores del orden de 10 veces superiores a los normalmente admisibles (art 31.1 EHE). Los datos de la prueba de la superficie son sólo algo superiores a los de la parte central de la probeta, lo que prueba la facilidad que ofrece este conglomerante (CP) a la penetración de cloruro. También la prueba del apartado 5.3.2a (tabla 5.27) daba valores muy altos de migración de cloruros (11,67 x 10^{-12} m^2/s,). Las condiciones aplicadas a este hormigón son muy agresivas pero en un ambiente de cloruros la vida útil de una estructura de hormigón armado, fabricada con este tipo de conglomerante y w/b=0,5, sería relativamente reducida. Según diversos autores la resistencia a la penetración de ión cloruro se puede mejorar bajando w/c o sustituyendo CP por CV, (Zuquan et al., 2007; Chalee et al., (2010).

CP Cl-SO_4. Evidentemente en los primeros mm la concentración de cloruros es alta (0,58 %) pero sorprendentemente en el interior es muy baja (0,02%). En principio la fijación de cloruros en soluciones en que están presentes los iones SO_4^{2-} y Cl^-, sería menor ya que el C_3A reacciona de forma concomitante con ambos y el resultado es menor proporción de sal de Friedel y ettringita, (Dehwah et al., 2002, Donatello et al., 2013b). Estas afirmaciones están en contra de lo ocurrido en este caso. Para varios autores se fijan más cloruros cuando el catión asociado al cloruro es Mg^{2+} o Ca^{2+} comparado con Na^+, (Poursaee y Hansson, 2010; De Weerdt et al., 2011). Por otra parte Poursaee y Hansson, (2010), observan falta de corrosión activa de las barras en soluciones de $MgCl_2$. Esto se atribuye a la precipitación de brucita ($Mg(OH)_2$) en los poros de las capas superficiales del mortero, de tal modo, que limitan la penetración de cloruros. En este caso se ha utilizado una solución 35 g/l de NaCl +35 g/l de $MgSO_4$. De los iones derivados de estos compuestos se han podido formar, entre otros, brucita y ettringita que para el periodo estudiado limitan la penetración de cloruros.

CV Cl. Es sabido que la alta sustitución de CP por CV reduce la penetración ión cloruro (Zuquan et al., 2007; Chalee et al., (2010). La pruebas 5.3.2a (0,96 x 10^{-12} m^2/s,) y 5.65d (3 mm) daban valores muy bajos de penetración de cloruros. El valor de cloruros en el interior de la probeta es 0,03 % que no manifiesta la presencia de cloruros externos.

5.3.2d Resistividad del hormigón. Se hace un estudio para analizar el comportamiento de la resistividad cuando hay cloruros en la composición de los microhormigones. Se preparan una serie de dosificaciones, a pequeña escala, para comprobar la variabilidad de la resistividad en presencia de cloruros. Se preparan seis dosificaciones tres sin cloruros (CP, CV, y CV20CL) y otras tres que contienen además 2,5% de NaCl respecto del conglomerante (CP+Cl, CV+Cl, y CV20CL+Cl) según tabla 5.31.

Tabla 5.31 Dosificación de microhormigones w/b= 0,5 (kg/m^3)

	CP	Agua	CV	(CV20CL)m		NaCl
				CV	CL	
CEM	**360**	**180**	**-**	**-**	**-**	
CEM+Cl	**360**	**180**	**-**			**9**
CV	**180**	**180**	**180**	**-**	**-**	
CV+Cl	**180**	**180**	**180**			**9**
CV20CL	**180**	**180**	**-**	**180**	**36**	
CV20CL+Cl	**180**	**180**	**-**	**180**	**36**	**9**

Fig. 5.55. Resistividad de probetas de microhormigón con la adición de 2,5% de NaCl sobre el peso del conglomerante.

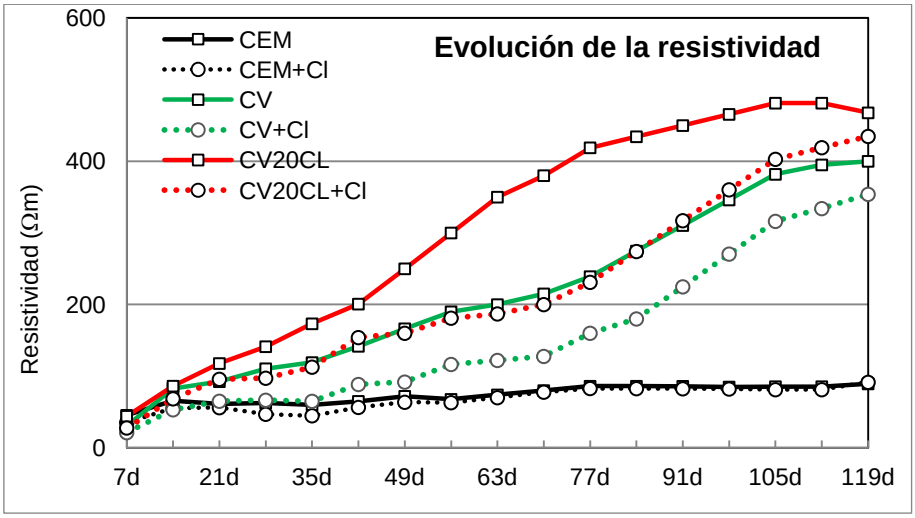
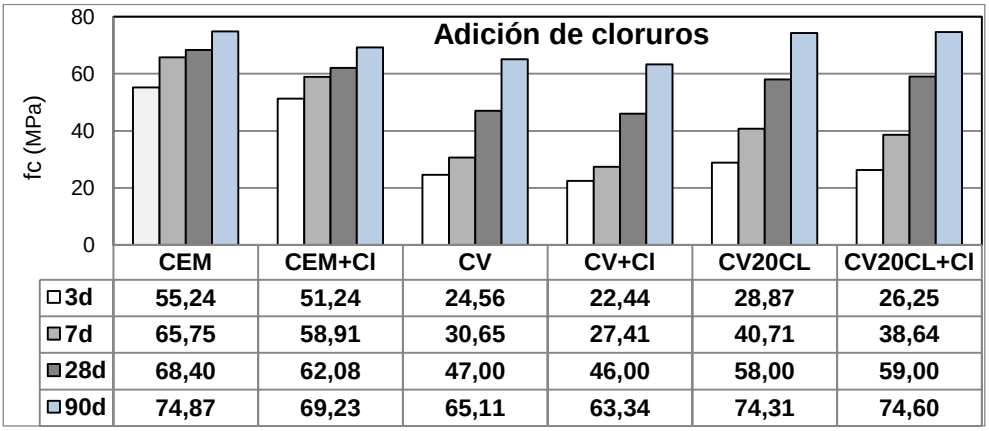


Fig. 5.56. Resistencia a compresión de probetas con y sin adición de NaCl.



	CEM	CEM+Cl	CV	CV+Cl	CV20CL	CV20CL+Cl
3d	55,24	51,24	24,56	22,44	28,87	26,25
7d	65,75	58,91	30,65	27,41	40,71	38,64
28d	68,40	62,08	47,00	46,00	58,00	59,00
90d	74,87	69,23	65,11	63,34	74,31	74,60

Las diferencias de resistividad de todos los sistemas a 7 días son pequeñas (fig. 5.55). Se observa un aumento de la resistividad en sistemas CV y CV20CL coincidiendo con la reacción puzolánica. La adición de NaCl ha supuesto menor resistividad que cuando no lleva, excepto en CP. Los resultados obtenidos en este estudio no manifiestan que los cloruros en la composición del hormigón aumenten la resistividad.

La resistencia a compresión ha tenido una evolución semejante a la estudiada anteriormente. Los cloruros, como dicen muchos autores, tienen poco efecto sobre las propiedades mecánicas del hormigón. Lo mismo se puede decir en hormigones CP:CV cuando CP/CV=1, incorporen cal hidratada o no. (Fig. 5.56).

5.3.2e Medida de la intensidad de corrosión y resistencia eléctrica.

La corrosión de las barras de acero en el hormigón se produce por reacción electroquímica. Un valor alto de la resistividad del recubrimiento de hormigón puede inhibir o ralentizar esta reacción. A igualdad de espesor de recubrimiento un conglomerante con alta resistividad aumentará la vida útil de las armaduras de acero embebidas en el hormigón.

Se realiza un seguimiento de la corrosión de las armaduras en sistemas CP, CP:CV y CP:CV:CL. Este seguimiento se realiza fundamentalmente por dos técnicas (descritas en 4.3.8 y 4.3.9):

- Medida de la Intensidad de corrosión. Resistencia a la polarización (R_P).
- Conductimetría. Medida de la resistencia eléctrica.

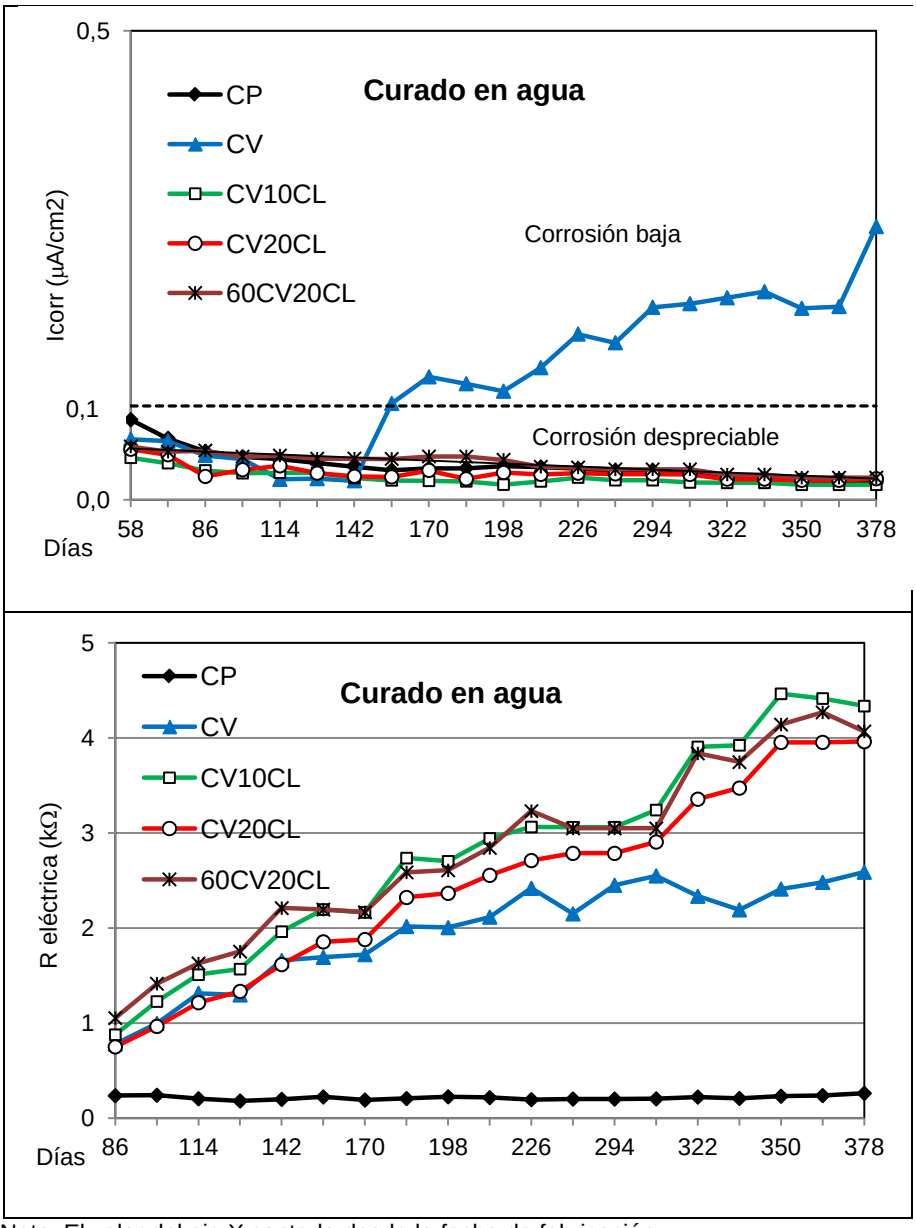
Fig. 5.57 Probetas ∅50x100d12 para el seguimiento de la corrosión

Las probetas se someten a dos soluciones cloruros y cloruros-sulfatos y ciclos de humectación-secado, (detalles 4.2.2)

- Referencia (Rf), se mantienen en agua desde el día de fabricación.
- Ataque por cloruros (Cl), solución 35 g/l de NaCl. Se aplican ciclos de inmersión secado (después de 100 días curadas en agua).
- Ataque cloruro-sulfato (Cl-S) solución 35 g/l de NaCl +35 g/l de $MgSO_4$. También se aplican ciclos de inmersión secado (después de 100 días).

5.3.2e Probetas curadas en agua. Seguimiento de la evolución de corrosión y de la resistencia eléctrica (Fig. 5.58).

Fig. 5.58 Medida de I_{corr} y resistencia eléctrica. (Valor medio de tres probetas).



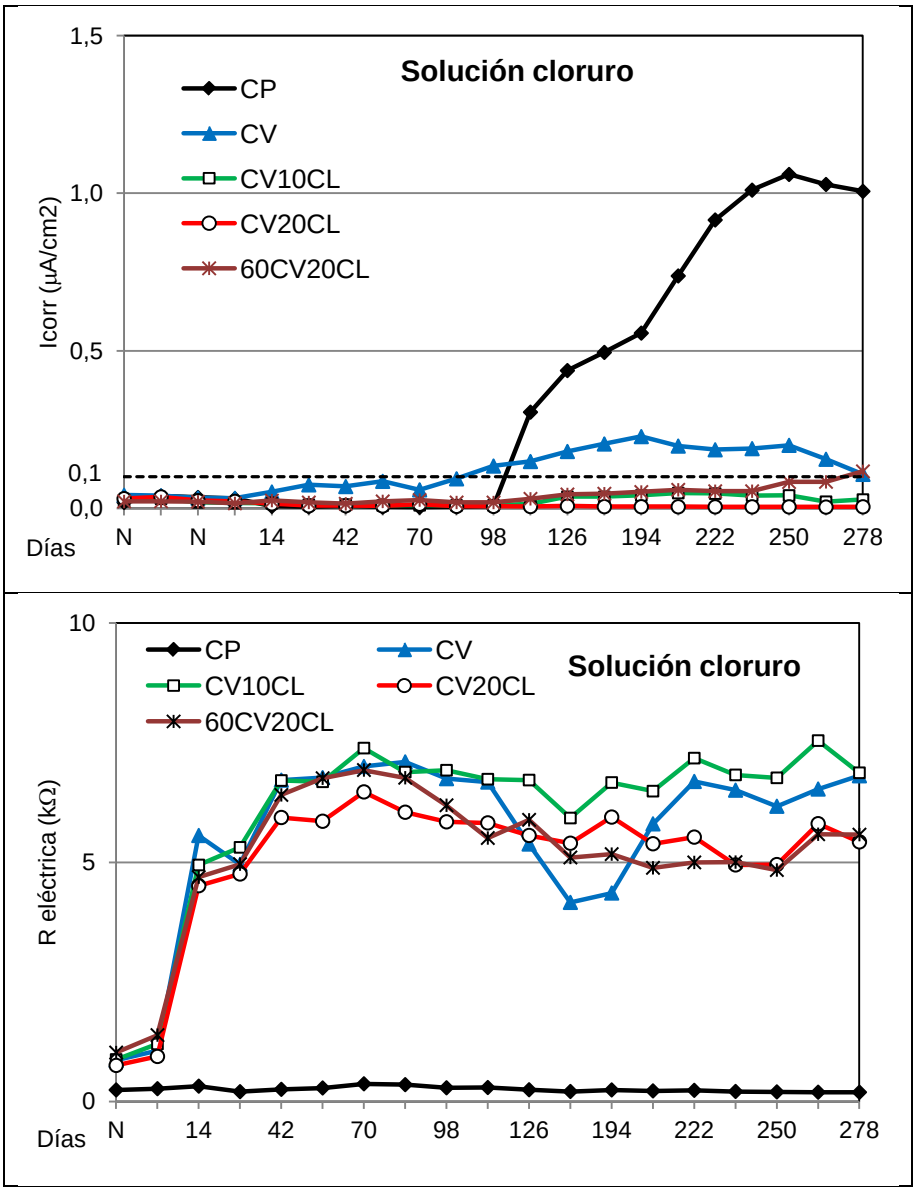
Nota: El valor del eje X contado desde la fecha de fabricación.

Valor $I_{corr.}$. Si exceptuamos CV, el resto no manifiesta ningún signo significativo de corrosión, los valores de la I_{corr} son bajos (< 0,1 $\mu A/cm^2$) y poco variables. El microhormigón CV tiene un comportamiento similar hasta los 142 días. A partir de aquí, se produce un aumento progresivo de los valores de la intensidad de corrosión (I_{corr}) de CV situándose en 0,29 $\mu A/cm^2$ en la última medición (corrosión baja). Este aumento puede ser debido a la reducción $Ca(OH)_2$ por reacción puzolánica, dando valores de pH cada vez más bajos, reduciendo la protección alcalina de las armaduras y provocando un aumento de la velocidad de corrosión. Según Hanehara et al. (2001), para volúmenes muy altos de sustitución de CP por CV, el $Ca(OH)_2$ puede ser insuficiente y provocar autoneutralización. Por otra parte, Halamickova et al., (1995) y Donatello et al. (2013b) manifiestan que la reacción puzolánica provoca un refinamiento en la estructura de poro, dificultando así la penetración y el movimiento de iones potencialmente agresivos tales como H^+, Cl^- y SO_4^{2}.

Resistencia eléctrica (Re). En el periodo estudiado el valor de la resistencia eléctrica del CP es relativamente bajo, en el entorno de los 0,2 kΩ. Mientras que los compuestos que contienen adiciones molidas (CV10CL, CV20CL y CV20CL) tienen una Re muy elevada, variando de alrededor 1,0 kΩ a 100 días hasta valores cercanos a 4,0 kΩ a 378 días, siendo algo inferior en el sistema CV (fig. 2.58). Una resistencia eléctrica alta dificulta la penetración de sustancias, líquidas o gaseosas, (Andrade et al., 2013). Por otra parte, Sun et al., (2004), determinaron que con ciertas adiciones minerales se llega a mejorar la Re hasta 3,7 veces la de un hormigón de referencia sin adiciones.

5.3.2e Solución cloruro. Seguimiento de la evolución de corrosión y resistencia eléctrica. Después de 100 días curado en agua (Fig. 5.59)

Fig. 5.59 Medida de I_{corr} y resistencia eléctrica Re. (Valor medio de tres probetas).



Nota: El valor del eje X días en solución de cloruro. N valores antes del ataque.

Valor I_{corr}. En el microhormigón CP a 50 días, los cloruros están presentes en toda la masa (mediciones 5.3.2b fig.5.54). Pero no es hasta los 100 días cuando aparecen los primeros signos de corrosión, situándose a partir de los 230 días en valores de la I_{corr} superiores 1 $\mu A/cm^2$ (corrosión alta, tabla 2.12). El microhormigón CV tiene un comportamiento similar al curado en agua, con valores I_{corr} superiores a 0,1 $\mu A/cm^2$ después de 100 días en solución cloruro. Por lo tanto el aumento del I_{corr} de CV no parece tener el origen en los cloruros externos (discutido anteriormente). El microhormigón 60CV20CL también manifiesta una tendencia ascendente, superando en las últimas mediciones la I_{corr} 0,1 $\mu A/cm^2$. Sin embargo, los sistemas CV10CL y CV20CL se mantienen en una situación de velocidad de corrosión despreciable (< 0,1 $\mu A/cm^2$).

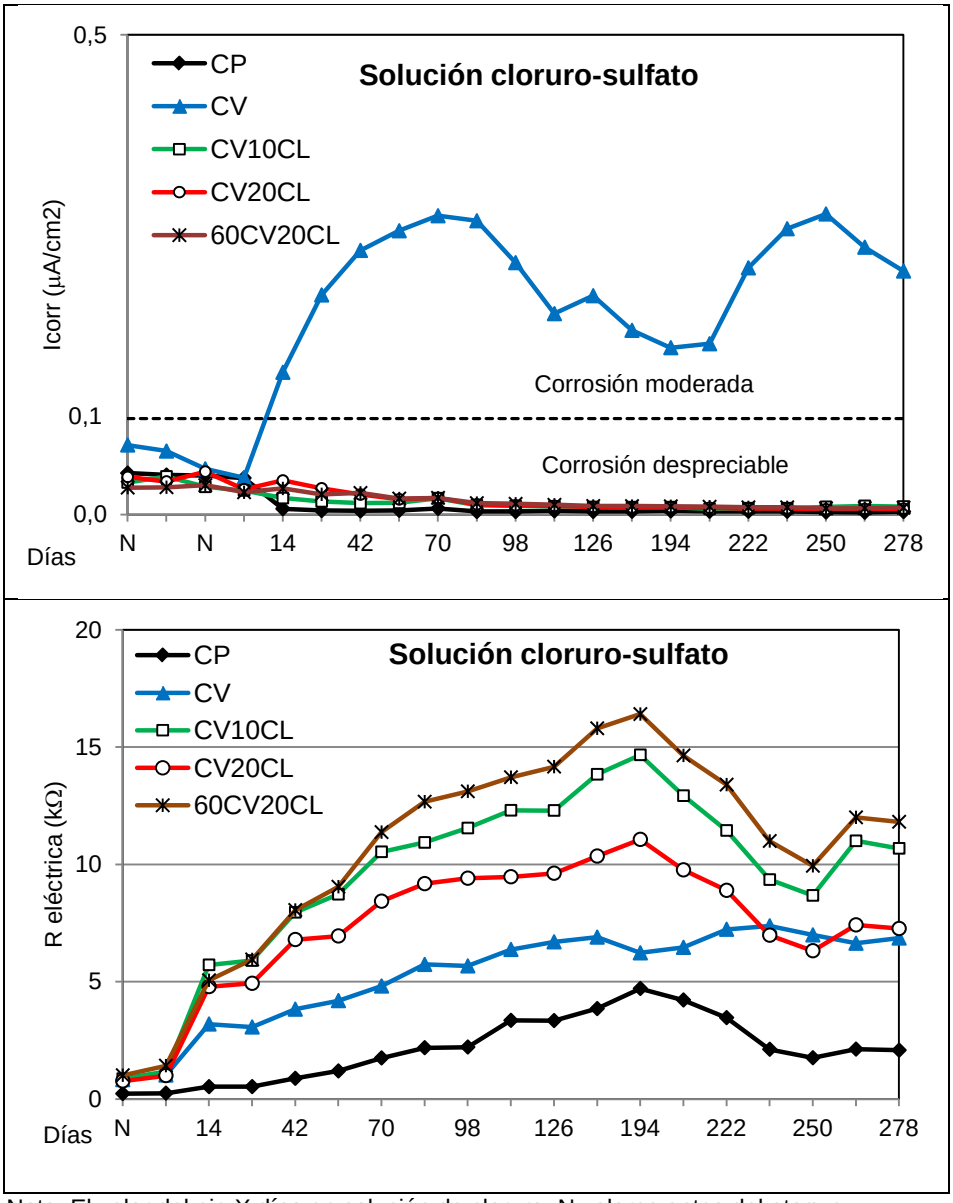
Tabla 2.12 Valoración de la corrosión en función de la I_{corr} $\mu A/cm^2$

< 0,1	0,1 a 0,5	0,5 a 1	> 1
Despreciable	Bajo	Moderado	Alto

Resistencia eléctrica (Re). Los sistemas con CV, lleven cal o no, a los 14 días en solución cloruro experimentan un gran aumento de la Re, manteniéndose en un nivel estable por encima de los 5 kΩ. Las mediciones, penetración de cloruro, (apartado 5.3b fig. 5.54) no sobrepasan los 5 mm, esto está de acuerdo con su resistencia eléctrica elevada. Este hecho puede deberse a la formación en los poros de compuestos que incluyen cloruros, como la sal de Friedel, que tienden a densificar la estructura y, por lo tanto, a aumentar Re. En microhormigones CP el valor de Re es bajo, la solución cloruro no la modifica prácticamente, teniendo alta permeabilidad al ion cloruro.

5.3.2e Solución cloruro-sulfato. Seguimiento de la evolución de la corrosión y de la resistencia eléctrica, después de 100 días curado en agua.

Fig. 5.60 Medida de I_{corr} y resistencia eléctrica. (Valor medio de tres probetas).



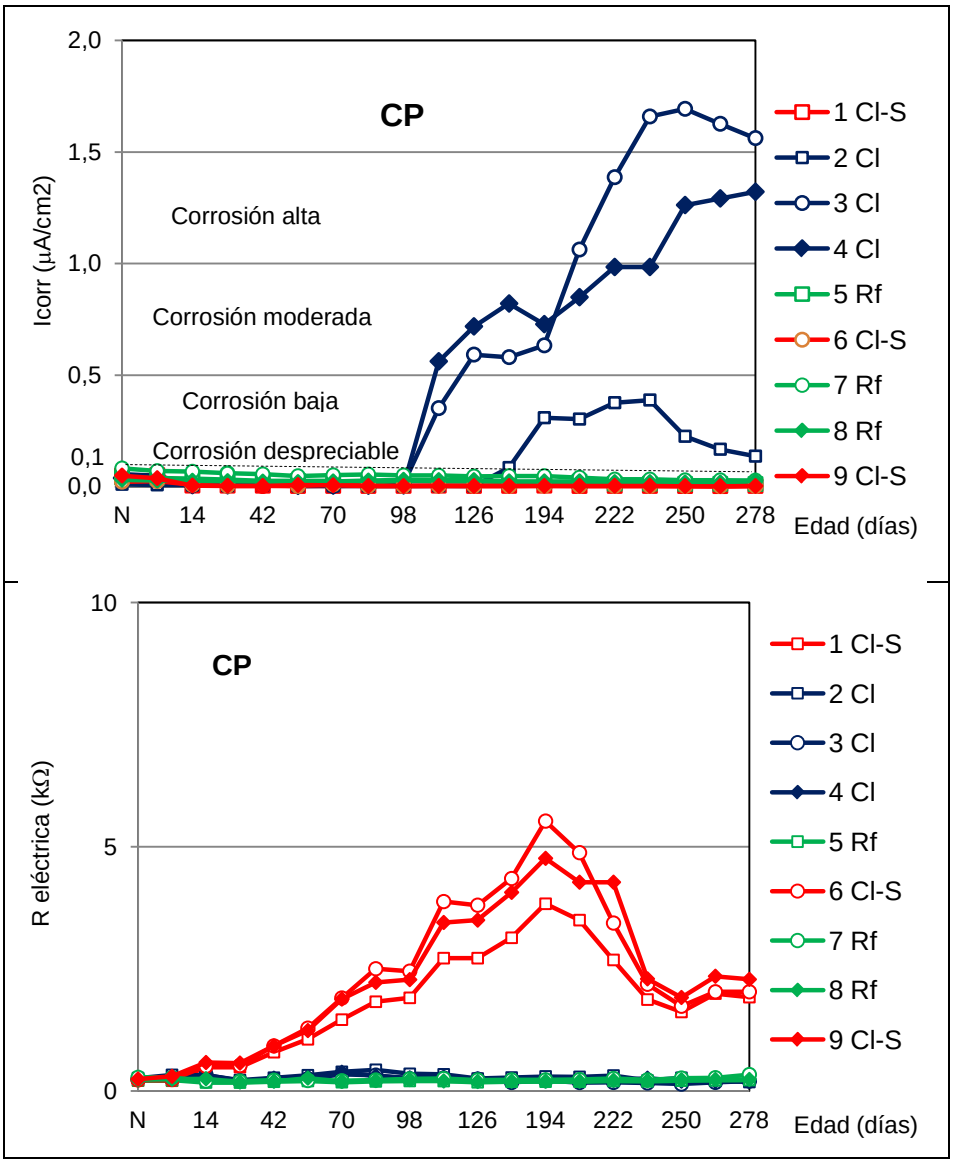
Nota: El valor del eje X días en solución de cloruro. N valores antes del ataque.

Valor I_{corr}. En esta solución, si exceptuamos CV, desciende el I_{corr} de manera considerable con el avance de la exposición. Los microhormigones de CV manifiestan un valor de I_{corr} elevado, situándose en la zona de corrosión moderada. La penetración de cloruro en CV no han llegado a las armaduras, apartado 5.3.2b (fig.5.54). Este aumento de la I_{corr} se produce en las tres situaciones estudiadas (agua, cloruro y cloruro-sulfato) lo que parece tener el origen interno. La cantidad de portlandita presente en en las pastas CV es muy baja (análisis TG, Tabla 5.35). La reacción puzolánica reduce la alcalinidad, posiblemente el pH sea insuficiente para proteger la armadura de la corrosión (autoneutralización).

Resistencia eléctrica (Re). En todos los sistemas se produce un gran aumento de la resistencia eléctrica. Este aumento supone mayor resistencia a penetración de iones agresivos tanto Cl^- como SO_4^{2-}. Los microhormigones CP, sometidas a esta solución, muestran un aumento progresivo de resistencia eléctrica del orden de 100 veces (0,2 kΩ a 20 kΩ), este es el motivo del valor tan bajo de I_{corr}. El resto de sistemas que contienen CV lleven cal o no también se produce un gran aumento del Re. Este aumento de la resistencia eléctrica en todos los sistemas se puede atribuir a la densificación de la matriz fundamentalmente por formación de $Mg(OH)_2$ pero también puede colaborar la sal de Friedel y ettringita. En un estudio de Dehwah et al., (2002) observaron que el $MgSO_4$ la disminuyó la I_{corr} que lo atribuyeron a la formación de $Mg(OH)_2$ que bloquea los poros del hormigón. En este caso el $MgSO_4$ provoca un gran aumento de Re, disminuyendo el valor del I_{corr}.

5.3.2a Sistema CP. Valores individuales de evolución de la corrosión.

Fig. 5.61 Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica (kΩ).



Nota: El valor del eje X días en solución de cloruro. N valores antes del ataque.

Tabla 5.32 Valores medios de R_P de las últimas dos determinaciones en kΩ.

CP	Referencia	Cloruro	Cloruro-sulfato
R_P en kΩ.	60,8	0,8	434,5

I_{corr} =26 x 1000/(R_p x S); siendo R_P resistencia a la polarización y S= 22,62 cm^2 de barra de acero.

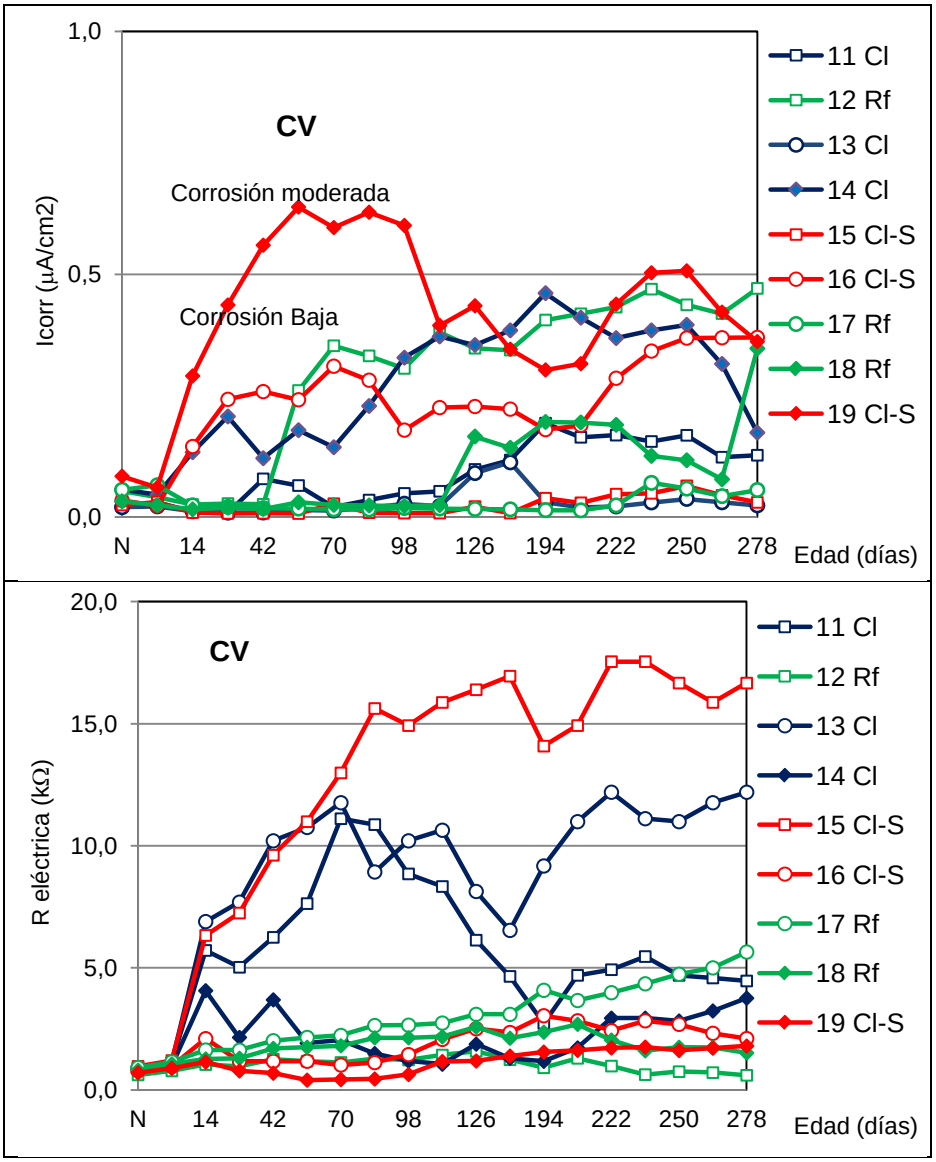
Valores de R_P Las últimas determinaciones muestran un valor muy bajo cuando las probetas han estado en contacto con la solución cloruro. Por el contrario, los valores R_P en solución cloruro-sulfato son del orden de setenta veces superiores a los de referencia (un valor de R_P bajo indica corrosión).

Cloruros. Aumenta de la intensidad de corrosión en probetas Cl después de 100 días en solución 35 g/l de NaCl. Según las mediciones de migración de cloruros, apartado 5.3.2a tabla 5.27, el CP tiene el valor más alto de todos los sistemas estudiados (11,67 $x10^{-12}m^2/s$). También la prueba de difusión de cloruros, apartado 5.3.2b fig. 5.54, estima que a los 56 días los cloruros estaban en el entorno de la armadura. Los cloruros no han supuesto una modificación significativa de la resistencia eléctrica del CP.

Cloruros-sulfatos. Las muestras sometidas a solución cloruro-sulfato (CL-S) muestran un aumento progresivo de la resistencia eléctrica, del orden de 100 veces (0,2 kΩ a 20 kΩ) y disminuye I_{corr}, (fig 5.61). La prueba de difusión de cloruros, apartado 5.3.2b fig. 5.54, a 200 días, es de 7,7 mm, lejos de los 19 mm que se encuentra la armadura. Esto puede ser debido a que la formación de $Mg(OH)_2$ y otros compuestos de cloruros y sulfatos bloquea los poros del hormigón.

5.3.2a Sistema CV. Valores individuales de evolución de la corrosión.

Fig. 5.62 Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica (kΩ).



Nota: El valor del eje X días en solución de cloruro. N valores antes del ataque.

Tabla 5.33 Valores medios de R_P de las últimas dos determinaciones en kΩ.

	Referencia	Cloruro	Cloruro-sulfato
CV	12,8	14,5	9,5

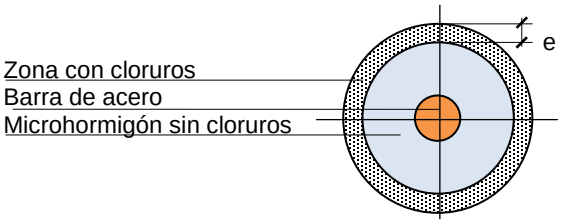
I_{corr} =26 x 1000/(R_p x S); siendo S= 22,62 cm^2

Los valores medios de R_P de las últimas determinaciones, son relativamente bajos, lo cual puede manifestar una vida útil de la armadura reducida.

La I_{corr} tiene un comportamiento disperso en las muestras con CV sin cal. Puede influir no solamente el efecto de los cloruros, sino también el bajo pH alrededor de la armadura. Este puede ser el motivo por el que las probetas de referencia también manifiestan valores relativamente bajos de R_P. Según la profundidad de penetración de cloruros, apartado 5.3.2b fig 5.54, los cloruros no han llegado a la armadura situada a 19 mm. Además, el análisis termogravimétrico entre 520-600ºC (Tabla 5.35 y fig 5.67) muestra valores muy bajos para CV, indicación de bajo contenido en $Ca(OH)_2$ y que con el tiempo puede llegar a la autoneutralización. En este caso se produciría una corrosión generalizada por bajo pH y no corrosión por picadura en caso de cloruros.

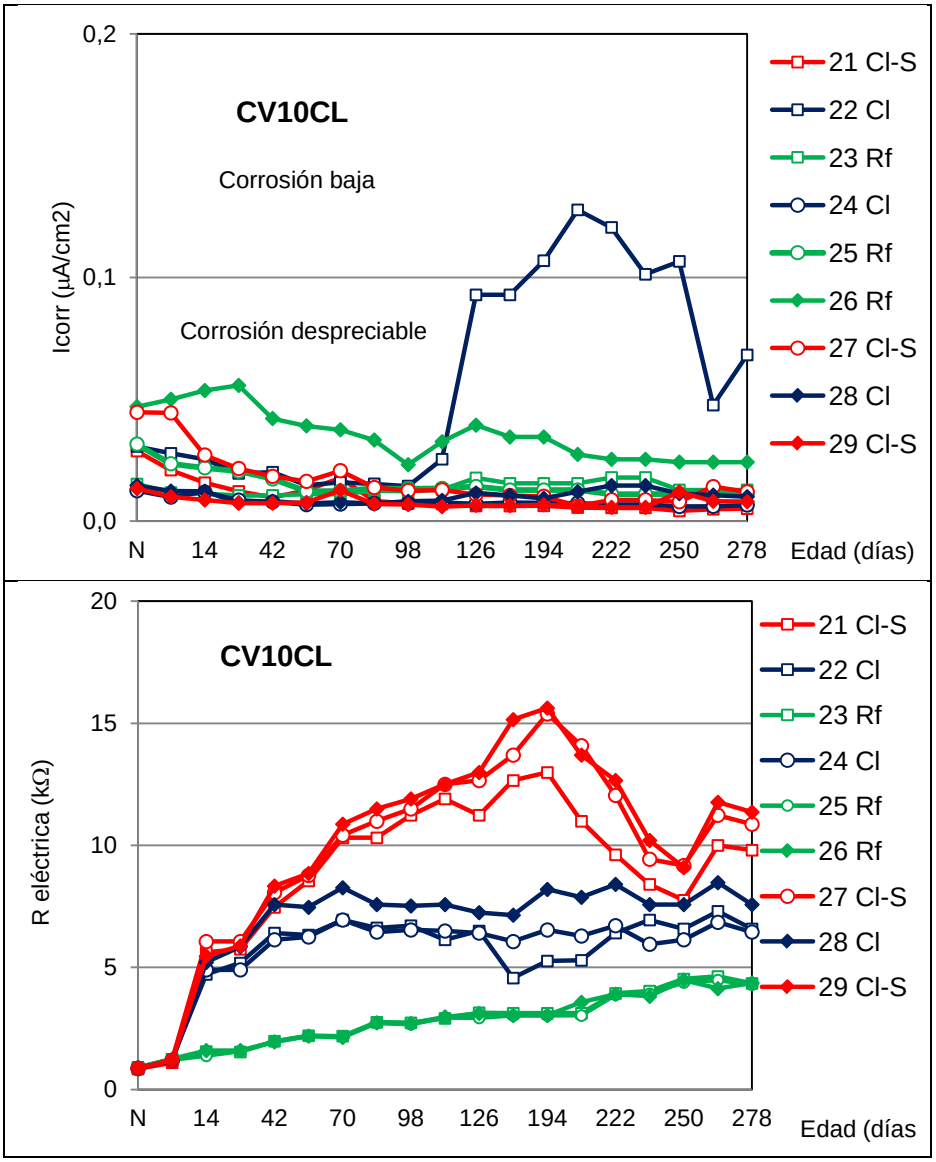
La resistencia eléctrica también es dispersa pero en general, excepto tres probetas, (11 Cl, 13 Cl y 15 Cl-S), no manifiestan desviaciones respecto de la referencia.

Fig 5.63 Esquema de la sección de una probeta que muestra la profundidad de cloruros. Los valores de este espesor figuran en 5.3.2b (fig 5.54).



5.3.2a Sistema con cal CV10CL. Valores individuales de evolución de la corrosión.

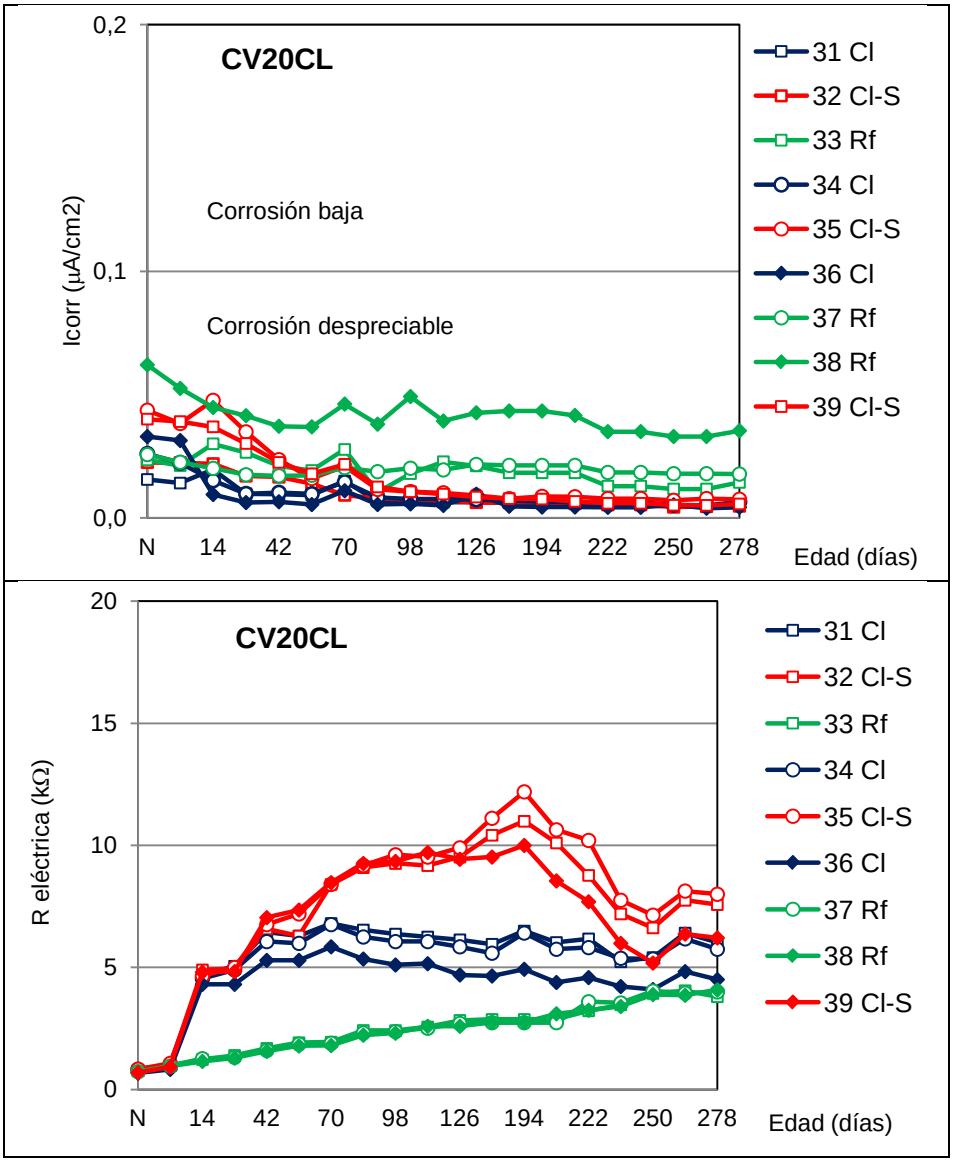
Fig. 5.64 Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica (kΩ).



Nota: El valor del eje X días en solución de cloruro. N valores antes del ataque.

5.3.2a$_{14}$ Sistema con cal CV20CL. Valores individuales de evolución de la corrosión.

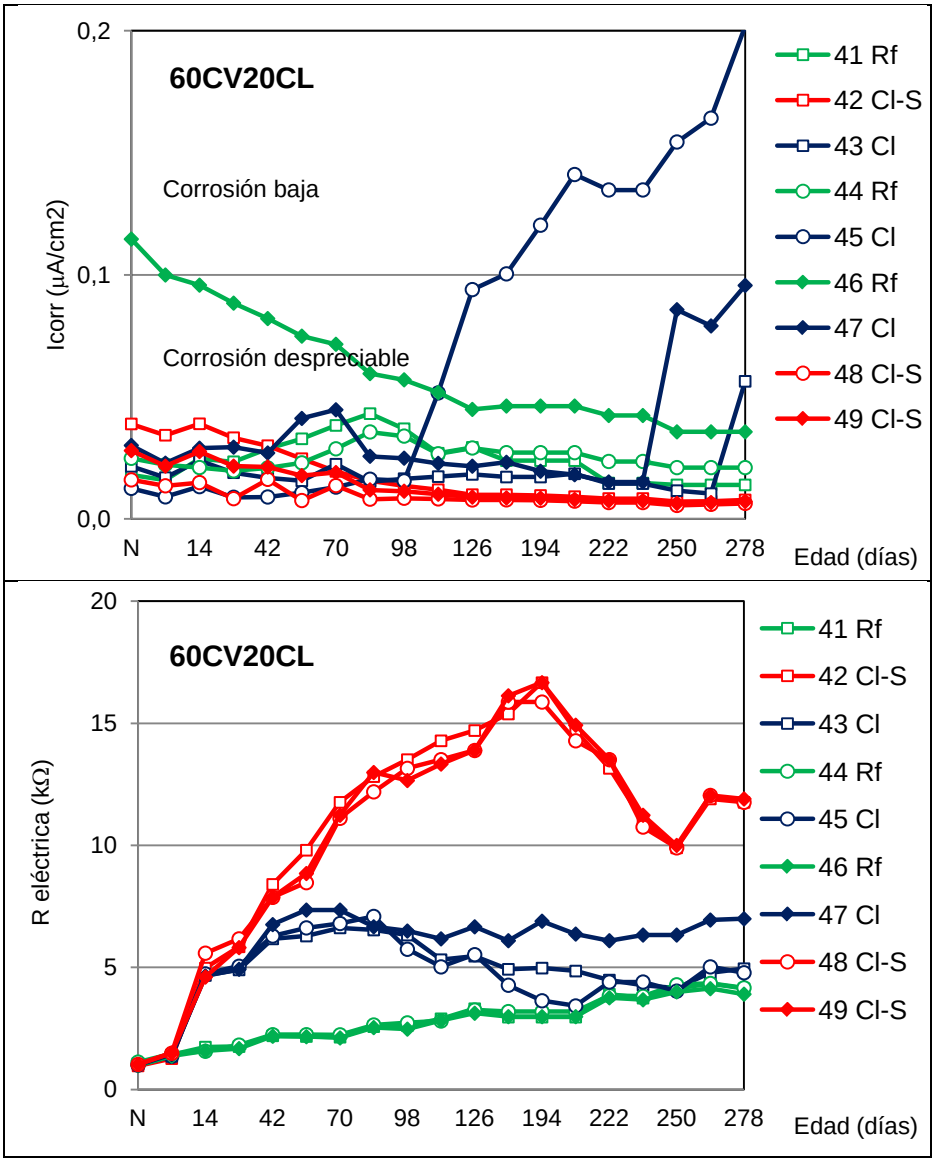
Fig. 5.65 Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica (kΩ).



Nota: El valor del eje X días en solución de cloruro. N valores antes del ataque.

5.3.2a$_{15}$ Sistema con cal 60CV20CL. Valores individuales de evolución de la corrosión.

Fig. 5.66 Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica ($k\Omega$).



Nota: El valor del eje X días en solución de cloruro. N valores antes del ataque.

Tabla 5.34 Valores medios de R_P de las últimas dos determinaciones en kΩ

	Referencia	Cloruro	Cloruro-sulfato
CV10CL	77,3	112.3	154,3
CV20CL	62.5	229,0	205,3
60CV20CL	56,1	16,3	168.5

I_{corr} =26 x 1000/(R_p x S); siendo S= la superficie de la armadura, 22,62 cm^2

I_{corr} cloruros. Los sistemas CV10CL y CV20CL tienen un valor I_{corr} se sitúa en la zona de corrosión depreciable. Los valores de R_P, son superiores a la referencia. Esto indica que CL puede reducir la velocidad de penetración de cloruros. En el caso 60CV20CL los valores R_P son muy bajos y a partir de 250 días se está iniciando la corrosión. Los valores más estables corresponden al conglomerante CV20CL.

I_{corr} cloruros-sulfatos. Se produce un gran aumento de R_P, del orden de tres veces. En este caso se puede formar, además de brucita, sal de Friedel y ettringita rellenando la estructura porosa. En general, la solución cloruro-sulfato, para las edades estudiadas, proporciona valores de I_{corr} muy bajos.

Resistencia eléctrica (Re) cloruro. En estos conglomerantes se produce un gran aumento de Re en las primeras semanas de ataque, tendiendo la estabilización a valores superiores a 5 kΩ. Este aumento supone un gran freno a la penetración de cloruro, como se manifiesta en el apartado 5.3.2b (fig. 5.54) con valores pequeños de penetración, cercanos a los 6 mm.

Resistencia eléctrica (Re) cloruros-sulfato. En esta solución se produce un gran aumento superando los 10 kΩ en las últimas dos mediciones. Los motivos del alto valor de la resistividad pueden ser debidos, como se manifestó anteriormente, a la formación de brucita,sal de Friedel y ettringita.

5.3.2f Conclusiones durabilidad de las armaduras.

Difusión de cloruros. La prueba de migración de cloruros en hormigón CP (5.3.2a, tabla 5 27) manifiesta valores muy altos (11,67 x 10^{-12} m^2/s) y bajos en el resto de sistemas con CP/CV=1 contenga cal añadida o no (1x10^{-12} m^2/s). Sin embargo la carbonatación parcial del CP reduce mucho el valor la migración de cloruros (3x10^{-12} m^2/s) mientras en el resto de sistemas sigue teniendo valores bajos. Con la prueba de difusión de cloruros (5.3.2b) los resultados obtenidos son equivalentes a la prueba de migración de cloruros (5.3.2a). Es decir penetración muy alta en CP y baja en el resto. Sin embargo en solución cloruro-sulfato se produce una reducción de penetración en todos los sistemas, pero especialmente en el CP. Por otra parte la prueba de cloruros libres (5.3.2c) ha confirmado los datos de difusión de cloruros.

Corrosión de las armaduras.

CP. Tiene una baja resistencia eléctrica (Re) y valores de migración de cloruro altos; esto ha supuesto que los cloruros lleguen al entorno de la armadura y se inicie la corrosión después de 100 días en solución cloruro. Esta situación ha sido diferente cuando en la solución ha estado presente además el $MgSO_4$ que han formando compuestos que han rellenado la estructura (aumento de la Re), dificultando la penetración de cloruros.

CV. Tiene valor de la resistencia eléctrica muy alto y valores de corrosión ligeramente elevados en todos los ambientes estudiados. El nivel de cloruros en el entorno de la armadura es bajo, sin embargo presenta valores de I_{corr} ligeramente elevado a partir de 140 días de hidratación, incluso en agua. Todo indica que la corrosión tiene origen interno debido a que la

reacción puzolánica ha reducido los niveles de $Ca(OH)_2$ a valores muy bajos, insuficientes para mantener la pasividad de las armaduras (autoneutralización).

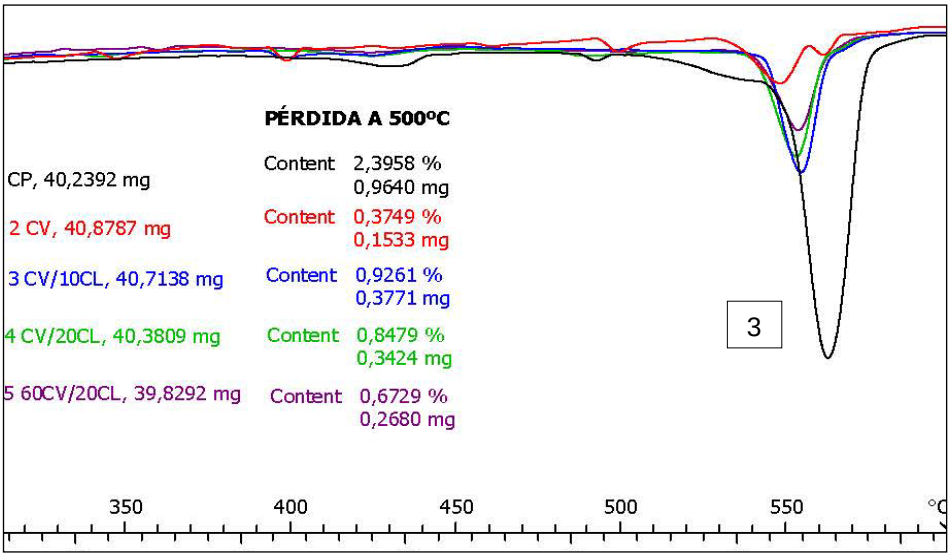
CV10CL y CV20CL. Tienen valores de resistencia eléctrica similares a CV y no presentan signos de inestabilidad frente a la corrosión (corrosión despreciable) en el periodo estudiado. El microhormigón CV20CL presenta valores individuales de I_{corr} más estables, quizás por tener una relación CL/CV más adecuada.

60CV20CL. El comportamiento es similar a los anteriores excepto en solución de cloruro, donde la intensidad de corrosión tiene una tendencia ascendente, superando en las últimas mediciones 0,1 $\mu A/cm^2$.

5.3.3 Ensayos complementarios.

5.3.3a Termogravimetría (TG). A 300 días de hidratación se realizaron pruebas TG a las cinco pastas de los conglomerantes estudiados en esta parte (fig 5.67 y en anexo II). A 360 días se repitieron pruebas TG de tres pastas CV, CV10CL y CV20CL, (Tabla 5.39 y fig. 5.40).

Fig 5.67 Análisis TG. Datos de pérdida de masa entre 520-600ºC a 300 días.



Pérdida de masa %	CP	CV	CV20CL	CV20CL	60CV20CL
	2,40	**0.37**	**0,92**	**0,85**	**0,62**

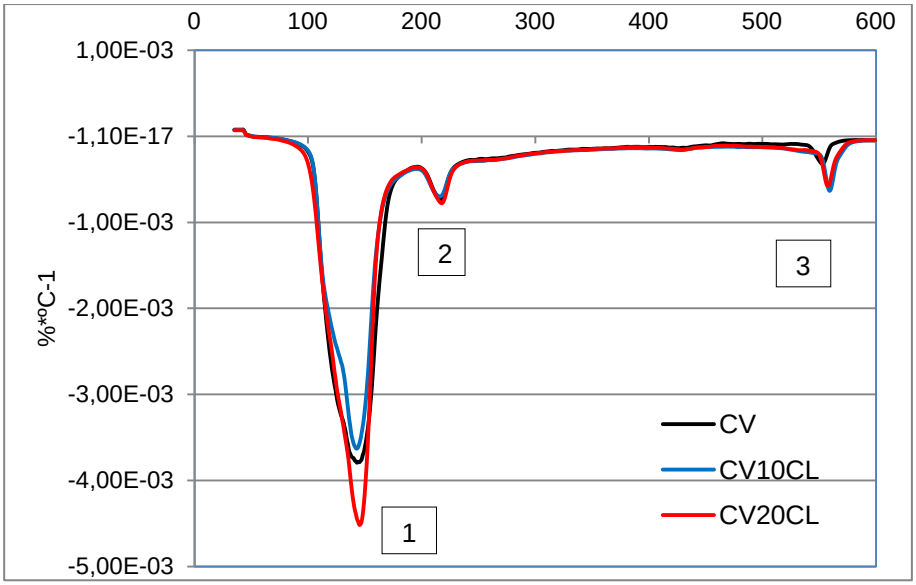
<u>Asignación de picos DTG</u>:

Pico 1 deshidratación S-C-H (100-180ºC).
Pico 2 deshidratación S-A-C-H, A-C-H (180-240ºC).
Pico 3 deshidratación $Ca(OH)_2$. (520-600ºC).

Tabla 5.35 Análisis DTG. Datos de pérdida de masa más significativas en %.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pérdida total
CV	18,46	2,47	0,32	25,70
CV10CL	15,99	2,07	0,62	24,20
CV20CL	18,78	2,24	0,59	27,00

Fig. 5.68 Curvas DTG de pastas CV, CV10CL y CV10CL. 360 días de hidratación.



El pico 3 representa la cantidad de portlandita presente en el sistema. El contenido de CL en pastas CV es relativamente pequeño, posiblemente insuficiente para mantener un pH elevado, necesario para la protección de las armaduras. En los sistemas CV10CL y CV20CL el contenido de cal es mayor. Como se puede observar, CV20CL (20% de cal añadida) tiene algo menos de portlandita que CV10CL (10 % cal añadida). Este hecho es difícil de interpretar, pero si analizamos el resto de datos del termograma (pico 1 y 2), la pasta CV20CL contiene más S-C-H, S-A-C-H y A-C-H. También CV20CL tiene mayor pérdida total (Fig. 5.68). Aunque en algunas pruebas la correlación entre pasta y microhormigón no es directa, el contenido más elevado de silicatos y aluminatos cálcicos hidratados puede justificar la mayor resistencia en microhormigones CV20CL, respecto de CV10CL.

5.3.3b Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). La técnica se ha descrito en el apartado 4.4.3.

Se analizan y toman imágenes FESEM a tres muestras de conglomerante CV, CL, y (CV:CL)m y dos de microhormigón hidratado a 360 días. Tambien se obtendrán datos de micro analisis EDS de las muestras hidratadas. El objetivo es analizar la homogeneidad de la molienda (CV:CL)m, superficie de las partículas, antes y después de la hidratación.

Superficie original de esferas de CV. La observación de la superficie de esferas de CV es aparentemente lisa a 1.000X (fig. 4.4). Sin embargo, a 18.000X manifiesta diferencias de unas a otras. Se encuentran esferas con partículas nanométricas adheridas a la superficie y otras con un cierto mallado con protuberancias (fig 4.5).

Microhormigones a 360 días. Al observar la superficie de las esferas de ceniza volante, a 2.000X, de microhormigones CV sin cal y (CV:CL)m con cal (fig. 5.69g-5.69h) aparentemente la superficie de (CV:CL)m tiene un mayor grado de corrosión. Comparando superficies a 18.000X, se puede observar que con la adición de CL tiene mayor formación de hidratos en la superficie (fig. 5.72a-5.72d).

Fig 5.69a Fotomicrografía de microhormigón CV sin adición de cal

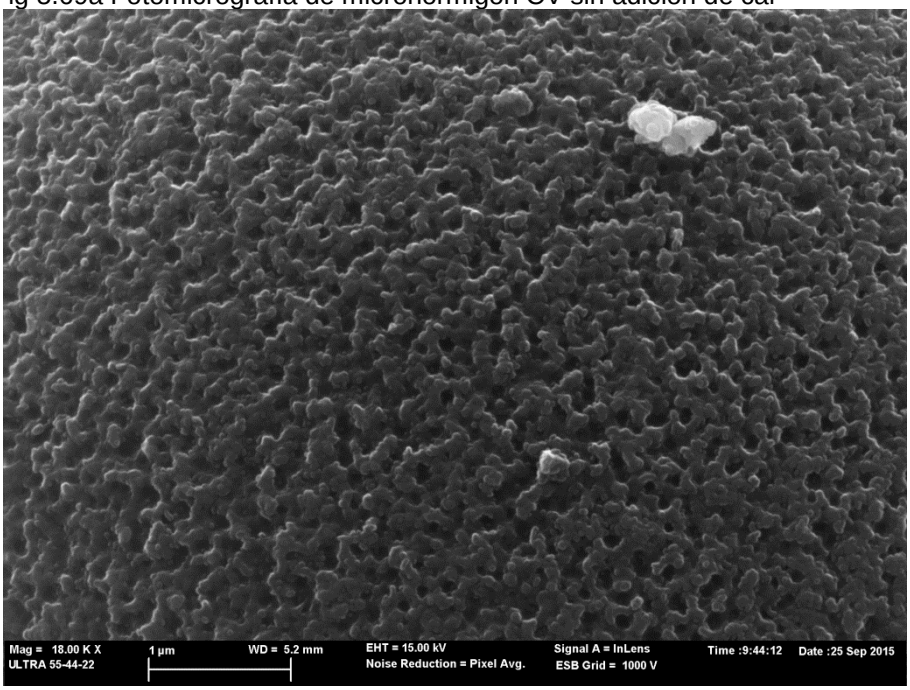


Fig 5.69b Fotomicrografía de microhormigón con cal (CV:CL)m.

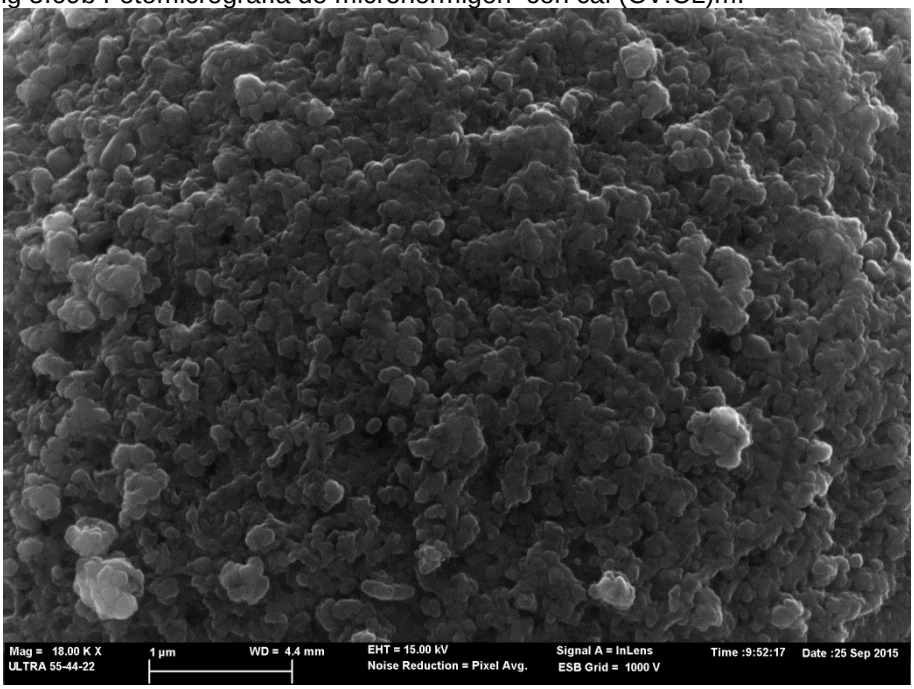


Fig 5.69c Fotomicrografía de microhormigón CV.sin adición de cal

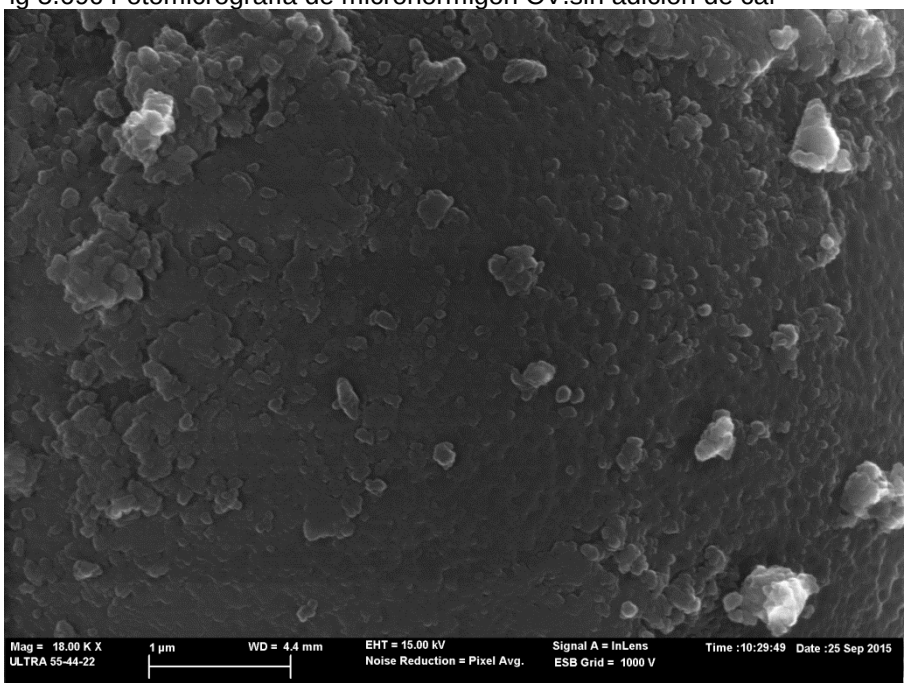
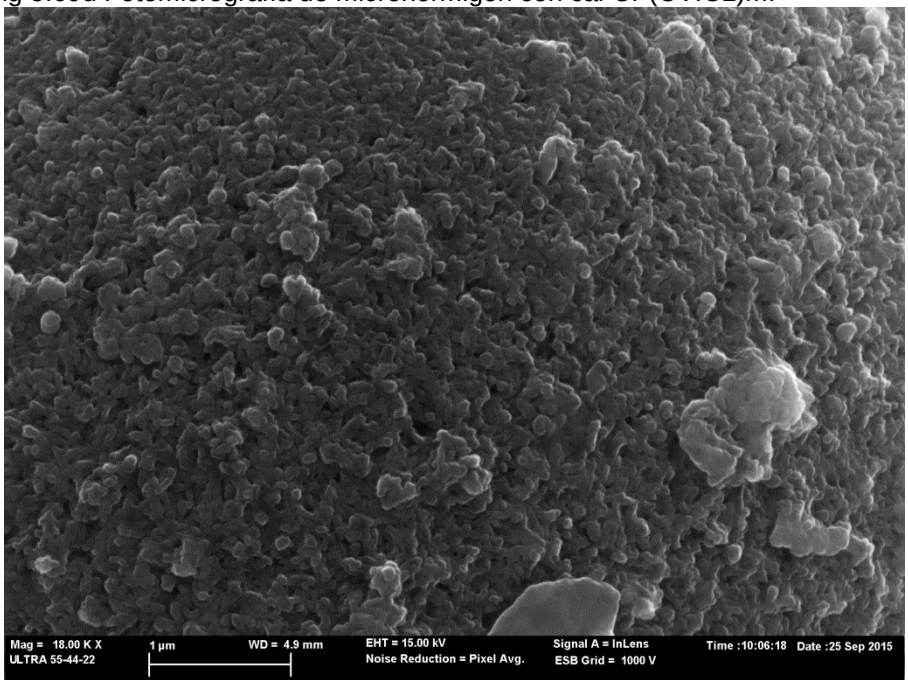


Fig 5.69d Fotomicrografía de microhormigón con cal CP(CV:CL)m.



Microhormigón (CV:CL)m con cal CP/CV=1 CL/CV=0,2 w/b=0,5

Imágenes de FESEM y datos de microanálisis EDS.

Fig 5.69e Fotomicrografía de microhormigón (CV:CL)m, con cal añadida

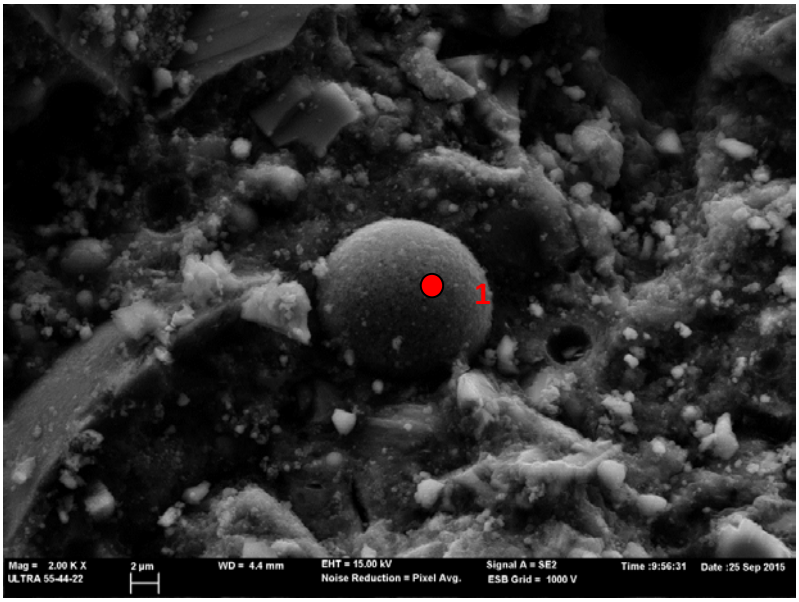


Fig 5.69f Fotomicrografía de microhormigón (CV:CL)m, con cal añadida

Microhormigón CV sin cal. CP/CV=1 w/b=0,5 Imágenes de FESEM y datos de microanálisis EDS.

Fig 5.69g Fotomicrografía de microhormigón CV sin cal

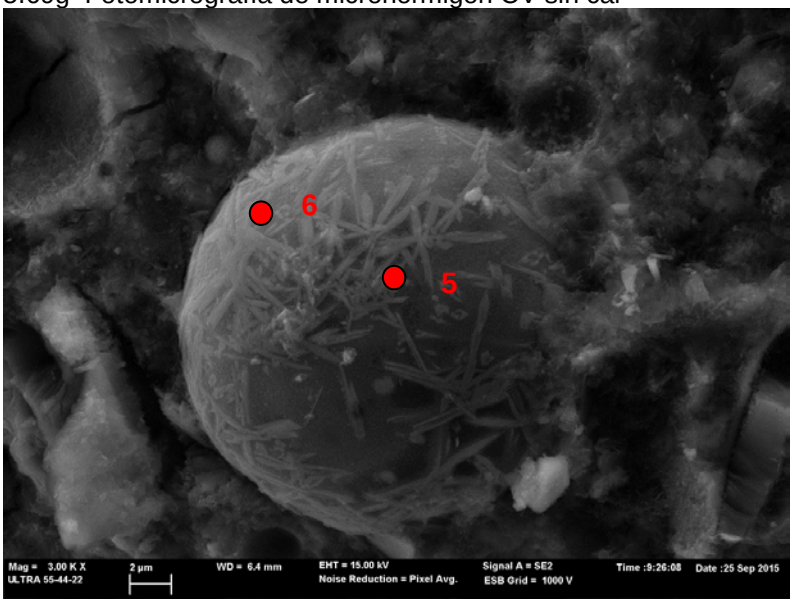


Fig 5.69h Fotomicrografía de microhormigón CV sin cal

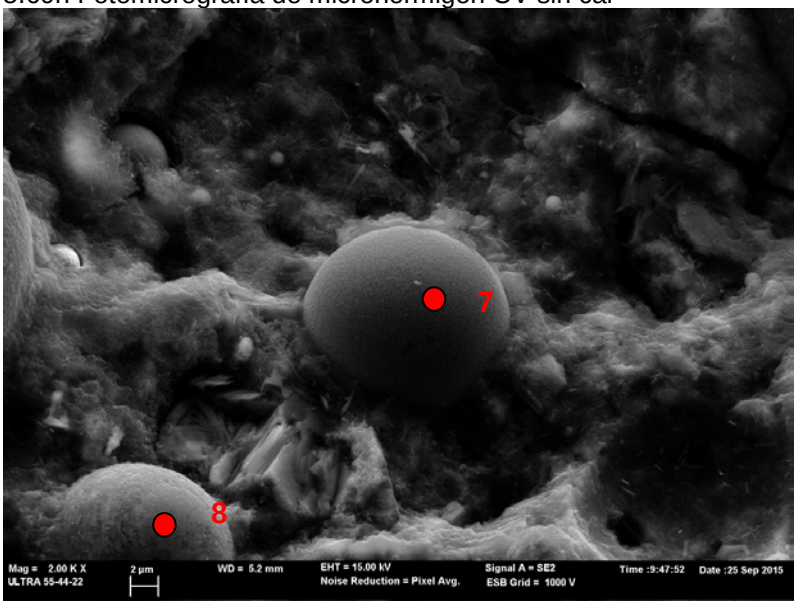


Tabla 5.36 Microhormigón con cal (CV:CL)m

Punto	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	FeO
1	**1.43**	**1.84**	**31.77**	**56.41**	**5.98**	**2.58**	**-**	**-**
2	**0.99**	**2.58**	**29.71**	**52.65**	**4.32**	**3.75**	**1.03**	**4.13**
3	**0.46**	**1.25**	**16.37**	**35.86**	**1.61**	**3.39**	**0.42**	**39.68**
4	**0.48**	**5.99**	**26.88**	**43.81**	**1.42**	**12.51**	**0.64**	**6.52**

Tabla 5.37 Microhormigón sin cal CV

Punto	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	FeO
5	**0.57**	**1.62**	**33.40**	**54.44**	**3.04**	**1.87**	**2.11**	**2.94**
6	**0.68**	**1.70**	**33.55**	**50.89**	**2.74**	**4.20**	**2.60**	**3.64**
7	**1.02**	**1.77**	**24.61**	**61.31**	**5.16**	**0.97**	**0.66**	**4.50**
8	**0.63**	**2.52**	**30.91**	**49.07**	**3.98**	**7.59**	**0.79**	**4.51**

Microhormigones sin cal: Los cuatro puntos fueron tomados de la superficie de esferas. Los óxidos Al_2O_3 y SiO_2 suman más del 80% y son muy similares (Tabla 5.37). También son muy parecidos a la composición de los puntos 1 y 2 microhormigones con cal (Tabla 5.36).

Microhormigones con cal. Los punto 1 y 2 se toman sobre la superficie de esferas de ceniza volante (fig 5.72e, 5.72f y Tabla 5.37), no se observan diferencias entre la composición de estas esferas. Son mayoritariamente Al_2O_3 y SiO_2 con algo de calcio. La composición es muy similar a la ceniza volante original lo que presupone que no está reaccionada. Punto 3, tiene una alto contenido en hierro aparentemente la ceniza volante reaccionada ha dejado el esqueleto con un compuesto más rico en hierro. La composición química del puto 4 es un silico-aluminato de cálcico hidratado. Con todas las limitaciones que puede tener esta técnica (analiza superficies muy pequeñas) parece tener mayor grado hidratación la ceniza volante cuando se añada cal hidratada. En microhormigones (CV:CL)m se pueden observar parte de algunas esferas (punto 3) con un alto grado de reacción, no obstante a pesar de la cal añadida existen otras esferas no reaccionadas o con bajo grado de hidratación.

5.4 Parte IV. Uso del conglomerante CP:CV:CL en Hormigón autocompactante. Se aprovechan las ventajas de la cal hidratada como fino, para mejorar la cohesión de los hormigones autocompactantes en estado fresco.

5.4.1 Hormigón autocompactante CP:CV:CL variando w/b. Se fabrican cuatro hormigones distintos, variando la relación w/b para valorar las propiedades de estos hormigones en estado fresco y endurecido. En la dosificación se mantienen constante las relaciones; CP/CV=1; CL/CV=0,2; Gc/Ac=0.66 (Gc4/12:Ac0/4); el contenido de agua también fue constante w=180 l/m^3. El aditivo empleado fue Sika Viscocrete 3425 dosificado para obtener el máximo escurrimiento sin segregación.

Tabla 5.38 Dosificación de hormigón autocompactante variando w/b, en kg/m^3

Código	CP	CV	CL	Ac0/4	Gc4/12	Sp [1]	Finos [2]
5.4.1a w/b 0,45[3]	200	200	40	1.050	700	1,5%	587
5.4.1b w/b 0,45[3]	200	200	40	1.050	700	1,2%	514
5.4.1c w/b 0,50	180	180	35	1.075	717	1,1%	545
5.4.1d w/b 0,60	150	150	30	1.090	720	0,8%	483

[1] Aditivo superplastificante SikaViscocrete 3425 en % del conglomerante (CP+CV).
[2] finos totales CP + CV + CV + finos del árido.
[3] Diferencias entre 5.4.1a y 5.4.1b. Se reduce el contenido de finos 5.4.1b de Ac0/4 a 7%.

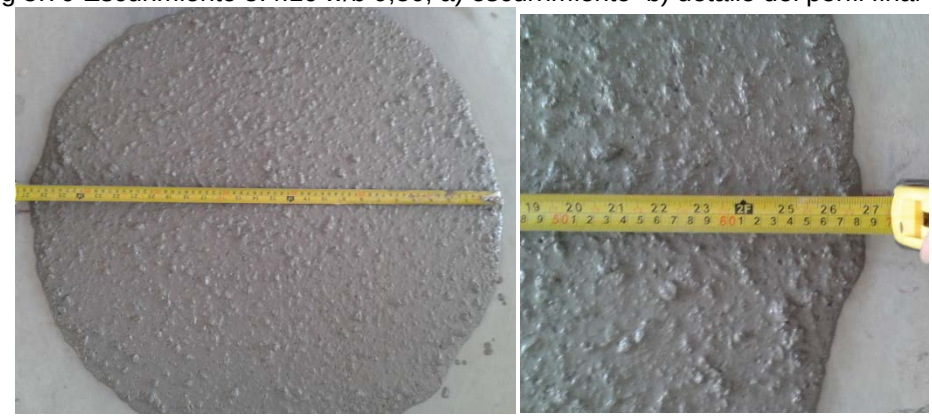
Tabla 5.39 Valores de escurrimiento en hormigón fresco y resistencia a compresión en hormigón endurecudo.

Código	Escurrimiento		Resistencia a compresión en MPa		
	T_{50} (s)	d_f (mm)	7 días	28 días	90 días
5.4.1a w/b 0,45	7	810	36,9	58,1	75,2
5.4.1b w/b 0,45	5	750	35,8	54,5	73,0
5.4.1c w/b 0,50	4	698	27,1	39,6	60,9
5.4.1d w/b 0,60	4	600	22,0	31,7	53,4

Hormigón fresco. El hormigón 5.4.1a (w/b=0,45) tiene alta fluidez sin segregación, d_f = 810 mm, clasificado como SF3 (EN 206-9 2013) es bastante viscoso. En el hormigón 5.4.1b (w/b=0,45) se reduce el contenido

de finos del árido Ac0/4 al 50%. En los resultados obtenidos son 750 mm, clasificado como SF2 (EN 206-9 2013), con la reducción de finos se ha reducido el aditivo superplastificante de 1,5 % en 5.41a a 1,2% en 5.41b %. Los resultados son muy buenos ya que se ha utilizado un árido fino convencional con un contenido relativamente bajo de finos. El hormigón 5.41c (w/b=0,5) tiene un d_f=698 mm, clasificado SF2. Este hormigón autocompactante lo podríamos definir como bien compensado con muy buena fluidez ver fig 5.70. Por los componentes utilizados, tiene un bajo coste, tanto desde el punto de vista económico como ecológico. En el caso del hormigón 5.4.1d, tiene una fluidez baja d_f=600 mm, SF1 (según EN 206-9 2013), sin posibilidad de aumentar el aditivo porque puede llegar a segregar. Este hormigón podría tener más fluidez buscando una granulometría de la arena más ajustada, por ejemplo, mezclas de arena Ac0/2 40% y Ac0/4 60%, que suele dar buenos resultados en hormigón autocompactante de CP. Otra posibilidad es aumentar el contenido de de adiciones (CVy CL) como se propon en el apartedo 5.6.2 tabla 5.20.

Fig 5.70 Escurimiento 5.4.1c w/b 0,50, a) escurrimiento b) detalle del perfil final



Resumiendo el conglomerante CP:CV:CL tiene buen comportamiento en hormigón autocompactante permitiendo alta fluidez sin segregación, incluso utilizando una arena Ac0/4 diseñada para hormigón convencional como es ac0/4.

Hormigón endurecido. Los resultados de resistencia a compresión no difieren mucho de los estudiados en los apartados anteriores.

5.4.2. Hormigón autocompactante en sistemas simples y ternarios con relación w/b 0,5. En este apartado se hace un análisis comparativo de los sistemas CP; CP:CV:CL y CP(CV:CL)m.

Tabla 5.40 Dosificación de hormigón autocompactante w/b=0,5, en kg/m^3

	CP	CV	CL	Ac0/2	Ac0/4	Gc4/12	Sp [(1)]	F [(2)]
5.4.2a CP:CV:CL	180	180	36	-	1.075	717	1,0%	546
5.4.2b CP:(CV:CL)m	180	180	36	-	1.075	717	1,2%	546
5.4.2c CP	360	-	-	421	632	703	1,1%	520

[(1)] Aditivo superplastificante SikaViscocrete 3425 en % del conglomerante (CP+CV).
[(2)] finos totales CP + CV + CV + finos del árido.

Tabla 5.41 Valores de escurrimiento en hormigón

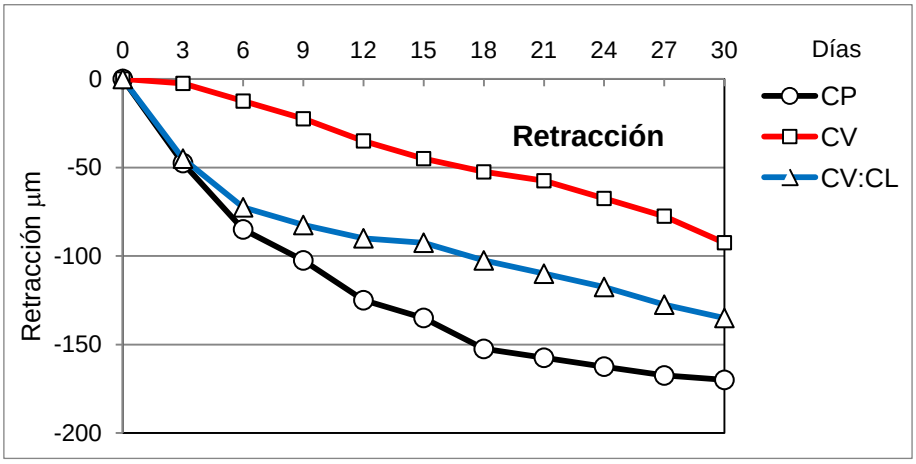
	T_{50} (s)	d_f (mm)
5.4.2a CP:CV:CL	3	640
5.4.2b CP:(CV:CL)m	3	700
5.4.2c CP	4	630

De los dos sistemas ternarios estudiados, el CP:(CV:CL)m, permite mayor fluidez sin segregación, pero debido a su alta finura requiere mayor cantidad de aditivo superplastificante. En el caso del autocompactante CP, para tener una fluidez aceptable, ha necesitado mejorar el árido fino con mezcla de dos arenas y un contenido de superplastificante algo mayor que CP:CV:CL siendo más sensible a la segregación que los que contienen CV y CL.

Fig 5.71 Escurimiento CP:(CV:CL)m, a) escurrimiento b) detalle del perfil final

Retracción de hormigón autocompactante. Se aplica a probetas 100x100x400 mm después de 60 días de curado en cámara húmeda con HR superior 98%. Las condiciones en la cámara climática fueron 20 ºC y 50% de HR.

Fig. 5.72 Retracción de microhormigón atocompactante



Nota: El ensayo se programó para al menos 90 días de secado pero una avería en el sistema de refrigeración obligó a interrumpir el proceso a los 30 días.

En el periodo estudiado se aprecia mayor retracción en el hormigón autocompactante de CP y menor para las fabricadas con el conglomerante CP:CV. Quedando en una situación intermedia CP:CV:CL. El periodo estudiado ha sido muy corto y dificilmente se pueden establecer conclusiones. El uso de CV refina el tamaño de poro y teóricamente debería aumentar la retracción por secado. Algunos autores manifiestan que la sustitución de CP por altos volúmenes de CV (50-70%) en el hormigón con baja relación w/b, puede reducir los valores de retracción hasta el 30% en comparación con hormigón CP, (Atis, 2003, Arezoumandi et al., 2013).

5.4.3 Conclusión Parte IV.

La cal en el hormigón autocompactante ha supuesto una mejora en las propiedades del hormigón fresco. Tanto enmpleada molida conjuntamente con la CV como adición independiente.

El sistema el CP:(CV:CL)m ha permitido altos valores de escurrimiento, superiores a 700 mm, sin segregación, superando el sistema CP:CV:CL.

CAPÍTULO VI
CONCLUSIONES GENERALES

6.1 Introducción

El presente proyecto de investigación ha cumplido con el objetivo marcado al inicio. Se han analizado las propiedades que aporta la cal hidratada a hormigones con alto volumen de sustitución de cemento Portland (CP) por ceniza volante silícea (CV). La molienda conjunta de cal y ceniza volante, (CV:CL)m, ha mejorado el sistema CP:CV:CL dando mejores prestaciones en los hormigones estudiados.

A continuación se recogen las conclusiones obtenidas de los apartados de discusión de las diferentes partes de esta Tesis.

6.2 Conclusiones

I Influencia de la adición de la cal en la resistencia a compresión.

La adición de cal hidratada no afecta negativamente a la resistencia a compresión. En sistemas simples de cemento Portland, la cal hidratada funciona como un fino inerte mejorando la resistencia a compresión a corto plazo, siempre y cuando que no exista una cantidad importante de otros finos. En el caso de los sistemas binarios de CP:CV (CP/CV=1), la ceniza volante aporta suficientes finos para saturar el sistema, en cuyo caso la cal CL no proporciona un aumento de resistencia a corto plazo. Sin embargo, a medio y largo plazo, colabora con la reacción puzolánica, aumentando la resistencia a compresión. En los sistemas ternarios estudiados CP:CV:CL la adición del 20% de cal (CP/CV=1 y CL/CV=0,20) ha proporcionado mayor resistencia a compresión que cuando la adición ha sido del 10 %.

II Molienda conjunta CL y CV, conglomerante (CV:CL)m

Los sistemas con adición de ceniza volante (CP:CV y CP:CV:CL) tienen una evolución de la resistencia a compresión lenta respecto a los sistemas solo con CP, siendo las diferencias a corto plazo (7 días) grandes. Estas diferencias son mayores a medida que aumenta la relación w/b. A 28 días ya se aprecian los efectos de la reacción puzolánica reduciendo estas diferencias. A los 90 días se puede considerar que estos hormigones presentan una resistencia elevada. A 360 días en todos los hormigones estudiados las diferencias respecto del CP han sido poco significativas.

Para una misma relación w/b, el conglomerante con las adiciones molidas (CV:CL)m, con relaciones CP/CV=1 y CL/CV=0,20, mejora la resistencia a compresión con respecto a los sistemas binarios CP:CV y ternarios CP:CV:CL sin molienda. También mejora la resistencia a compresión a largo plazo (360 días) con respecto a la obtenida cuando se emplea CP como único componente.

Manteniendo constantes el agua y el CP, el aumento del contenido de las adiciones molidas, (CV:CL)m, aumenta la resistencia a compresión.

Las emisiones de CO_2 estimadas en sistemas con adiciones molidas, (CV:CL)m, con relaciones CP/CV=1 y CL/CV=0,20 son un 42% menores que cuando se emplea únicamente CP como conglomerante (en este cálculo no se incluye la molienda).

La resistencia a compresión de los microhormigones con adiciones molidas, (CV:CL)m estudiados, de baja emisión de CO_2, se puede simplificar en tres grupos que cubren todas las necesidades constructivas: con prestaciones bajas (w/b=0,60), medias (w/b=0,50) y altas (w/b=0,40).

- Relación w/b=0,60: presenta baja resistencia inicial (a 7 días 21 MPa) y desarrolla buena resistencia a largo plazo (a 90 días 47 MPa y a 360 días 58 MPa). Puede tener aplicaciones en aquellos elementos donde la resistencia a corto plazo no sea exigente.

- Relación w/b=0,50: tiene buena resistencia mecánica (a 90 días 61 MPa y a 360 días 72 MPa), incluso a corto plazo (a 7 días 30 MPa), y es bajo en emisiones de CO_2. Se puede considerar un hormigón ecológico y de elevada eficacia resistente (eco-eficaz). Debido a las prestaciones mecánicas que desarrolla es apto para muchas de las funciones estructurales actuales.

- Relación w/b=0,40: es un hormigón de alta resistencia tanto a corto como a largo plazo (a 7días 47 MPa a 90 días 61 MPa y a 360 días 72 MPa), pudiendo ser considerado como un hormigón de altas prestaciones.

III Durabilidad del hormigón, w/b=0,5

Dosificación: (CP/CV=1 y CL/CV=0,20) conglomerante (CV:CL)m, CV20CL

Frente a Na_2SO_4

Después de 200 días en solución al 10% de Na_2SO_4 ninguno de los cinco microhormigones estudiados sufre pérdidas significativas de resistencia a compresión. En microhormigones con adición CV, sin cal, se observa una ligera contracción a lo largo de todo el periodo de estudio (250 días), mientras que cuando se emplea el CP como único conglomerante se inician una expansión a partir de los 28 días. Los microhormigones que contienen cal añadida se contraen en una primera etapa y a partir los 150 días inician un proceso de expansión, siendo mayor en el sistema que incluye mayor contenido de cal, CV20CL.

Frente a $MgSO_4$

Después de 200 días en solución al 10% de $MgSO_4$ se produce una disminución de resistencia a compresión del 58%, similar al resto de sistemas estudiados.

La pérdida de masa por degradación superficial es de 1,8% siendo menor en los microhormigones estudiados en los que se emplea únicamente CP (0,5%) y muy elevada en microhormigón con CV sin cal (12,8 %).

Carbonatación

La profundidad de carbonatación acelerada (7 días al 100% de CO_2) en microhormigones que emplean adiciones molidas (CV20CL) es de 7,8 mm, superior a cuando se emplea el CP como único conglomerante (5,8 mm), pero inferior a cuando se emplea CV sin adición de cal (10,5 mm).

Penetración de agua.

La penetración del agua (según EN 12390-8) en los microhormigones con adiciones molidas (CV20CL) es mayor que cuando se emplea el CP como único conglomerante (7 mm versus 4 mm respectivamente). Con respecto a los hormigones con adición de CV exclusivamente es inferior (7 mm versus 14 mm respectivamente). La instrucción EHE-08 art 37.3.3 fija para ambiente IIIc y Qc un valor máximo de penetración de 20 mm.

La mayor durabilidad de estos microhormigones, altos en CV (contengan cal o no), corresponde a una dosificación CV20CL (CP/CV=1 y CL/CV=0,20). El aumento de pasta cementante no mejora la durabilidad de CV20CL. El microhormigón con adiciones molidas, CV20CL, no mejora la durabilidad del cemento Portland en las pruebas realizadas, aún cuando presentan valores cercanos.

Protección de las armaduras

La migración de cloruros es menor cuando en la dosificación se emplea CV incorporen cal o no. El microhormigón con adiciones molidas, CV20CL, tiene un valor de migración bajo ($1,0x10^{-12}$ m^2/s) y en el caso de CP muy alto ($11,7x10^{-12}$ m^2/s). Análogamente ocurre con la difusión de cloruros (6,2 mm de profundidad a 200 días frente a 20 mm en el CP).

La difusión de cloruros en solución cloruros-sulfatos (ciclos humectación-secado a 200 días) también es menor cuando en la dosificación se emplea CV (4,2 mm de profundidad en CV20CL versus 7,7 mm en el CP). En disolución de cloruro-sulfato, se observa que los hormigones con CP

presentan un mejor comportamiento que en disoluciones de cloruros (7,7 mm de profundidad versus 20,0 mm respectivamente).

Corrosión de las armaduras.

En soluciones no agresivas (inmersión en agua) la velocidad de corrosión es despreciable en todos los sistemas estudiados, salvo en el caso de utilizar únicamente como adición CV en cuyo caso a partir de 140 días se produce un aumento de la velocidad de la corrosión superior a 0,1 e inferior a 0,5 $\mu A/cm^2$ (corrosión baja por autoneutralización).

En soluciones no agresivas, cuando se incorporan adiciones la resistencia eléctrica aumenta con el tiempo y en mayor medida cuando contienen CL (2,5 kΩ con CV y 4 con CL). Sin embargo cuando el conglomerante es únicamente CP la resistencia eléctrica es muy baja (0,2 kΩ).

En soluciones de cloruros, cuando el sistema conglomerante contiene CL la velocidad de corrosión es despreciable. A partir de los 278 días en dicha solución la dosificación que contiene CL con mayor contenido en (CV:CL)m (60CV20CL) se sitúa por encima del 0,1 $\mu A/cm^2$. Por otra parte la dosificación de CP presenta valores de velocidad de corrosión altos (superiores a 1 $\mu A/cm^2$). Cuando la adición es solo CV la velocidad de corrosión es similar a la obtenida cuando la solución no agresiva (corrosión baja).

En soluciones de cloruros, los microhormigones con adición de CV, contengan cal en su composición o no, la resistencia eléctrica alcanza valores por encima de 5 kΩ a partir de los 14 días, mientras que cuando se

emplea CP como único conglomerante la resistencia eléctrica es muy baja (0,2 kΩ) facilitando la penetración de agresivos.

En soluciones con cloruro-sulfato, la intensidad de corrosión es despreciable en todos los sistemas estudiados, salvo en el caso de utilizar únicamente como adición CV en cuyo caso a partir de 14 días se produce un aumento de la intensidad de la corrosión, superior a 0,1 e inferior a 0,5 $\mu A/cm^2$ (corrosión baja).

En soluciones con cloruro-sulfato, la resistencia eléctrica aumenta de manera significativa en todos los sistemas estudiados (de 2,5 a 12 kΩ), incluso cuando se emplea CP como único conglomerante (2,5 kΩ).

IV hormigón autocompactante.

La adición de cal en el hormigón autocompactante de CP y CV ha supuesto una mejora en las propiedades del hormigón fresco, independientemente de si esta molida o no.

El sistema el CP:(CV:CL)m ha proporcionado altos valores de escurrimiento, superiores a 700 mm, sin que se detecte segregación, con valores de escurrimiento superiores a cuando las adiciones se incorporan sin moler. Como consecuencia la molienda de las adiciones permite obtener hormigones autocompactables eco-eficientes. Se puede concluir que los conglomerantes altos de ceniza volante, la incorporación de cal hidratada (molida conjuntamente o no) son un buen complemento para el hormigón autocompactante.

Síntesis.

Se han diseñado una serie de microhormigones con el conglomerante (CV:CL)m abarcando un amplio el espectro de resistencias. De todas las relaciones w/b estudiadas, tiene gran interés la relación w/b=0,5 que tiene buena resistencia mecánica, incluso a corto plazo, y es baja en emisiones de CO_2, (180 Kg/m^3 de CP).

Los microhormigones con sólo adición de CV, al final del periodo estudiado, tienen un contenido de $Ca(OH)_2$ muy bajo, incapaz de mantener el pH elevado para garantizar la pasividad de las armaduras y presentan un cierto grado de corrosión. La adición de cal en estos sistemas es necesaria para evitar la autoneutralización del hormigón.

La molienda conjunta, conglomerante (CV:CL)m, mejora los sistemas estudiados anteriormente de CV que incluían cal sin molienda. En definitiva, este conglomerante, bajo en cemento Portland, puede tener un comportamiento similar al CP e incluso mejorar el comportamiento de estos hormigones en ambientes expuestos a cloruros. Hay que destacar el buen comportamiento de este conglomerante en el hormigón autocompactante, al conseguir gran fluidez a un coste razonable. Como desventaja hay que decir que estos hormigones requieren mayores tiempos de curado.

6.3 Trabajos futuros.

Comportamiento de durabilidad de estos hormigones a largo plazo en condiciones ambientales naturales, (sin acelerar procesos de deterioro).

Ampliar el estudio del hormigón autocompactante con la adición de cal hidratada.

Adición de cal con molienda conjunta con otros materiales cementantes puzolánicos.

Buscar tratamientos superficiales a hormigón de cemento Portland que mejoren su resistencia eléctrica con el fin de disminuir la penetración de cloruros.

Bibliografía.

Andrade C, Alonso C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. Const Build Mater 1996;10: 315–328.

Andrade C, Alonso C. On-site measurements of corrosion rate of reinforcements. Const Build Mater 2001;15: 141-145.

Andrade C, Prieto M, Tanner P, Tavares F, d'Andrea R. Testing and modelling chloride penetration in to concrete. Const Build Mater 2013;39:9-18.

Arezoumandi M, Volz JS, Ortega CA, Myers JJ. Effect of total cementitious content on shear strength of high-volume fly ash concrete beams. Mater Des 2013;46:301–9.

Argüello TR y Cuchí, A. Análisis del impacto ambiental asociado a los materiales de construcció. Informes Constr 2008;60:25-34.

Arizzi A, Cultrone G. The difference in behaviour between calcitic and dolomitic lime mortars set under dry conditions: The relationship between textural and physical–mechanical properties. Cem Conc Res 2012;42:818–826.

Arizzi A, Hendrickx R, Cultrone G, Van Balen K. Diferencias en las propiedades reológicas de suspensiones de cal calcítica y dolomítica: influencia de las características de las partículas e implicaciones prácticas en la fabricación de morteros de cal. Mater. Construcc, 2012: 62:231-250.

Atis, C.D., "High-Volume Fly Ash Concrete with High-Strength and Low Drying Shrinkage," Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE, 15; 2003:153-156.

Atzeni C, Farci A, Floris D, Meloni .P Effect of Aging on Rheological Properties of Lime Putty. J. Am. Ceram. Soc., 2004;87:1764–1766.

Aye T. Oguchi C.T, Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks, Constr Build Mater 2011;25:2988-2996.

Barbhuiya SA, Gbagbo JK, Russell MI, Basheer PAM. Properties of fly ash concrete modified with hydrated lime and silica fume. Constr Build Mater 2009;23:3233–9.

Baroghel-Bouny V, Belin P, Maultzsch M, Henry D. $AgNO_3$ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 1: Non-steady-state diffusion tests and exposure to natural conditions. Mater Structures, 2007;40:759-781.

Bellmann F. Stark J. Activation of blast furnace slag by a new method. Cem Concr Res. 2009;39:644-650.

Bentz DP, Sato T, de la Varga I, Weiss WJ. Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures. Cem Concr Comp 2012;34:11-17.

Biernacki J. J., Williams P. J, Stutzman P.E. Kinetics of Reaction of Calcium Hydroxide and Fly Ash. ACI Materials Journal. 2001;98:340-349.

Bouzoubaa N, Zhang MH, Malhorta VM. Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cement using a coarse fly ash. Cem Concr Res 2001;31:1393–402.

Brown P W, Doerr A. Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species. Cem Concr Res 2000;30:411-418.

Brown P.W., Badger S. The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, $MgSO_4$, Na_2SO_4 attack. Cem Concr Res 2000;30:1535-1542.

Bullard J W, Jennings H M, Livingston R A, Nonat A, Scherer G W, Schweitzer J S, Scrivener K L, Thomas J J. Mechanisms of cement hydration. Cem. Concr. Res. 2011;41:1208–1223.

Calabuig R, Lorca P. Tutor: Benlloch J. Estudio y Análisis del Hormigón de Alta resistencia con Adición de de Conglomerante: Cal Puzolana. Trabajo final de Master en Edificación. Univ Politécnica de Valencia. Diciembre 2009.

Canut, M. M. Pore structure in blended cement pastes. PhD Thesis, Department of Civil Engineering - Technical University of Denmark, 2012.

Castellote M, Fernandez L, Andrade C, Alonso C. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO_2 concentrations. Mater Struct 2009:42:515–525.

CEB-FIP. Diagnosis and assessment of concrete structures-state of the art report. CEB Bull 1989;192:83-85.

Chalee W, Ausapanit P, Jaturapitakkul C. Utilization of fly ash concrete in marine environment for long term design life analysis. Mater Des 2010;31:1242–9.

Collepardi M, Collepardi S, Troli R. Properties of SCC and Flowing Concrete. Sustainable construction Materials and Technologies. Coventry, U. K. June, 2007.

De Larrard F, Sedran T. Mixture-proportioning of high-performance concrete. Cem Concr Res 2002;32:1699-704.

De Weerdt K, Colombo A, Coppola L, Justnes H, Geiker M R. Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste. Cem Conc Res 2015;68:196-202.

De Weerdt K, Haha M B, Saout G L, Kjellsen K O, Justnes H, Lothenbach B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. Cem Conc Res 2011;41:279–291.

Dehwah HAF, Maslehuddin M, Austin S.A. Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes. Cem Concr Compos 2002;24:17-25.

Derluyn H, Derome D, Carmeliet J, Stora E , Barbarulo R. Hysteretic moisture behavior of concrete: Modeling and analysis. Cem Concr Res 2012;42:1379-1388.

Deschner F, Winnefeld F, Lothenbach Barbara, Seufert S, Schwesig P, Dittrich S, Goetz-Neunhoeffer F, Neubauer J. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. Cem Concr Res 2012;42:1389–400.

Dinakar P, Babu K.G, Manu Santhanam. Durability properties of high volume fly ash self compacting concretes. Cem Concr Compos. 2008;30:880-886.

Dinakar P, Kartik Reddy M, Mudit Sharma. Behaviour of self compacting concrete using Portland pozzolana cement with different levels of fly ash. Mater Des. 2013;46:609-616.

Directrices Europeas para el Hormigón Autocompactante 2006. www.efca.info. www.efnarc.org. 2006.

Donatello S, Fernandez-Jimenez A, Palomo A. Very High Volume Fly Ash Cements. Early Age Hydration Study Using Na_2SO_4 as an Activator. J Am Ceram. 2013;96:900-906.

Donatello S, Palomo A, Fernández-Jiménez A. Durability of very high volumen fly ash cement pastes and mortars in aggressive solutions. Cement Concr Compos 2013;38:12–20.

Dopico JJ, Martirena F, Day RL, Middendorf B, Gehrke M, Martinez L. Development of concrete mixtures with fine lime–pozzolan binder as supplementary cementitious material. Revista Ingeniería de Construcción 2008;23:171–8.

Felekoğlu B, Tosun K, Baradan B, Altun A, Uyulgan B. The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars. Cem Concr Res 2006;36;1719-1726.

Fenelonov V B, Mel´gunov M S, Parmon V N. The properties of cenospheres and the of their fotmation. KONA Powder and Particle Journal 2010 nº 28.

Fernández Cánovas M. “Hormigón”. Colegio de ingenieros de caminos, canales y puertos. Servicio de Publicaciones – Colección Escuelas. Sexta Edición. Madrid. 2002

Fraay A L A, Bijen J M, Haan Y M. The Reaction of Fly Ash in Concrete. A critical Examination. Cem Concr Res. 1989;19:235-246.

Galan I, Andrade C, Castellote M. Natural and accelerated CO_2 binding kinetics in cement paste at different relative humidities. Cem Concr Res 2013;49:21-28.

Gandía J.M. Sensores electroquímicos aplicados al estudio de la corrosión en estructuras de hormigón armado. Tesis doctoral. Dpto. Construcciones Arquitectónicas. UPV. Valencia España. Julio 2014.

Gandía-Romero J M, Bataller R, Monzón P, Campos I, García-Breijo E, Valcuende M, and Soto J, “Characterization of embeddable potentiometric thick-film sensors for monitoring chloride penetration in concrete,” Sensors and Actuators B: Chemical. 222;2016: 407-418.

Glasser F P, Marchand J, Samson E. Durability of concrete: Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. Cem Concr Res 2008;38:226-246.

Goldman A, Bentur A. The influence of micro-fillers on enhancement of concrete strength. Cem Concr Res. 1993;23:962-72.

Gomá F. Cemento Portland y otros aglomerantes. Editores técnicos asociados, S.A. Barcelona, 1979.

Goñi S, Lorenzo M P, Guerrero A, Hernández M S, Calcium hydroxide saturation factors in the pore solution of hydrated Portland cement fly ash pastes, J. Am. Ceram. Soc. 1996;79:1041-1046.

Grist ER, Paine KA, Heath A, Norman J, Pinder H. Compressive strength development of binary and ternary lime–pozzolan mortars. Mater Des 2013;52:514–23.

Gutteridge W A, Dalziel J A. Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of portland cement. Part l. A Fine Non-hydraulic Filler. Cem Concr Res 20 1990a 778-782.

Gutteridge W A, Dalziel J A. Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of portland cement. Part 2: Fine hydraulic binders. Cem Conc Res 20 1990b 853-861.

Haha M B,. Weerdt K,. Lothenbach B. Quantification of the degree of reaction of fly ash. Cem Conc Res 2010;40:1620–1629.

Halamickova P, Detwiler R J, Bentz P, Garboczi E J. Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter. Cem. Concr. Res. 1995;25:790-802.

Hanehara S, Tomosawa F, Kobayakawa M, Hwang KR. Effects of water/poder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste. Cem Concr Res 2001;31:31-39.

Haynes H. Bassuoni M. T. Ataque Físico de Sales sobre el concreto. Construcción y Tecnología en Hormigón. Agosto 2012.

Hubbard F H, Dhir R K, Ellis M S. Pulverized-fuel ash for concrete: Compositional characterisation of United Kingdom PFA. Cem Concr Res 15 1985 185-198.

Isaia GC, Gastaldini ALG, Moraes R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. Cement Concr Compos 2003;25:69–76.

Jennings H M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste Cem Concr Res 2000;30:101–116.

Khokhar MIA, Roziere E, Turcry P, Grondin F, Loukili A. Mix design of concrete with high content of mineral additions: optimisation to improve early age strength. Cement Concr Compos 2010;32:377–85.

Kovler N, Roussel K. Properties of fresh and hardened concrete. Cem Conc Res. 2011;41:775–792.

Labahn O, Kohlhaas. Prontuario del Cemento, 5ª edición. Editores Técnicos Asociados S.A. Barcelona 1985.

Lam L, Wong Y L, Poon C S. Effect of Fly Ash and Silica Fume on Compressive and Fracture Behaviors of Concrete. Cem Concr Res 1998;28:271-283.

Lam L, Wong Y L, Poon C S. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems. Cem Concr Res. 2000;30:747-756.

Lange F, Mörtel N, Rudert V. Dense packing of cement pastes and resulting consequences on mortar properties. Cem. Concr. Res. 1997;27:1481-1488.

Lawrence P, Cyr M, Ringot E. Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration. Cem Concr Res 33 2003 1939-1947

Lorca P. Efecto de la adición de hidróxido cálcico sobre mezclas con alta sustitución de cemento por ceniza volante. Tesis doctoral. Dpto. Ing. Construcción y Proyectos de Ing. Civil. UPV. Valencia España. Julio 2014.

Lorca P, Calabuig R, Benlloch J, Soriano L, Payá J. Microconcrete with partial replacement of Portland cement by fly ash and hydrated lime addition. Materials and Design. 2014;64:535-541.

Lothenbach B, Winnefeld F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement Cem. Concr. Res. 2006;36:209-226.

Lothenbach B., Winnefeld F., Alder C., Wieland E., Lunk P.. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. Cem. Concr. Res. 2007;37:483–491.

Lothenbach B, Matschei T, Möschner G, Glasser F. P. Glasser. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. Cem. Concr. Res. 2008a;38:1–18.

Lothenbach B, Saout G L, Gallucci E, Scrivener K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements, Cem Concr Res 2008b;38: 848-860.

Lothenbach B, Scrivener K, Hooton RD. Supplementary cementitious materials. Cem Concr Res.2011;41:1244–56.

Maes M, Belic N D .Resistance of concrete and mortar against combined attack of chloride and sodium sulphate. Cem Concr Compos. 53;2014:59-72.

Malhotra V.M y Mehta P.K. Pozzolanic and Cementitious Materials. Advances in Concrete Technology. 1996;1:1-2.

Martirena JF, Middendorf B, Gehrke M, Budelmann H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime–pozzolana binders: study of the reaction. Cem Concr Res 1998;28:1525–36.

Matschei T, Lothenbach B, Glasser F P. The role of calcium carbonate in cement hydration. Cem Concr Res. 2007;37:551–558.

Mehta P. Concrete: Structure, properties and materials, Prentice Hall D.L. 1993 2nd ed.

Minard H, Garrault S, Regnaud L, Nonat A. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. Cem Concr Res 2007;37:1418–1426.

Mira P, Papadakis VG, Tsimas S. Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete. Cem Concr Res 2002;32:683–9.

Morandeau A, Thiéry M, Dangla P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. Cem Concr Res. 2014;56:153-170.

Morandeau A, Thiéry M, Dangla P. Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash. Cem Concr Res 2015;67:226–236.

Moriconi G. Recyclable materials in concrete technology: sustainability and durability. Sustainable Construction Materials and Technologies. june, 2007 coventry, u. k.

Narmluk M, Nawa T. Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures. Cem Concr Res 2011;41:579-589.

Nehdi N, Pardhan M, Koshowski S. Durability of self-consolidating concrete incorporating high-volume replacement composite cements. Cem Concr Res 2004 34:2103-12.

Nehdi M L, Suleiman, A R Soliman A M. Investigation of concrete exposed to dual sulfate attack. Cem Concr Res 64 2014 42-53.

Neville A .M. Tecnología del hormigón. 1988 Editorial Limusa, S.A.

Papadakis V G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. Cem Conc Res 2000;30:291-299.

Payá J, Monzó J, Borrachero MV, Peris-Mora E. Mechanical treatment of fly ashes. Part I: Physico-chemical characterization of ground fly ashes. Cem Concr Res 1995;25:1469–79.

Payá J. Adiciones activas en el hormigón según EHE. Exigencias y posibilidades. I Curso sobre Tecnología del Hormigón. ETSICCP-IECA febrero-marzo 2005.

Poon CS, Lam L, Wong YL. A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash. Cem Concr Res, 2000;30:447-455.

Poursaee A, Hansson C M. Potential pitfalls in assessing chloride-induced corrosion of steel in concrete Cem Concr Res 2009;39:391-400.

Poursaee A, Laurent A, Hansson C M. Corrosion of steel bars in OPC mortar exposed to NaCl, MgCl2 and CaCl2: Macro- and micro-cell corrosion perspective. Cem Concr Res 2010;40:426-430.

Poursaee A. Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete. Cem Concr Res 2010;40:1451-1458.

Quennoz A, Scrivener K L. Hydration of C_3A-gypsum systems, Cem. Concr. Res. 2012;42:1032–1041.

Quennoz A, Scrivener K.L, Interactions between alite and C_3A-gypsum hydrations in model cements, Cem. Concr. Res. 2013;44:46–54.

RILEM TC 178-TMC, M. Castellote, C. Andrade. Testing and modelling chloride penetration in concrete' Round-Robin test on chloride analysis in concrete - Part II: Analysis of water soluble chloride content. Materials and Structures.2001;44:589-598.

Rodriguez-Navarro C, Ruiz-Agudo E,. Ortega-Huertas M, Hansen E. Nanostructure and Irreversible Colloidal Behavior of Ca(OH)2: Implications in Cultural Heritage Conservation. Langmuir 2005;21:10948-10957.

Ruiz-Agudo, Rodríguez-Navarro C. Microstructure and Rheology of Lime Putty. Langmuir 2010;26:3868-3877.

Sanjuan M.A, Andrade. C, Cheyrezy M. Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions, Adv. Cem. Res. 2003;15: 171-180.

Scherer, G.W. “Stress from crystallization of salt”. Cem Conc Res. 34 2004.1613-1624.

Scrivener K L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. Cem Concr Compos 2004:26:935–945.

Scrivener K L, Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future. Cement and Concrete Research 2011;41:651–665

Shi C. Early microstructure development of activated lime-fly ash pastes. Cem. Concr. Res. 1996;26:1351-1359.

Solikin M, Setunge S, Patnaikuni I. Experimental Design Analysis of Ultra Fine Fly Ash, Lime Water, and Basalt Fibre in Mix Proportion of High Volume Fly Ash Concrete. Pertanika J Sci Technol 2013;21:589-600.

Stefanovic, G., Ojba, L., Sekuli, V.and Matija, S. A. Hydration study of mechanically activated mixtures of Portland cement and fly ash. J. Serb. Chem. Soc. 2007;72:591-604.

Sun W, Zhang Y, Liu S, Zhang Y. The influence of mineral admixtures on resistance to corrosion of steel bars in green high-performance concrete. Cem Concr Res 2004;34:1781-1785.

Taylor HFW. The chemistry of cements, London, Academic Press 2ª edición 1997.

Termkhajornkit P, Barbarulo R. Modeling the coupled effects of temperature and fineness of Portland cement on the hydration kinetics in cement paste. Cem. Concr. Res 42 2012 526–538.

Thomas, M D A, Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete, IS548, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, 2007, 24 pages.

Thomas. M D A. Optimizing Fly Ash Content for Sustainability, Durability, and Constructability. Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 2010. University of New Brunswick, Department of Civil Engineering, P.O. Box 1400, Fredericton, NB, E3B 5A3, Canada.

Valcuende M, Marco E, Parra C, Serna P. Influence of limestone filler and viscosity-modifying admixture on the shrinkage of self-compacting concrete. Cem and Concr Res 2012;42:583-592.

Williams P J, Biernacki J J, Walker, L R, Meyer H M, Rawn C J, Bai J. Microanalysis of alkali-activated fly ash–CH pastes Cem. Conc. Res. 2002;32:963-972.

Wongkeo W, Thongsanitgarn P, Chaipanich A. Compressive strength and drying shrinkage of fly ash-bottom ash-silica fume multi-blended cement mortars. Mater Des 2012;36:655–62.

Xu A, Sarkar S L. Microstructural development in high volume fly ash cements system. J. Mater. Civ. Eng. 6 1994 117-136.

Younsi A, Turcry P, Rozière E, Aït-Mokhtar A, Loukili A. Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content. Cement Concr Compos 2011;33:993-1000.

Younsi A, Turcry Ph, Aït-Mokhtar A, Staquet S. Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying. Cem Concr Res 2013; 25:43-33.

Yueming F, Y. Suhong Y. Activation of fly ash and its effects on cement properties. Cem. Conc. Res. 1999;29:467-472.

Zeng Q, Li K, Fen-chong T, Dangla P. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash. Cem Concr Res 2012;42:194–204.

Zhang M H, Microstructure, crack propagation, and mechanical properties of cement pastes containing high volumes of fly ashes, Cem Concr Res 1995;25:1165-1178.

Zhang YM, Sun W, Yan HD. Hydration of high-volume fly ash cement pastes. Cement Concr Compos 2000;22:445–52.

Zuquan J, Wei S, Yunsheng Z, Jinyang J, Jianzhong L. Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash. Cem Concr Res. 2007;37:1223-1232.

Normas de Ensayo

UNE-EN 196-1:2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.

UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.

UNE-EN 206-9 2013. Hormigón. Parte 9: Requisitos adicionales para el hormigón autocompactante.

UNE-EN 459-1:2011. Cales para la construcción. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad.

UNE-EN 12350:2006 Ensayos de hormigón fresco. Parte 2: Ensayo de asentamiento.

UNE-EN 12390-8:2001. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 8: Profundidad de penetración de agua bajo presión.

UNE-EN 12620:2003+A1:2009. Áridos para hormigón.

UNE-EN 13263-1:2006. Humo de sílice para hormigón. Parte 1: Definiciones, requisitos y criterios de conformidad.

UNE 112011:1994. Corrosión en armaduras. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio.

UNE 112072:2011. Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medida de la resistencia a la polarización.

ASTM C1012 / C1012M – 13. Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution.

ASTM C 618-78. Standard Specification for Fly Ash And Raw Or Calcined Natural Pozzolan For Use As A Mineral Admixture In Portland Cement Concrete.

ASTM C642-13. Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete.

NT Build 492 1999. Concrete, Mortar and Cement-based Repair Materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments.

Anejo I Lista de símbolos y abreviaturas

Ac	Arena caliza triturada
Ac0/2	Arena caliza, tamaño máximo 2 mm con 17 % de finos
Ac0/4	Arena caliza, tamaño máximo 4 mm con 14 % de finos
As	Árido silíceo normalizado UNE-EN 196-1
CL	Cal hidratada
Cl	Solución 35 g/l NaCl
Cl-S	Solución 35 g/l de NaCl y 35 g/l de MgSO4
CP	Cemento Portland
CP	Sistema cemento Portland. CP=100%
CP:CV	Sistema cemento Portland ceniza volante CP/CV=1
CP:CV:	CL Sistema CP con CV y cal hidratada. CP/CV=1 y CL/CV=0,20
CV	Ceniza volante silícea
CVm	Ceniza volante silícea molida
CV	Sistema CP:CV donde CP/CV=1
(CV:CL)m	Conglomerante ceniza volante y cal molida conjuntamente
(CV:CL)m	Sistema CP:CV:CL con conglomerante (CV:CL)m
CV10CL	Sistema CP:CV:CL donde CP/CV=1 y CL/CV=0,10
CV20CL	Sistema CP:CV:CL donde CP/CV=1 y CL/CV=0,20
60CV20CL	sistema CP:CV:CL donde CP/CV= 0,66 y CL/CV=0,20
DTG	El análisis térmico diferencial (DTA)
E_{corr}	Potencial de corrosión
EDS	Microanálisis por dispersión de energía
Fc	Finos calizos menores de 0,063 mm obtenidos de árido Ac0/2
Fc	Resistencia a compresión.
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
Gc	Grava caliza triturada
Gc4/12	Grava caliza triturada tamaño 4/12,5 mm
Gc4/6	Grava caliza triturada tamaño 4/6,3 mm
I_{corr}	Intensidad de corrosión
Rf	Referencia
Re	Resistencia eléctrica
R_P	Resistencia a la polarización
R_Ω	Resistencia óhmica
SCC	Hormigón autocompactante (self-compacting concrete)
SCM	Materiales cementantes suplementarios
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SF	Humo de sílice (silica fume)
TG	Termogravimetría
VMA	Aditivo modulador de la viscosidad (Viscosity Modifying Admixture)
w/b	Relación agua/conglomerante (water/binder).
w/c	Relación agua/cemento.

Anejo II Listado de figuras y tablas

Figuras.

Fig 2.1	Diagrama esquemático que muestra las variaciones en los contenidos típicos de fases, durante la formación de clínker de CP (Mehta, 1993)	16
Fig 2.2	Esquema de gel C-S-H	20
Fig. 2.3	Curva calorimétrica típica de un CP correctamente sulfatado (Bullard et al., 2011)	22
Fig. 2.4	Grado de hidratación en función de la relación w/c (Neville 1981).	23
Fig. 2.5	Esquema de la formación de capas de hidratación en el tiempo, de acuerdo con el tamaño del grano (Scrivener, 2004).	24
Fig. 2.6.	Esquema del fraguado y endurecimiento y su dependencia del calor de hidratación	26
Fig. 2.7	Diagrama ternario CaO-Al_2O_3-SiO_2 de materiales cementantes. (Scrivener y Nonat, 2011; Canut, 2012)	29
Fig. 2.8	Fases de hidratos del sistema CaO-Al_2O_3-SiO_2. Observe que en ausencia de carbonato o sulfato, C_3AH_6 será más estable que las fases AFm, (Scrivener y Nonat, 2011; Canut, 2012).	29
Fig 2.9	Efecto filler, carbón black, y efecto filler-puzolánico del humo de sílice (Goldman y Bentur, 1993).	29
Fig. 2.10	Representación esquemática de una hipótesis que explica la mejora de la hidratación del CP, (Lawrence et al., 2003).	33
Fig. 2.11	Esquema del ciclo de la cal aérea	35
Fig. 2.12	Esquema de agregación de cristales de $Ca(OH)_2$.	38
Fig. 2.13	Esquema de la producción de CV. (Thomas, 2007).	41
Fig. 2.14	Micrografía electrónica SEM de ceniza volante (Lorca, 2014).	42
Fig. 2.15	Esquema y micrografía SEM de plerosfera rota de CV	46
Fig. 2.16	Mecanismo de la activación de partículas de CV, (Stefanovic et al., 2007).	47
Fig. 2.17	Modelo general de la distribución de tensiones cuando a un material compuesto de dos fases, se le incrusta una esfera y la matriz se somete a cargas de compresión. $E\alpha$= módulo de elasticidad de la inclusión; E_m = módulo de elasticidad de la matriz, (Zhang et al. 1995).	51
Fig. 2.18	Volumen de las diferentes fases en función de tiempo de hidratación en pastas de cemento modeladas por GEMS, (De Weerdt et al., 2011).	54
Fig. 2.19	Resistencia a compresión con un sistema CP/CV=1, con la adición de cal hidratada CL, o humo de sílice SF; w/b=0,3. (Barbhuiya et al., 2009).	56
Fig. 2.20	Evolución de resistencia hasta 360 días de sistemas CP, CP:CV y CP:CV:CL, con CP/CV=1 y CL/CV=0,20, w/b=0,4 y w/c=0,8 (Lorca et al., 2014).	57
Fig. 2.21	Evolución de resistencia hasta 360 d de los sistemas CP, CP:CV y CP:CV:CL. CP/CV=0,33 y CL/CV=0,20; w/b=0,4 y w/c=1,6; (Lorca et al., 2014)	58
Fig. 2.22	Rendimiento del hormigón de CV frente al de CP, (Thomas 2010).	65
Fig. 2.23	Influencia de la cal hidratada en el hormigón.	75
Fig. 2.24	Esquema de la retracción del hormigón con la pérdida de humedad.	77
Fig. 2.25	Esquema de disposición de electrodos y conexiones para la realización de la medidas de Rp con, con contraelectrodo externo. UNE 112.072	81

Fig 4.1	Datos de resistencia mecánica de cementos, según UNE EN 196-1.	103
Fig 4.2	Granulometría láser de la CV, sin tratamiento de molienda. Tiene un tamaño medio de partícula 21,49 μm y d(0,5) de 12,12 μm	104
Fig 4.3	Fotomicrografía FESEM de CV: a) 1.000 X y b) 18.000 X.	105
Fig 4.4	Granulometría láser de la ceniza volante CV molida.	106
Fig 4.5	Granulometría láser de la cal hidratada CL.	106
Fig 4.6	Fotomicrografía FESEM de cal hidratada 18.000 X..	107
Fig 4.7	Granulometría de la molienda conjunta de CV y CL (CV20CL)m	108
Fig 4.8	Fotomicrografía FESEM de (CV:CL)m, a) 1000 X b) 18.000 X.	109
Fig 4.9	Granulometría de los áridos. Expresados en % Pasa	110
Fig 4.10	Forma y dimensiones de la probeta ∅50x100d12	112
Fig 4.11	Esquema de rotura a compresión de prismas 40x40x160 mm	112
Fig 4.12	Esquema de ensayo de expansión por sulfatos	115
Fig 4.13	Probeta carbonatada y esquema de medición.	116
Fig 4.14	Esquema del ensayo de penetración de agua	117
Fig 4.15	Curva de polarización en el entorno E_{corr} (±10mV) Medida de R_p obtenida por ajuste lineal de la curva I-E.	119
Fig 4.16	Esquema y figura de medida Rp	120
Fig 4.17	Medición de de la conductividad eléctrica en probetas ∅50x100d12	121
Fig 4.18	Esquema de medición del frente de cloruros (NT 492)	122
Fig 4.19	Perfil de Cl^- de dos mitades de una probeta cúbica 40 mm	123
Fig 4.20	Ejemplo: Valoración potenciométrica de cloruros. Muestra CP Cl-S sup	124
Fig.4.21	Análisis termogravimétrico TGA. Módulo TGA 850	126
Fig. 4.22	Microscopio FESEM. Modelo ULTRA 55	126

Fig. 5.1	Resistencia a compresión fc a 3, 7, 28 y 90 días.	131
Fig. 5.2	Resistencia relativa a mortero sin finos calizos Fc=0	132
Fig. 5.3	Resistencia a compresión fc a 3, 7, 28 y 90 días.	134
Fig. 5.4	Resistencia relativa a Fc=0	132
Fig. 5.5	Resistencia a compresión fc a 3, 7, 28 y 90 días.	135
Fig. 5.6	Resistencia relativa a CL=0	136
Fig. 5.7	Resistencia a compresión fc a 3, 7, 28 y 90 días	137
Fig. 5.8	Resistencia relativa a CL=0	138
Fig. 5.9	Resistencia a compresión fc a 3, 7, 28 y 90 días	139
Fig. 5.10	Resistencia relativa a CL=0	140
Fig. 5.11	Resistencia a compresión fc a 3, 7, 28 y 90 días	141
Fig. 5.12	Resistencia relativa a CL=0	142
Fig. 5.13	Resistencia a compresión fc a 3, 7, 28 y 90 días	143
Fig. 5.14	Resistencia relativa a CL=0	144
Fig. 5.15	Resistencia a compresión fc a 3, 7, 28 y 90 días	145
Fig. 5.16	Resistencia relativa a CL=0	146
Fig. 5.17	Resistencia a compresión fc a 7, 28 y 90 días	147
Fig. 5.18	Resistencia relativa a CL=0	148
Fig. 5.19	Resistencia a compresión fc a 7, 28 y 90 días	149
Fig. 5.20	Resistencia relativa a CL=0	150
Fig. 5.21	Resistencia a compresión fc a 7, 28 y 90 días	149
Fig. 5.22	Resistencia a relativa a CP:CV con relaciones w/b 0,40 y 0,36.	152

Fig. 5.23	Resultados de resistencia, a 7, 28, 90 y 360 días.	157
Fig. 5.24	Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días.	158
Fig. 5.25	Resultados de resistencia de a 7, 28, 90 y 360 días.	159
Fig. 5.26	Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días.	160
Fig. 5.27	Resultados de resistencia, a 7, 28, 90 y 360 días.	161
Fig. 5.28	Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días	162
Fig. 5.29	Resultados de resistencia, a 7, 28, 90 y 360 días.	163
Fig. 5.30	Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días.	164
Fig. 5.31	Resultados de resistencia a 7, 28, 90 y 360 días.	165
Fig. 5.32	Resistencia relativa respecto CV a 7,28, 90 y 360 días	166
Fig. 5.33	Resistencia relativa respecto de CP:CV a 7días	167
Fig. 5.34	Resistencia relativa respecto de CP:CV a 28 días	168
Fig. 5.35	Resistencia relativa respecto de CP:CV a 90 días	169
Fig. 5.36	Resistencia relativa respecto de CP:CV a 360 días	170
Fig. 5.37	Resultados de resistencia, a 7, 28, 90 y 360 días.	171
Fig. 5.38	Datos de resistencia a compresión de microhormigones CP.	179
Fig. 5.39	Datos de resistencia a compresión de microhormigones CV.	180
Fig. 5.40	Datos de resistencia a compresión de microhormigones CV10CL	181
Fig. 5.41	Datos de resistencia a compresión de microhormigones CV20CL	182
Fig. 5.42	Datos de resistencia a compresión de microhormigones 60CV20CL	183
Fig. 5.43	Valores de pérdida de masa en % en disolución $MgSO_4$	184
Fig. 5.44	Deterioro superficial de la matriz cementante de CV, a 200 días, en disolución $MgSO_4$ (pérdida de masa12,8%).	185
Fig 5.45	Probeta 40x40x5 mm de pasta 60CV20CL en solución 10% de Na_2SO_4 antes del ataque y después de 200 días	186
Fig.5.46	Probeta 40x40x5 mm de pasta CV20CL en solución 10% de $MgSO_4$ antes del ataque y después de 150 días	187
Fig. 5.47	Evolución de la expansión de microhormigones expuestas 10% Na_2SO_4	188
Fig. 5.48	Medición de la expansión por sulfatos	189
Fig. 5.49	Profundidad de carbonatación a 3 y 7días	190
Fig. 5.50	Datos de penetración de agua bajo presión	191
Fig. 5.51	Profundidad de penetración de agua de CP y CV. Probetas ∅ 100mm	191
Fig. 5.52	Probeta de microhormigón CP. Se observa la profundidad alcanzada en 24 h a 26,8 voltios. Color claro presencia de cloruros.	191
Fig. 5.53	Resultados de migración de cloruros.	197
Fig. 5.54	Profundidad de penetración cloruros (mm) en solución 35g/l NaCl y solución 35g/l NaCl + 35g/ $MgSO_4$. a) 100 días. b) 200 días.	200
Fig 5.55	Resistividad de probetas de microhormigón con la adición de 2,5% de NaCl sobre el peso del conglomerante.	204
Fig. 5.56	Resistencia a compresión de probetas con y sin adición de NaCl	205
Fig. 5.57	Probetas ∅50x100d12 para el seguimiento de la corrosión	206
Fig. 5.58	Medida de I_{corr} y resistencia eléctrica. (valor medio de tres probetas).	208
Fig. 5.59	Medida de I_{corr} y resistencia eléctrica (Valor medio de tres probetas).	209
Fig. 5.60	Medida de I_{corr} y resistencia eléctrica (Valor medio de tres probetas).	211
Fig. 5.61.	Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica (kΩ).	213
Fig. 5.62.	Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica (kΩ).	215
Fig. 5.63	Esquema de la sección de probeta, muestra la profundidad de cloruros.	216
Fig. 5.64	Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica (kΩ).	217
Fig. 5.65	Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica (kΩ).	218
Fig. 5.66	Intensidad de corriente de corrosión I_{corr} ($\mu A/cm^2$) y r. eléctrica (kΩ).	219
Fig 5.67	Análisis TG. Datos de pérdida de masa entre 520-600ºC a 300 días	223

Fig. 5.68	Curvas DTG de pastas CV, CV10CL y CV10CL. 360 días de hidratación.	224
Fig 5.69a	Fotomicrografía de microhormigón CV sin adición de cal	226
Fig 5.69b	Fotomicrografía de microhormigón con cal (CV:CL)m.	226
Fig 5.69c	Fotomicrografía de microhormigón CV.sin adición de cal	227
Fig 5.69d	Fotomicrografía de microhormigón con cal CP(CV:CL)m.	227
Fig 5.69e	Fotomicrografía de microhormigón (CV:CL)m, con cal añadida	228
Fig 5.69f	Fotomicrografía de microhormigón (CV:CL)m, con cal añadida	228
Fig 5.69g	Fotomicrografía de microhormigón CV sin cal	229
Fig 5.70	Escurimiento 5.4.1c w/b 0,50, a) escurrimiento b) detalle del perfil final	232
Fig 5.71	Escurimiento CP:(CV:CL)m, a) escurrimiento b) detalle del perfil final	234
Fig. 5.72	Retracción de microhormigón atocompactante	234

Tablas

Tabla 2.1	Beneficio ambiental por cada 10% de sustitución de CP por SCM.	14
Tabla 2.2	Impacto medioambiental CP y CL, Argüello y Cuchí, (2008).	14
Tabla 2.3	Principales componentes del clínker de CP y sus características en las pastas de cemento hidratadas (Taylor, 1997).	17
Tabla 2.4	Calor de hidratación del cemento Portland (cal/g)	25
Tabla 2.5	Propiedades de los SCM de subproductos industriales (Canut, 2012).	30
Tabla 2.6	Composición química de cales cálcicas, EN 459-1	40
Tabla 2.7	Solubilidad de $Ca(OH)_2$ a diferentes temperaturas	40
Tabla 2.8	Densidad real de óxidos e hidróxidos y. g/cm^3.	40
Tabla 2.9	Requisitos generales para la autocompactabilidad, Anejo 17 EHE-08.	60
Tabla 2.10	Recomendaciones de los rangos típicos de los componentes del HAC. (Directrices Europeas SCC, 2006).	61
Tabla 2.11	Consistencia del hormigón fresco. Clases de escurrimiento UNE-EN 206-9 2013	61
Tabla 2.12	Variación de la solubilidad de Mg^{2+} en función del pH	68
Tabla 2.13	Nivel de corrosión en función de la velocidad de corrosión I_{corr} µA/cm^2 Andrade y Alonso (2001)	81

Tabla 3.1	Dosificaciones para el estudio de sistemas simples.	92
Tabla 3.2	Dosificaciones para el estudio de sistemas binarios.	92
Tabla 3.3	Dosificaciones para el estudio de sistemas ternarios (kg/m^3).	93
Tabla 3.4	Dosificaciones en kg/m^3 variando la relación w/b.	95
Tabla 3.5	Conglomerantes empleados en esta parte y código de identificación	95
Tabla 3.6	Ensayos programados de durabilidad del hormigón.	97
Tabla 3.7	Pruebas programadas de durabilidad de las armaduras	97
Tabla 3.8	Ensayos complementarios	97
Tabla 3.9	Dosificación en kg/m^3 en función w/c.	99
Tabla 3.10	Dosificación en kg/m^3 en función w/b=0,50.	99

Tabla 5.1	Dosificación 5.1.1a (kg/m^3).	131
Tabla 5.2	Dosificación 5.1.1b (kg/m^3).	133
Tabla 5.3	Dosificación 5.1.1c (kg/m^3).	135
Tabla 5.4	Dosificación 5.1.1d (kg/m^3).	137
Tabla 5.5	Dosificación 5.1.2a (kg/m^3).	139
Tabla 5.6	Dosificación 5.1.2b (kg/m^3).	141
Tabla 5.7	Dosificación 5.1.2c (kg/m^3).	143
Tabla 5.8	Dosificación 5.1.2d (kg/m^3).	145
Tabla 5.9	Dosificación 5.1.3a (kg/m^3).	147
Tabla 5.10	Dosificación, CP:CV:CL (kg/m^3).	149
Tabla 5.11	Dosificación, 5.1.3c (kg/m^3).	151
Tabla 5.12	Emisiones de CO_2 de microhormigones CP y (CV:CL)m	156
Tabla 5.13	Dosificación w/b=0,60 (kg/m^3)	157
Tabla 5.14	Dosificación w/b=0,50, (kg/m^3).	159
Tabla 5.15	Dosificación w/b=0,45 (kg/m^3).	161
Tabla 5.16	Dosificación w/b=0,40 (kg/m^3)	163
Tabla 5.17	Dosificación w/b=0,36 (kg/m^3)	165
Tabla 5.18	Dosificación aumentando (CV:CL)m (kg/m^3)	

Tabla 5.19	Resultados de resistencia a compresión (MPa)	171
Tabla 5.20	Propuesta de dosificación hormigón autocompactante.	172
Tabla 5.21	Resumen de f_c para w/b=0,5	174
Tabla 5.22	Dosificación de microhormigones (kg/m^3)	175
Tabla 5.23	Valores estimados de fc a 150 días de hidratación en MPa y resistencia relativa respecto de CV	176
Tabla 5.24	Proceso de degradación por la acción de Na_2SO_4.	186
Tabla 5.25	Proceso de degradación por la acción de Na_2SO_4.	187
Tabla 5.26	Valores de absorción de agua a 30 min y 72h	192
Tabla 5.27	Datos del ensayo y cálculo del coeficiente de migración de cloruros según, Norma NT BUILD 492.	195
Tabla 5.28	Datos del ensayo y cálculo del coeficiente de migración de cloruros según, Norma NT BUILD 492, tras 7 d de carbonatación acelerada 100% CO_2.	196
Tabla 5.29	Profundidad de carbonatación mm 7d CO_2. Datos de 5.3.1c	196
Tabla 5.30	Datos relevantes y cálculo del contenido de cloruros libres en microhormigón.	201
Tabla 5.31	Dosificación de microhormigones w/b= 0,5 (kg/m^3)	204
Tabla 5.32	Valores medios de R_P de las últimas dos determinaciones en kΩ.	214
Tabla 5.33	Valores medios de R_P de las últimas dos determinaciones en kΩ.	216
Tabla 5.34	Valores medios de R_P de las últimas dos determinaciones en kΩ	220
Tabla 5.35	Análisis DTG. Datos de pérdida de masa más significativas en %.	223
Tabla 5.36	Microhormigón con cal (CV:CL)m	230
Tabla 5.37	Microhormigón sin cal CV	230
Tabla 5.38	Dosificación de hormigón autocompactante variando w/b, en kg/m^3	231
Tabla 5.39	Valores de escurrimiento en hormigón fresco y resistencia a compresión en hormigón endurecudo.	231
Tabla 5.40	Dosificación de hormigón autocompactante w/b=0,5, en kg/m^3	233
Tabla 5.41	Valores de escurrimiento en hormigón	233

Termogravimetría.

En este anejo se incluyen las termogravimetrías realizadas a pastas endurecidas de los conglomerantes. Estas pastas endurecidas contiene finos calizos en una proporción finos/conglomerante= 0,25 para asemejarse lo más posible a microhormigón con áridos calizos.

Termogravimetría a 300 días de hidratación. Se ensayan cinco muestras perteneciente a cada uno de los conglomerantes estudiados en la Parte III.

CP	Fig. AIII.1
CP:CV	Fig. AIII.2
CP:CV10CL	Fig. AIII.3
CP:CV20CL	Fig. AIII.4
60CP:CV20CL	Fig. AIII.5
Comparativa	Fig. AIII.6

Termogravimetría a 360 días. Se ensayan los tres conglomerantes más significativos de la parte III

CP:CV	Fig AIII.7
CP:CV10CL	Fig AIII.8
CP:CV20CL	Fig AIII.9

Fig AIII.1Termogravimetria a 300 días de CP

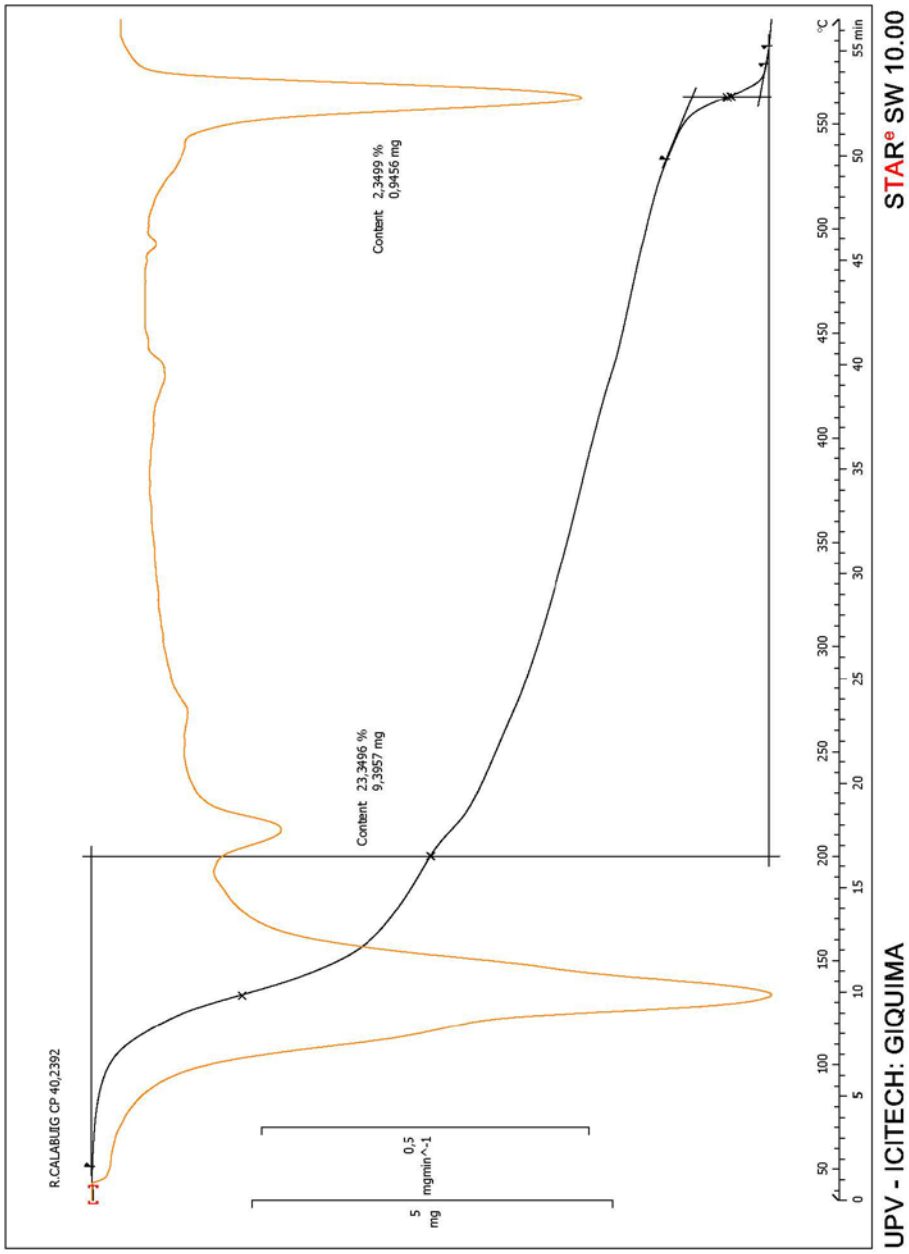


Fig AIII.2 Termogravimetria a 300 días de CV

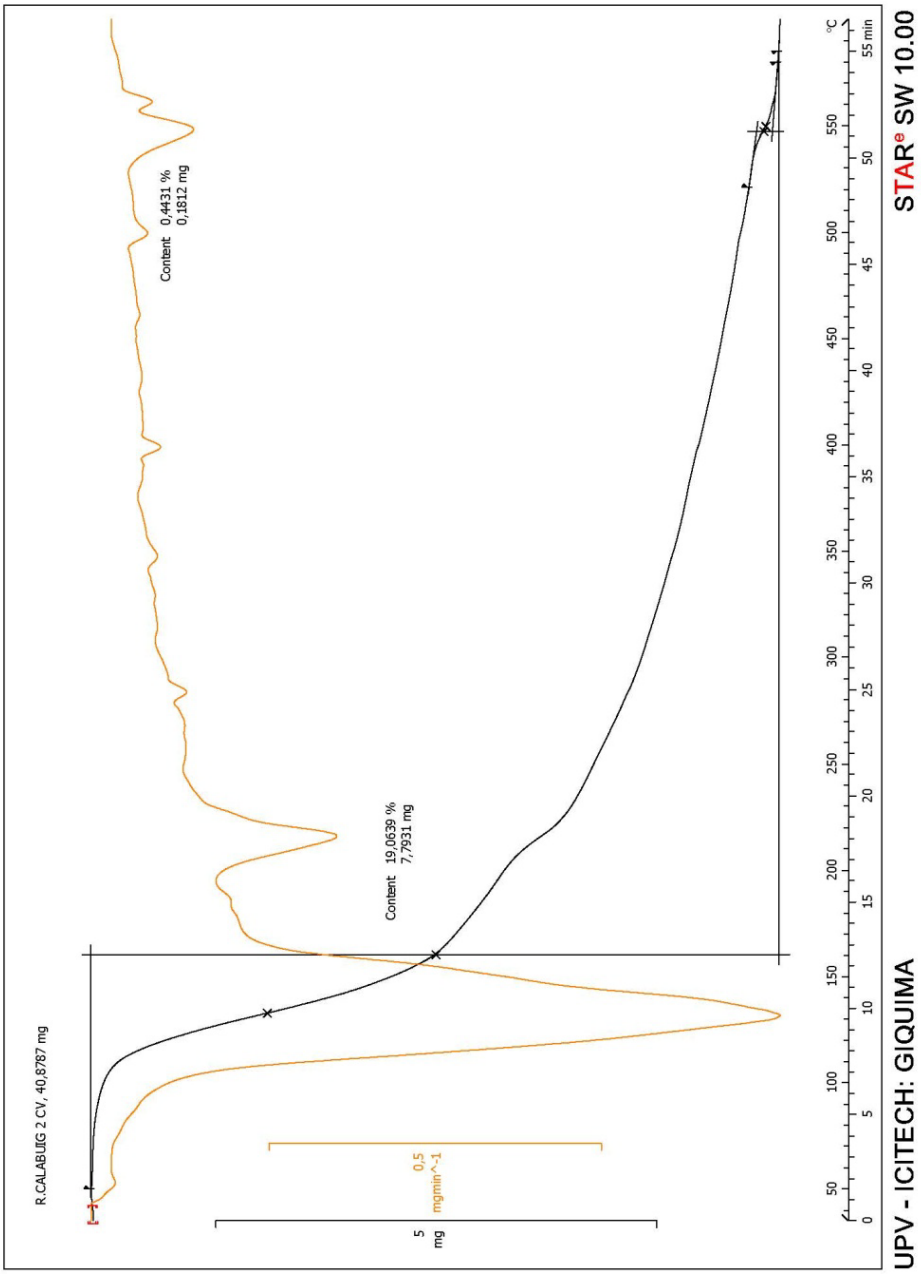


Fig AIII.3 Termogravimetria a 300 días de CV10CL

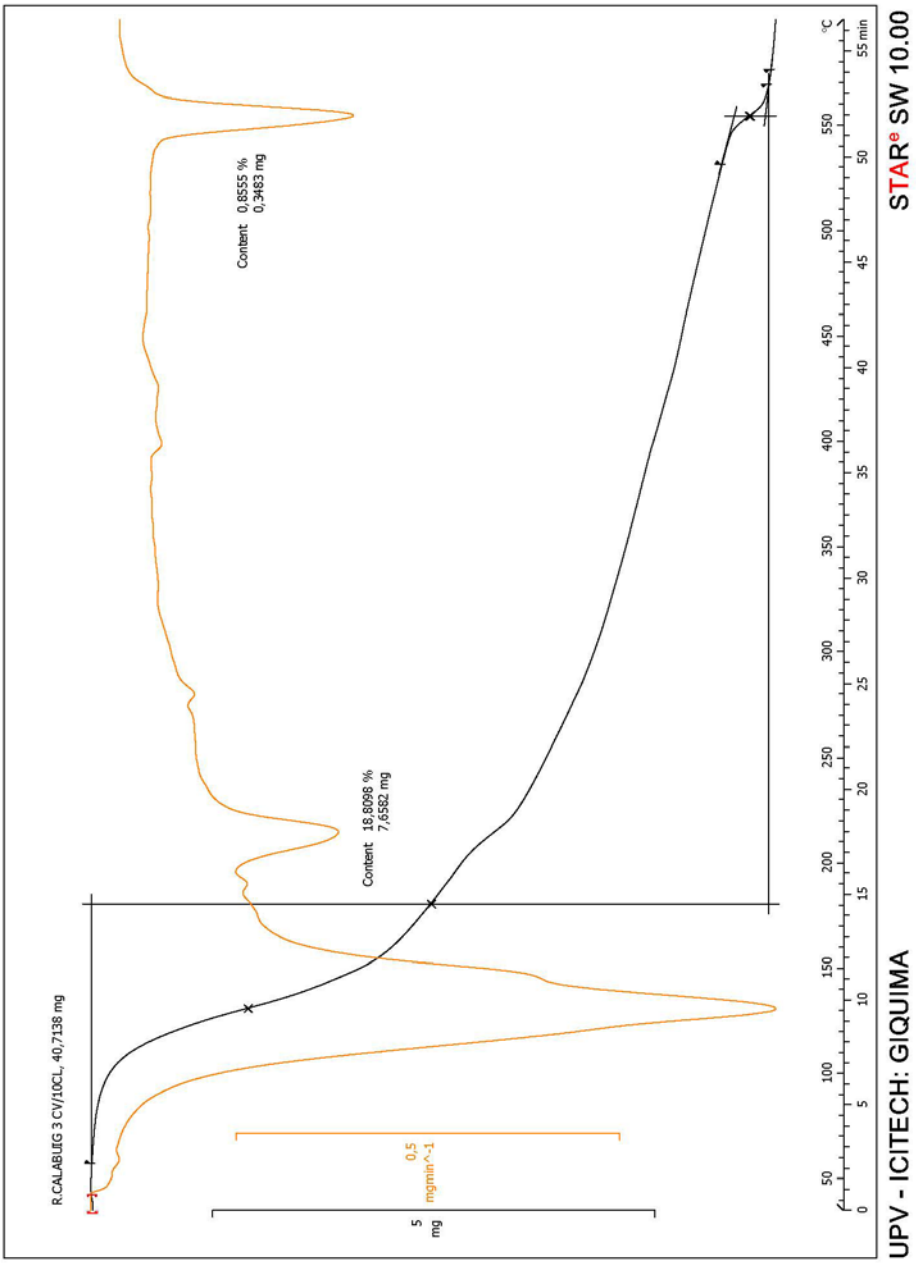


Fig AIII.4 Termogravimetria a 300 días de CV20CL

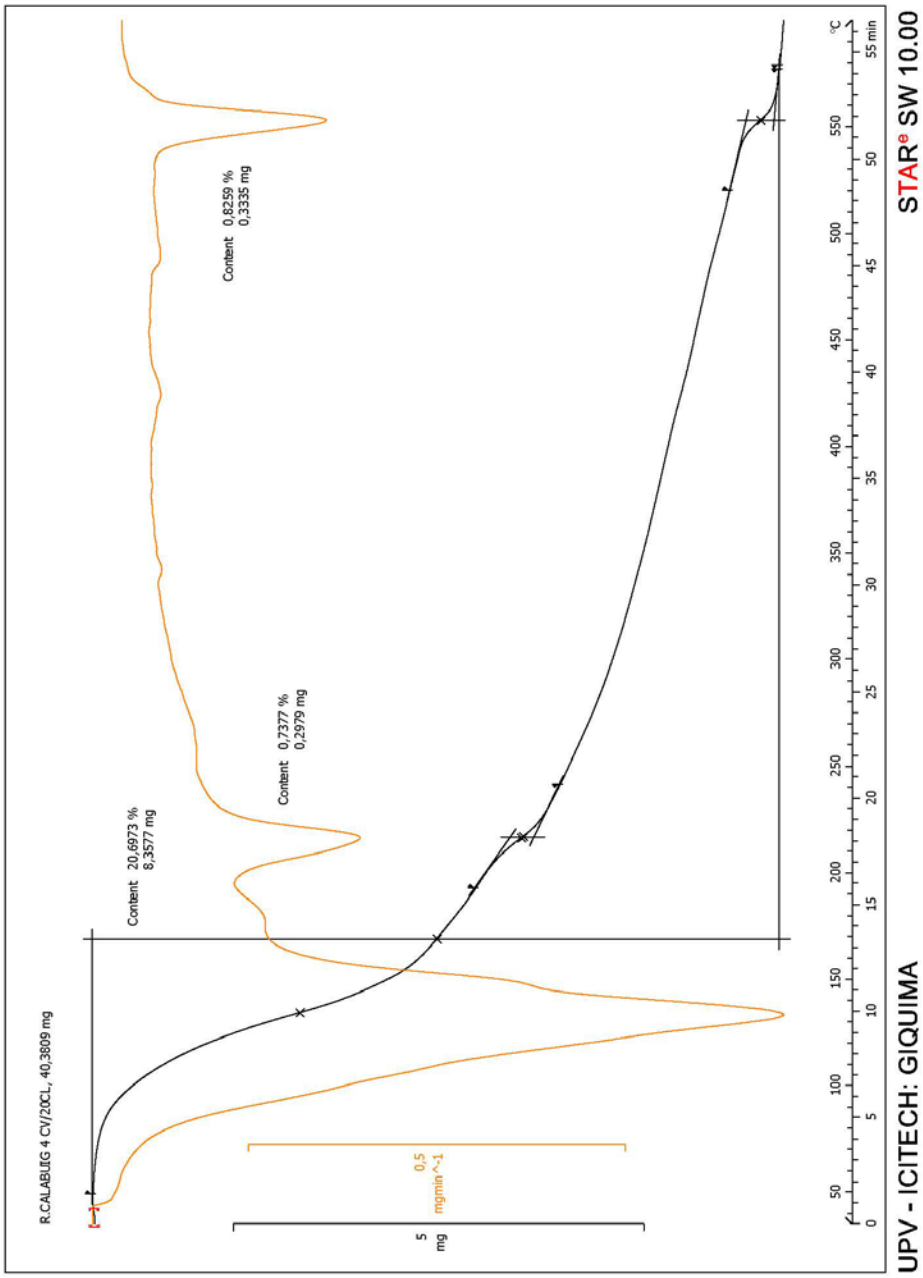


Fig AIII.5 Termogravimetria a 300 días de 60CV20CL

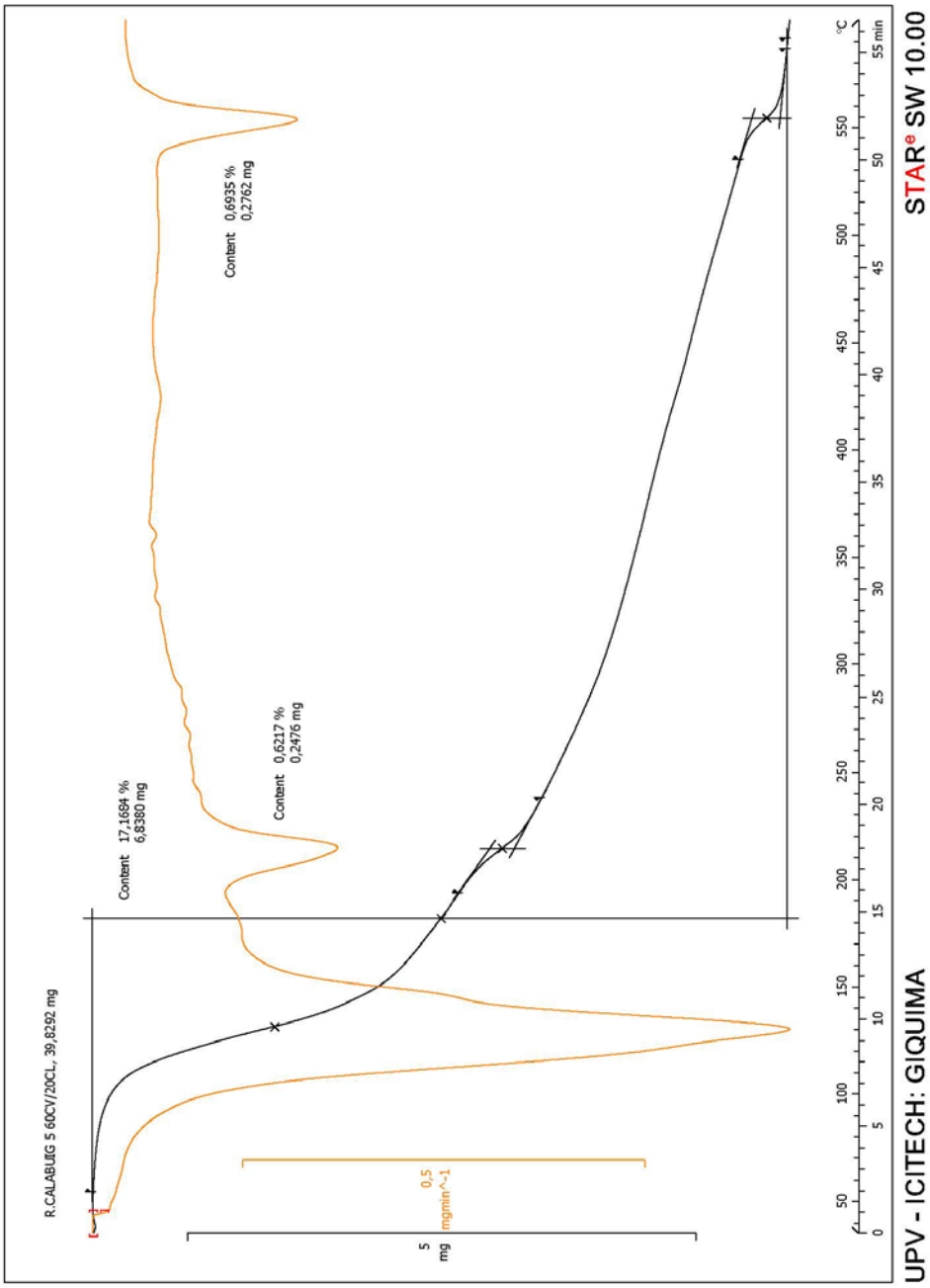


Fig AIII.6 Termogravimetria comparativa a 300 días

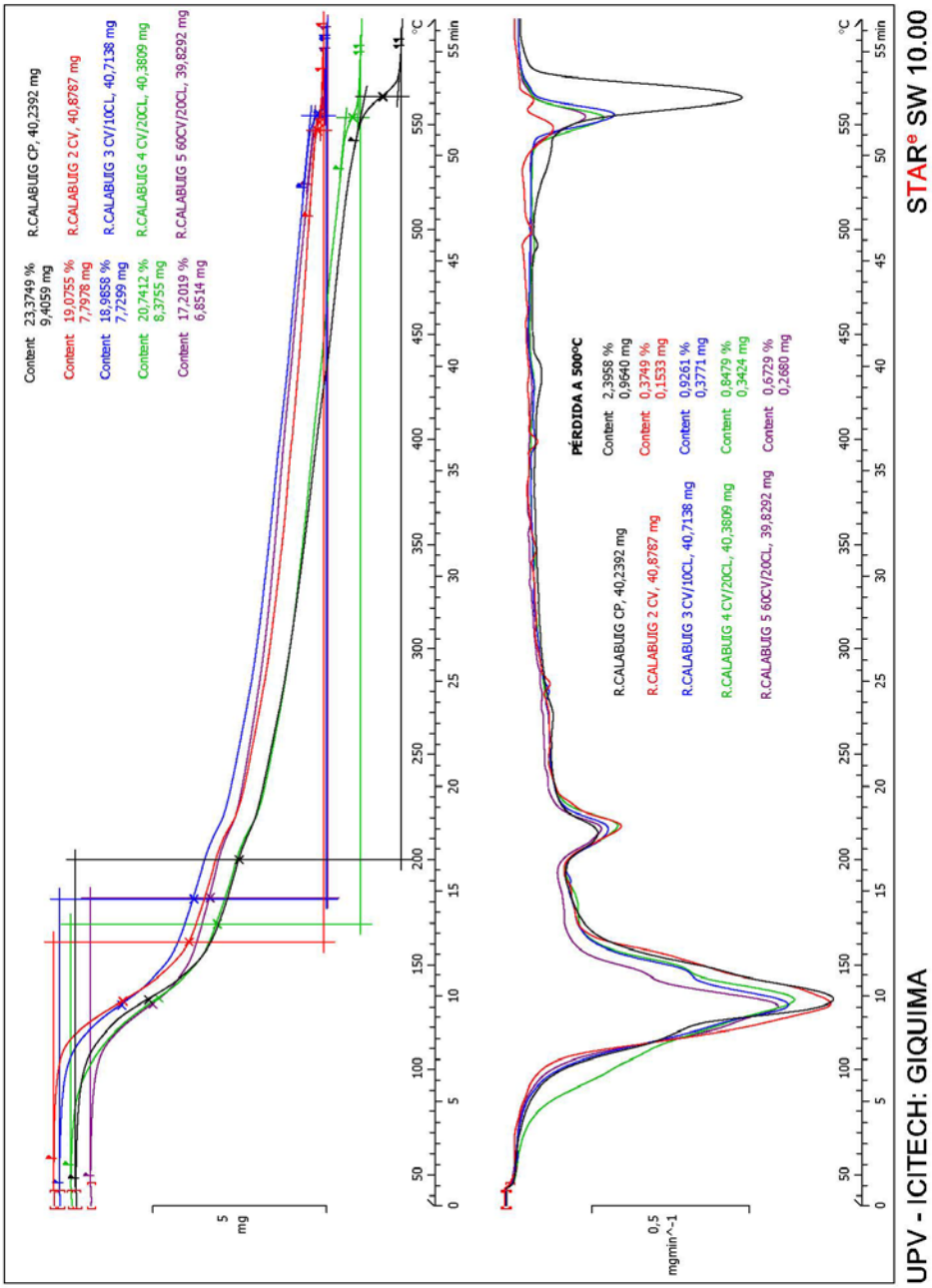
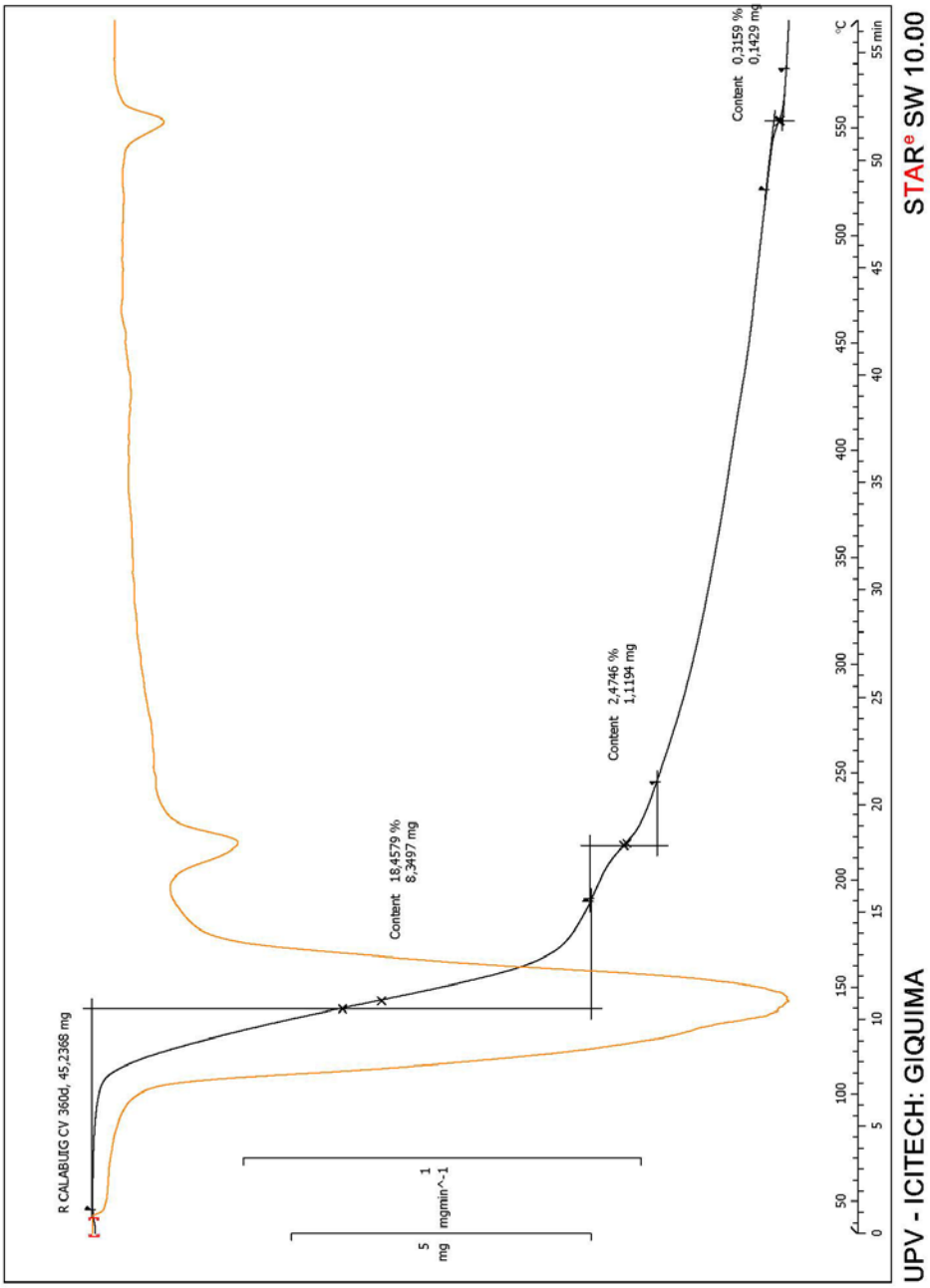
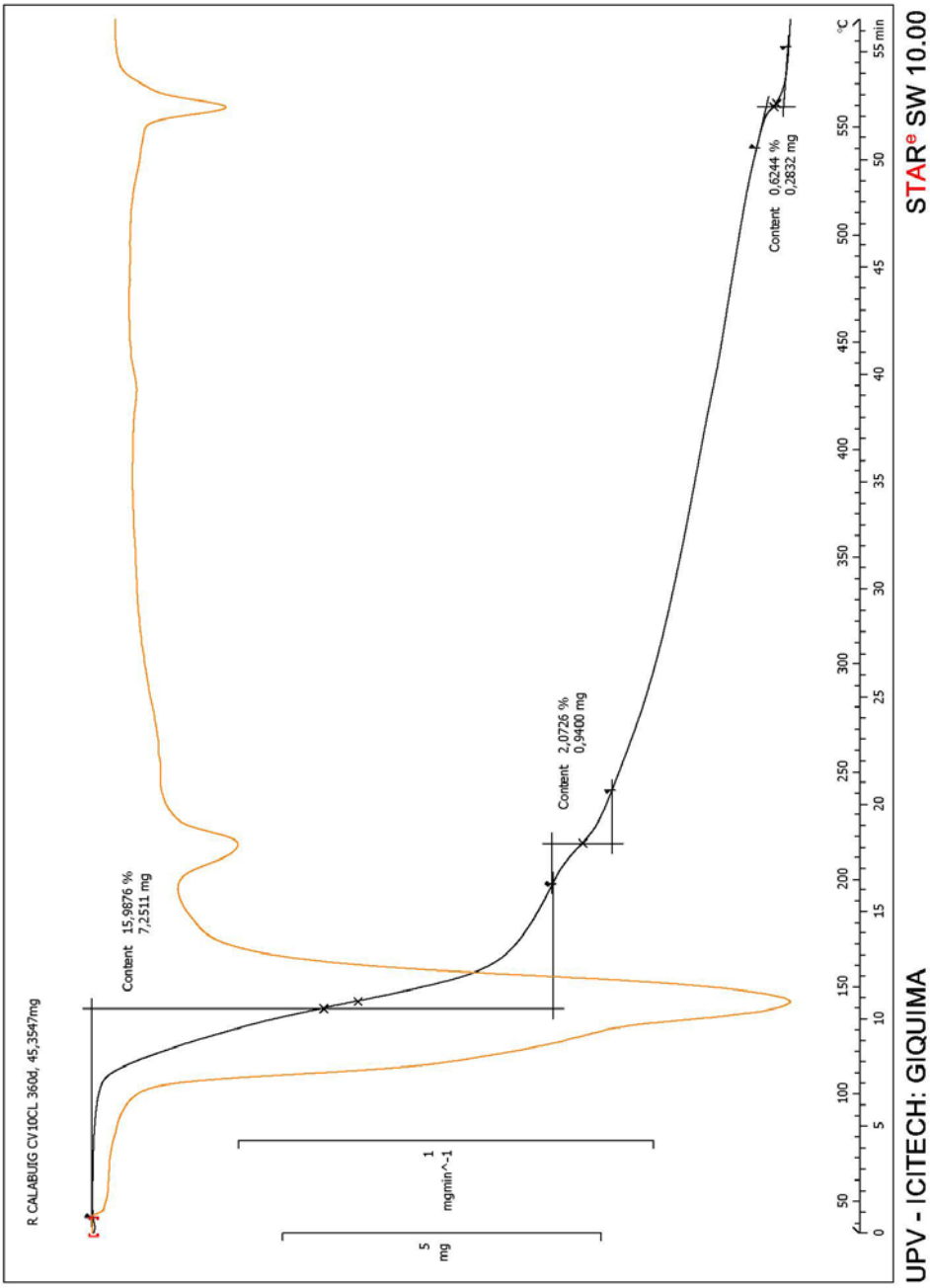


Fig AIII.7 Termogravimetría a 360 días de CV. Perdidas parciales



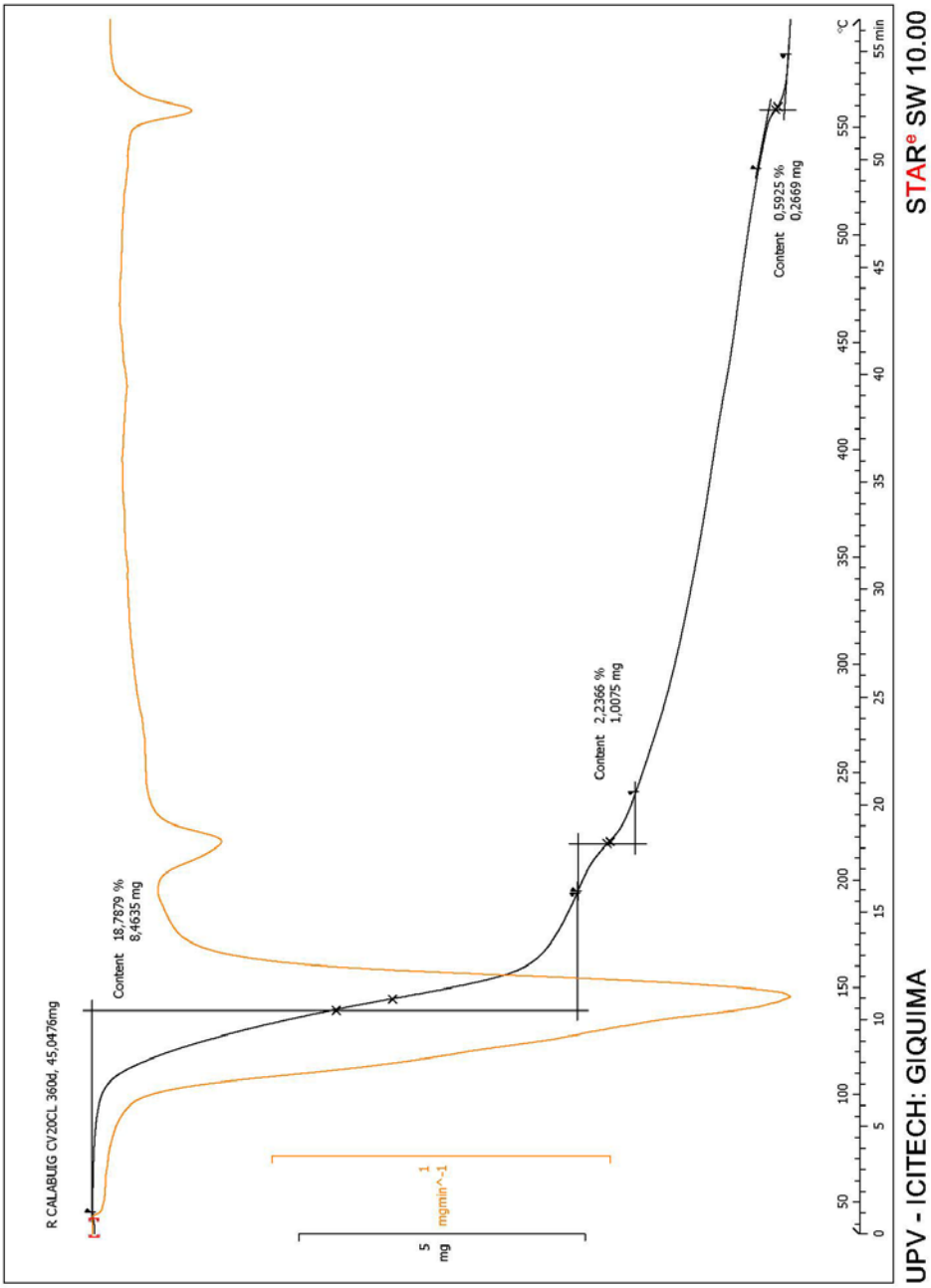
Pérdidas totales 25,70 %

Fig AIII.8 Termogravimetría a 360 días de CV10CL. Perdidas parciales



Pérdidas totales 24,20 %

Fig AIII.9 Termogravimetría a 360 días de CV20CL. Perdidas parciales



Pérdidas totales 26,98 %