

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE HIDRÓXIDO CÁLCICO SOBRE MEZCLAS CON ALTA SUSTITUCIÓN DE CEMENTO POR CENIZA VOLANTE.

TESIS DOCTORAL

PABLO LORCA ARANDA

Directores:

Dr. Jordi Payá Bernabeu.

Dra. Lourdes Soriano Martínez.

Dpto. Ing. De la Construcción y
proyectos de Ing. Civil.

Julio 2014



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Agradecimientos.

Antes de empezar y que me olvide, recordar y agradecer a todas las personas que directa o indirectamente me han apoyado y ayudado en la consecución de este trabajo.

También me gustaría agradecer los medios y ayuda prestada por el Laboratorio de Materiales de la Escuela de Ingeniería de la Edificación perteneciente al Departamento de construcciones Arquitectónicas, en especial a Rafa, Jesús y Elías, gracias por vuestro ánimo.

Al Departamento de Ingeniería Civil de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Alicante, por prestarme sus servicios e instalaciones, además agradecer los comentarios desinteresados. A Carlos, Tanis y Marcos. También agradecer a M^a del Carmen Camacho y su directores de trabajo final de carrera, por su colaboración en el desarrollo del capítulo de Corrosión.

A los técnicos de laboratorio Amparo, Pascual, Javier, Juan Monzó, Juan Franqueza, Paco y Enrique, gracias por vuestra colaboración en todo lo que he necesitado y por los ratos de conversación.

A los compañeros que ya se fueron, Roxana, Erich, Mauro, Esther, Walter, Jorge Akasaki, Jose Luis Pinheiro, y a los permanecéis aquí preguntándome “¿Cómo lo llevas?”, Jesús, Vicente, Edwin, Amín, Aitor, Javier Che, Noelia, Marian, Lucia; Yasna, Clara, Muchas Gracias por vuestros ánimos y por los almuerzos y cafeses que hemos compartido.

También agradecer la cercanía de los Doctores: Victoria Borrachero, Mercedes Bonilla, Ana Mellado y Pepe Monzó, gracias por vuestros comentarios y apoyos.

Y de forma muy especial Gracias a mis directores de Tesis Lourdes Soriano y Jordi Payá por ser tan sencillos y cercanos en todo momento dentro y fuera de la escuela. Gracias.

Por último, a mis padres y hermano.

“A mi mujer, bastón de todas mis decisiones e inquietudes, gracias por todo tu apoyo y comprensión”.





0.- Resumen.

Se conoce que la posibilidad de fabricar hormigones donde el porcentaje de cemento se puede reducir de manera considerable, generaría grandes beneficios económicos y medioambientales. Se sabe además que la sustitución de altos volúmenes de cemento Portland por ceniza volante aporta grandes mejoras a las propiedades del hormigón que lo contiene. Se consiguen con su uso mejoras ecológicas, económicas y tecnológicas. Mejoras en el ámbito ecológico por dos motivos: por una parte, se reducen las emisiones de efecto invernadero producidas por la fabricación del clínker y uso de materias primas, y por otra parte se reutiliza un material subproducto de la industria que de otra manera tendría que ser acumulado en algún vertedero sin utilidad alguna. Se producen mejoras económicas porque se utiliza un material residual que supone costes menores que el cemento. Y por último, mejoras tecnológicas, ya que el uso de la ceniza volante como puzolana puede mejorar aspectos de durabilidad y de resistencias a largo plazo. Pero el uso de adiciones puzolánicas en altas proporciones podría afectar al pH de la matriz cementante, la portlandita generada en la hidratación de los silicatos cálcicos del cemento Portland se verá reducida debido al efecto dilución; además, parte de esta portlandita reacciona con la puzolana. Por lo tanto, este aspecto debería tenerse en cuenta en el caso de tener hormigón armado, puesto que estas condiciones podrían llegar a favorecer el proceso de corrosión. El presente trabajo propone utilizar un aporte extra de hidróxido cálcico (HC) en matrices con sustitución de altos volúmenes de cemento Portland por ceniza volante (CV) y estudiar si dicho aporte influye positivamente en las propiedades mecánicas y de durabilidad del material.

En una primera fase (pastas) se estudiaron los sistemas cemento, cemento con un 50% de sustitución de cemento por ceniza volante y por último sobre la pasta que contiene ceniza volante se analizó el efecto de la adición de 10% de hidróxido cálcico. Dichas pastas se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico y resistencia mecánica. De los ensayos realizados se concluyó que la adición de HC en polvo mejoraba la reserva alcalina a largo plazo y que el comportamiento mecánico en esos sistemas se veía afectado negativamente.

Se ha profundizado en aspectos relacionados con la durabilidad de estos sistemas a través del estudio sobre morteros armados con adición de diferentes porcentajes de HC. Se analizó su durabilidad frente al ataque de CO_2 y cloruros: estos sistemas se caracterizaron por análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y se analizaron sus propiedades mecánicas; asimismo se evaluó la velocidad de carbonatación y el proceso de corrosión de las armaduras. En ambos ataques, la adición de hidróxido cálcico al sistema cemento-ceniza volante supone una mejora sustancial respecto al sistema con sustitución de ceniza volante. Incluso el comportamiento es muy similar al que presenta el mortero control de sólo cemento.

Tras la identificación de pérdidas de resistencias obtenidas al utilizar el HC en polvo, se propusieron dos formas de mejorar la dispersión de la cal en la matriz cementante. Para ello se trató previamente el HC en polvo de dos formas: por agitación mecánica en agua y por sonicación en suspensión acuosa. Ello supuso una mayor reducción en el tamaño medio de partícula respecto del material en polvo. De esta forma, se analizaron de nuevo las pastas por medio de termogravimetría, observándose mejoras en los porcentajes de fijación de cal por parte de la ceniza volante respecto a las pastas realizadas con la cal en polvo no tratada.

Los datos de resistencia a compresión y porosimetría por intrusión de mercurio, mostraron una leve mejora en los morteros que contenían HC sonicado respecto a los que contenían HC agitado. Los ensayos de porosimetría de mercurio muestran que la matriz con cal sonicada es mucho más compacta y tortuosa que la obtenida mediante el otro tratamiento. Se concluyó que el tratamiento de la cal por medio de la sonicación es el que puede ofrecer mejores prestaciones, y por ello se continuó el estudio exclusivamente con ese material procesado.

El siguiente paso en el estudio de la durabilidad de estos sistemas fue el análisis del transporte de cloruros a través de pastas, evidenciando una vez más que la adición de HC sonicado ayuda a estructurar una matriz más densa y compacta.

Estudios de durabilidad de los morteros frente al ataque de sulfatos de agresividad variable (sódico, magnésico y amónico), mostraron que a pesar de adicionar hidróxido cálcico (que podría aparecer como un punto débil frente a dicho ataque), estos morteros se comportaban mejor que aquellos que no adicionaban HC, manteniendo una mayor reserva alcalina frente al ataque a largo plazo y una mejor estabilidad de volumen.

Otro aspecto analizado se centró en el principio y final de fraguado de las matrices objeto del presente trabajo, destacando que el tratamiento de sonicado del hidróxido cálcico producía un acortamiento en los tiempos de fraguado respecto al resto de matrices estudiadas.

Como parte final del estudio se realizó una caracterización de hormigón de alta resistencia: propiedades mecánicas y de durabilidad. En este último apartado se vuelven a ratificar las bondades comentadas anteriormente respecto al uso del aporte extra de hidróxido cálcico sonicado.

En definitiva, los resultados obtenidos muestran que la adición de HC sonicada en mezclas que sustituyan altos volúmenes de cemento Portland por ceniza volante crea una microestructura más densa y compacta, con una mayor reserva alcalina y que además produce una mejora en sus propiedades mecánicas y de durabilidad. Se concluye por tanto que el proceso de sonicación previa de suspensiones acuosas de HC mejora significativamente las propiedades de morteros y hormigones de cemento Portland/ceniza volante.



0.- Resum.

Es coneix que la possibilitat de fabricar formigons on el percentatge de ciment es pot reduir de manera considerable, generaria grans beneficis econòmics i mediambientals. Se sap a més que la substitució d'alts volums de ciment Pòrtland per cendra volant aporta grans millores a les propietats del formigó que ho conté. S'aconsegueixen amb el seu ús millores ecològiques, econòmiques i tecnològiques. Millores en l'àmbit ecològic per dos motius: d'una banda, es redueixen les emissions d'efecte hivernacle produïdes per la fabricació del clínker i ús de matèries primeres, i d'altra banda es reutilitza un material subproducte de la indústria que d'una altra manera hauria de ser acumulat en algun abocador sense cap utilitat. Es produeixen millores econòmiques perquè s'utilitza un material residual que suposa costos menors que el ciment. I finalment, millores tecnològiques, ja que l'ús de la cendra volant com a putzolana pot millorar aspectes de durabilitat i de resistències a llarg termini. Però l'ús d'addicions puzolánicas en altes proporcions podria afectar el pH de la matriu cementant, la portlandita generada en la hidratació dels silicats càlcics del ciment Pòrtland es veurà reduïda a causa de l'efecte dilució; a més, part d'esta portlandita reacciona amb la putzolana. Per tant, aquest aspecte hauria de tindre's en compte en el cas de tindre formigó armat, ja que estes condicions podrien arribar a afavorir el procés de corrosió. El present treball proposa utilitzar una aportació extra d'hidròxid càlcic (HC) en matrius amb substitució d'alts volums de ciment Pòrtland per cendra volant (CV) i estudiar si dita aportació influeix positivament en les propietats mecàniques i de durabilitat del material.

En una primera fase (pastes) es van estudiar els sistemes ciment, ciment amb un 50% de substitució de ciment per cendra volant i finalment sobre la pasta que conté cendra volant es va analitzar l'efecte de l'addició de 10% d'hidròxid càlcic. Les dites pastes es van caracteritzar per mitjà d'anàlisi termogravimètric i resistència mecànica. Dels assajos realitzats es va concloure que l'addició de HC en pols millorava la reserva alcalina a llarg termini i que el comportament mecànic en eixos sistemes es veia afectat negativament. S'ha aprofundit en aspectes

relacionats amb la durabilitat d'estos sistemes a través de l'estudi sobre morters armats amb addició de diferents percentatges de HC.

Es va analitzar la seua durabilitat enfront de l'atac de CO_2 i clorurs: estos sistemes es van caracteritzar per anàlisi termogravimètric, difracció de rajos X i es van analitzar les seues propietats mecàniques; així mateix es va avaluar la velocitat de carbonatació i el procés de corrosió de les armadures. En ambdós atacs, l'addició d'hidròxid càlcic al sistema ciment-cendra volant suposa una millora substancial respecte al sistema amb substitució de cendra volant. Inclús el comportament és molt semblant al que presenta el morter control de només ciment.

Després de la identificació de pèrdues de resistències obtingudes a l'utilitzar el HC en pols, es van proposar dos formes de millorar la dispersió de la calç en la matriu cementant. Per a això es va tractar prèviament el HC en pols de dos formes: per agitació mecànica en aigua i per sonicació en suspensió aquosa. Això va suposar una major reducció en la grandària mitjana de partícula respecte del material en pols. D'esta manera, es van analitzar novament les pastes per mitjà de termogravimetria, observant-se millores en els percentatges de fixació de calç per part de la cendra volant respecte a les pastes realitzades amb la calç en pols no tractada.

Les dades de resistència a compressió i porosimetria per intrusió de mercuri, van mostrar una lleu millora en els morters que contenien HC sonicat respecte als que contenien HC agitat. Els assajos de porosimetria per intrusió de mercuri mostren que la matriu amb calç sonicada és molt més compacta i tortuosa que l'obtinguda per mitjà de l'altre tractament. Es va concloure que el tractament de la calç per mitjà de la sonicació és el que pot oferir millors prestacions, i per això es va continuar l'estudi exclusivament amb eixe material processat.

El següent pas en l'estudi de la durabilitat d'estos sistemes va ser l'anàlisi del transport de clorurs a través de pastes, evidenciant una vegada més que l'addició de HC sonicat ajuda a estructurar una matriu més densa i compacta. Estudis de durabilitat dels morters enfront de l'atac de sulfats d'agressivitat variable (sòdic,

magnèsic i amònic) , van mostrar que a pesar d'addicionar hidròxid càlcic (que podria aparèixer com un punt dèbil enfront del dit atac) , estos morters es comportaven millor que aquells que no adicionaven HC, mantenint una major reserva alcalina enfront de l'atac a llarg termini i una millor estabilitat de volum.

Un altre aspecte analitzat es va centrar en el principi i final de fraguat de les matrius objecte del present treball, destacant que el tractament de sonicació de l'hidròxid càlcic produïa un acurtament en els temps de fraguat respecte a la resta de matrius estudiades.

Com a part final de l'estudi es va realitzar una caracterització de formigó d'alta resistència: propietats mecàniques i de durabilitat. En aquest últim apartat es tornen a ratificar les bondats comentades anteriorment respecte a l'ús de l'aportació extra d'hidròxid càlcic sonicat.

En definitiva, els resultats obtinguts mostren que l'addició de HC sonicat en mesclades que substituïsquen alts volums de ciment Pòrtland per cendra volant crea una microestructura més densa i compacta, amb una major reserva alcalina i que a més produeix una millora en les seues propietats mecàniques i de durabilitat. Es conclou per tant que el procés de sonicació prèvia de suspensions aquoses de HC millora significativament les propietats de morters i formigons de ciment Portland/cendra volant.



0.- Abstract.

The possibility of producing concrete in which the percentage of cement could be considerably reduced would bring major economic and environmental benefits. Replacing large volumes of Portland cement with fly ash is known to significantly improve the properties of the concrete which contains it and its use leads to ecological, economic and technical improvements. Ecological improvements are due to two reasons: on the one hand, there is a reduction in greenhouse gas emissions produced by the manufacture of clinker and the use of raw materials; on the other hand, it allows a by-product of the industry to be reused which would otherwise have to be collected and stored in a rubbish tip with no further use whatsoever. There are economic benefits because a residual material is used, meaning lower costs than if cement were used. And finally, there are technical improvements because in the long term, the use of fly ash such as pozzolan can improve some aspects of durability and strength. However, the use of pozzolanic additions in high proportions could affect the pH of the cementitious matrix and the portlandite generated in the hydration of calcium silicates of the Portland cement will be reduced due to the effect of dilution. In addition, some of this portlandite reacts with the pozzolan. Thus, this aspect must be considered in the case of reinforced concrete, given that these conditions could contribute to the process of corrosion. This study proposes the use of an extra part of calcium hydroxide (CH) in matrices in which high volumes of Portland cement have been replaced with fly ash (FA) in order to analyse whether such an addition has a positive influence on the mechanical properties and the durability of the material.

The first phase (pastes) involved the analysis of the cement systems, cement with 50% of the cement replaced with fly ash and finally the effect of adding 10% calcium hydroxide to the paste which contained fly ash. These pastes were characterised by thermal analysis and mechanical strength. From the tests carried out, it was concluded that the addition of powdered CH improved the alkaline reserve in the long term and that there was a negative effect on the mechanical performance of these systems.

A deeper study was carried out on aspects related to the durability of these systems through the analysis of reinforced mortar with the addition of different percentages of CH. Their durability was analysed in the face of attacks from CO₂ and chlorides: these systems were characterised by thermal analysis, X-ray diffraction and their mechanical properties were analysed. Likewise, the speed of carbonation and the corrosion process of the reinforcements were evaluated. In both attacks, the addition of calcium hydroxide to the cement-fly ash system represented a substantial improvement over the system in which fly ash was used as a replacement. Even the performance was very similar to that of the control mortar made only of cement.

After identifying the loss of strength obtained when using powdered CH, two means of improving the dispersion of lime in the cementitious matrix were proposed. To that end, the powdered CH was treated previously in two ways: by mechanical agitation in water and by sonication in an aqueous suspension. This meant a greater reduction in the average particle size compared to the powdered material. The pastes were then analysed again by means of thermal analysis, observing improvements in the percentages of lime fixation by the fly ash with regard to the pastes produced using untreated powdered lime.

The figures for compressive strength and mercury intrusion porosimetry showed a slight improvement in the mortars which contained sonicated CH compared to those which contained agitated CH. The mercury intrusion porosimetry tests showed that the matrix with sonicated lime was much more compact and intricate than that obtained by means of the other treatment. It was concluded that the treatment of lime by sonication can offer better performance and for that reason the study continued exclusively with that processed material.

The following stage of the study of the durability of these systems was the analysis of the transport of chlorides through pastes, demonstrating once again that the addition of sonicated CH helps to structure a denser and more compact matrix.

Analysis of the durability of the mortars in the attacks by sulphates of varying degrees of aggressiveness (sodium, magnesium and ammonium), showed that despite adding calcium hydroxide (which could appear to be a weak point respect such attacks), these mortars performed better than those in which CH was not added, maintaining a greater alkaline reserve in the long term and greater volume stability.

Another of the aspects analysed focused on the beginning and end of the setting process of the matrices in this study, highlighting the fact that sonication of the carbon hydroxide reduced the setting time in relation to the rest of the matrices studied.

As a final part of the study, a characterisation of high strength concrete was carried out in terms of its mechanical properties and durability. This final section once again confirmed the positive aspects mentioned above with regard to the use of additional sonicated calcium hydroxide.

In short, the results obtained demonstrate that the addition of CH sonicated in mixtures in which large volumes of Portland cement have been replaced with fly ash creates a denser and more compact microstructure with a greater alkaline reserve which also improves its mechanical properties and durability. It can also be concluded that the process of prior sonication of aqueous suspensions of CH significantly improves the properties of mortars and concrete comprising Portland cement / fly ash.

Índice de contenido.

1.- Introducción.	21
1.1.- Los cementos y pastas de cemento.	23
1.1.1.- Hidratación del cemento Portland.	25
1.1.2.- Tipos de cemento.	27
1.1.3.- Cementos mixtos.	29
1.2.- Caracterización de las Cenizas Volantes.	32
1.2.1.- Clasificación.	33
1.2.2.- Características químicas y mineralógicas.	35
1.2.3.- Características físicas.	39
1.2.4.- Actividad puzolánica.	45
1.3.- Hidróxido cálcico. La cal.	46
1.3.1.- Tipos de cales.	47
1.3.2.- Propiedades de la cal.	49
1.4.- Huella de carbono.	50
1.4.1.- La huella de carbono en el sector de la construcción.	52
1.5.- Hormigón con altos volúmenes de ceniza volante.	55
1.6.- Sistemas compuestos por cemento portland, ceniza volante e hidróxido cálcico.	59
1.7.- Planteamiento del problema.	65
1.8.- Bibliografía.	67
2.- Objetivos.	73

3.- Experimental.	75
3.1.- Materiales.	75
3.2.- Equipos y procedimientos experimentales.	87
3.3.- Bibliografía.	126
4.- Resultados y discusión.	131
4.1.- Influencia de la adición de hidróxido cálcico en pastas con elevada sustitución de cemento por ceniza volante.	133
4.1.1.- Planteamiento experimental.	134
4.1.2.- Análisis termogravimétrico en pastas de ceniza volante e hidróxido cálcico.	135
4.1.3.- Análisis termogravimétrico en pastas de cemento con ceniza volante.	139
4.1.4.- Estudio de propiedades mecánicas en pastas.	147
4.1.5.- Estudio de microscopia electrónica (SEM).	150
4.1.6.- Análisis mediante termogravimetría en pastas de cemento-hidróxido cálcico.	153
4.1.7.- Estudio de propiedades mecánicas de morteros de cemento-hidróxido cálcico.	156
4.1.8.- Conclusiones parciales.	159
4.1.9.- Bibliografía.	161
4.2.- Estudio de la fijación de cal en pastas con la adición de diferentes tipos de hidróxido cálcico.	163
4.2.1.- Planteamiento experimental.	164
4.2.2.- Análisis termogravimétrico.	165
4.2.3.- Conclusiones parciales.	171

4.2.4.- Bibliografía.	172
4.3.- Durabilidad en morteros de cemento-ceniza volante molida con adición de diferentes porcentajes de hidróxido cálcico.	173
4.3.1.- Planteamiento experimental.	174
4.3.2.- Cinética de carbonatación de morteros.	174
4.3.3.- Estudio de la velocidad de corrosión de aceros en morteros carbonatados.	179
4.3.4.- Estudio de la velocidad de corrosión de aceros embebidos en morteros sometidos a un ataque por cloruros externos.	183
4.3.5.- Análisis mediante difracción de rayos X de pastas con cloruros.	186
4.3.7.- Análisis de pastas con cloruros mediante termogravimetría.	193
4.3.8.- Estudio de propiedades mecánicas en morteros.	201
4.3.9.- Conclusiones parciales.	206
4.3.10.- Bibliografía.	208
4.4.- Estudio de la eficacia del tratamiento de humectación y sonicado del hidróxido cálcico.	209
4.4.1.- Planteamiento experimental.	210
4.4.2.- Análisis granulométrico.	211
4.4.3.- Análisis termogravimétrico en pastas con cal humectada.	212
4.4.4.- Análisis termogravimétrico en pastas con cal sonicada.	215
4.4.5.- Estudio de propiedades mecánicas en morteros.	217
4.4.6.- Porosimetría por intrusión de mercurio en morteros.	219

4.4.7.- Conclusiones parciales.	222
4.4.8.- Bibliografía.	223
4.5.- Estudio de durabilidad de pastas con adición de hidróxido cálcico sonicado frente al ataque de cloruros.	225
4.5.1.- Planteamiento experimental.	226
4.5.2.- Difusión de cloruros.	230
4.5.3.- Análisis mediante termogravimetría de pastas con cloruros.	236
4.5.4.- Análisis mediante difracción de rayos X de pastas con cloruros.	240
4.5.5.- Conclusiones parciales.	243
4.5.6.- Bibliografía.	244
4.6.- Estudio de la durabilidad en morteros frente al ataque externo de sulfatos.	245
4.6.1.- Planteamiento experimental.	246
4.6.2.- Análisis del proceso de expansión.	249
4.6.3.- Conclusiones parciales.	259
4.6.4.- Bibliografía.	261
4.7.- Influencia de la adición de hidróxido cálcico en el principio y final de fraguado.	263
4.7.1.- Planteamiento experimental.	264
4.7.2.- Consistencia normal.	264
4.7.3.- Principio y final del fraguado.	265
4.7.4.- Estabilidad de volumen.	268
4.7.5.- Conclusiones parciales.	271



4.7.6.- Bibliografía.	272
4.8.- Estudio de hormigón de alta resistencia con sustitución de cemento por alto volumen de ceniza volante molida y adición de hidróxido cálcico.....	273
4.8.1.- Planteamiento experimental.	274
4.8.2.- Estudio de propiedades mecánicas.	277
4.8.3.- Estudio de capilaridad y permeabilidad.	281
4.8.4.- Estudio de migración y difusión de cloruros.	286
4.8.5.- Estudio de carbonatación.	293
4.8.6.- Conclusiones parciales.	300
4.8.7.- Bibliografía.	301
5.- Conclusiones generales.	303
6.- Líneas futuras de investigación.	305





1.- Introducció.

El cemento Portland ha contribuido sustancialmente al desarrollo económico de la sociedad moderna. Pero su fabricación, sustentada en el uso de recursos no renovables, ha generado la producción de grandes cantidades de gases efecto invernadero.

Las medidas a tomar para disminuir las emisiones de CO₂ durante la producción de cemento pueden ser clasificadas en dos grandes grupos: el primero se encamina hacia una mejora de la eficiencia del proceso de producción, disminuyendo los consumos de energía; y el segundo, reduciendo la producción de clínker, a través de la incorporación de las adiciones minerales durante el proceso de fabricación del cemento o sustituyendo parte de éste en la manufactura del hormigón. [1]

Los progresos alcanzados en el conocimiento de la ciencia del hormigón, el uso de modernas técnicas en la investigación de la química y microestructura del hormigón, así como del desarrollo de la industria de los aditivos químicos, han abierto nuevas perspectivas para el uso del hormigón como un material de construcción moderno. Estos resultados han revelado nuevos caminos hacia el desarrollo de hormigones de alta resistencia y mejor durabilidad con menores proporciones de cemento Portland.

El uso de pequeñas cantidades de cemento Portland y grandes cantidades de adiciones puzolánicas y otros subproductos combinados con aditivos de alto poder dispersante, se ven como una buena alternativa para reducir las emisiones producidas en la fabricación del cemento Portland [2].

La gran cantidad de subproductos industriales sin utilidad aparente representa un reto para los investigadores, y en ese sentido se deben proponer nuevas alternativas de reutilización y valorización de dichos residuos.

Cada vez más es habitual la incorporación de estos materiales a las mezclas cementantes, dichas adiciones mejoran en muchos casos las propiedades mecánicas y de durabilidad.

El sector de la construcción es hoy en día el que consume la mayoría de subproductos con carácter puzolánico, incorporándolos a sus mezclas hidráulicas como material cementante suplementario (MCS). El uso apropiado de estos materiales no sólo aporta beneficios económicos y ecológicos, sino que se obtienen algunas mejoras tecnológicas en el producto final. [3]

Las cenizas volantes son un ejemplo de subproducto con propiedades puzolánicas que contribuye a mejorar las propiedades de los morteros y hormigones que las incorporan. Reaccionan con el hidróxido cálcico producido en la hidratación del cemento dando lugar a nuevos productos cementantes de naturaleza similar a los producidos en la hidratación del cemento Portland. De este modo se mejora la resistencia mecánica a medio y largo plazo, del mismo modo que se produce una densificación de la matriz, se consigue una modificación en la distribución de la porosidad y se mejora, por tanto, su comportamiento frente al ataque de agentes externos.

La ceniza volante, asimismo, mejora la trabajabilidad de la mezcla cementante [4] y permite reducir la relación agua/material cementante, lo que se traduce en una mayor resistencia mecánica a largo plazo.

Varias características físico-químicas influyen en la actividad puzolánica, tales como: el contenido de componentes cristalinos/amorfo, su contenido de sílice activa, la distribución del tamaño de partícula y la superficie específica. [2]

1.1.- Los cementos y pastas de cemento.

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

más general, su capacidad para soportar los distintos tipos de degradación, también depende en una medida importante de la microestructura de la pasta y de las interfaces.

El cemento Portland es un material inorgánico finamente molido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece por medio de un conjunto de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia mecánica y estabilidad incluso bajo agua [5].

El cemento Portland constituye actualmente la base para los cementos más comúnmente usados. Se fabrica por calcinación de una mezcla de caliza y arcilla, u otros materiales de composición global similar, a temperaturas comprendidas entre 1300-1500 °C, lo cual provoca la fusión parcial del material [6].

El producto que sale del horno se denomina Clinker. Sus componentes principales son los *silicatos tricálcicos* y *bicálcicos* (C_3S y C_2S , respectivamente), el *aluminato* y el *ferroaluminato de calcio* (C_3A y C_4AF , respectivamente). También se añade *yeso* ($CS\ddot{S}$) al clinker antes de molerlo, para controlar la velocidad de hidratación de los aluminatos, y regular así el tiempo de fraguado.

La composición química y mineralógica del clinker del cemento Portland se muestra en la tabla 1.1.

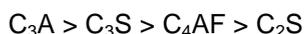
Tabla 1.1. Composición química y mineralógica media del clinker del cemento Portland [7].

Composición química		Composición mineralógica	
Óxido	Contenido (%)	Fases	%
CaO	66-67	Alita (C_3S)	50-60
SiO ₂	17-25	Belita (C_2S)	20-25
Al ₂ O ₃	3-8	C_3A	5-10
Fe ₂ O ₃	0,5-6	C_4AF	3-10
MgO	0,5-4		
Álcalis (Na ₂ O)	0,3-1,2		
SO ₃	2-3,5		

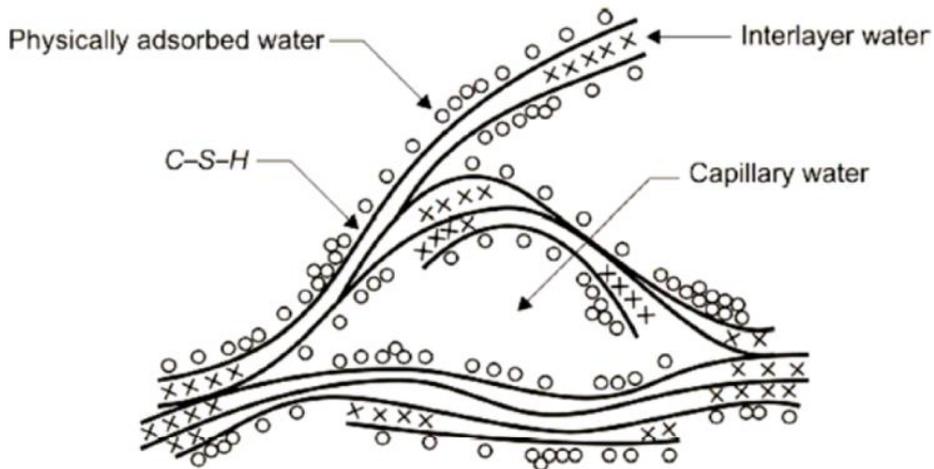
1.1.1.- *Hidratación del cemento Portland.*

La hidratación del cemento Portland lleva asociada una secuencia de reacciones químicas entre las fases del clínker, el sulfato cálcico y el agua, que conducen primero al fraguado y posteriormente al endurecimiento del material [8].

Desde un punto de vista químico, la hidratación es un proceso complejo de disolución-precipitación en donde la disolución de fases anhidras conduce a la formación de compuestos de menores solubilidades que las de los minerales anhidros del clínker, produciéndose la precipitación de hidratos coloidales y cristalinos. La velocidad con la cual las distintas fases del cemento Portland reaccionan con el agua es diferente y se ordena de la siguiente manera [7]:



Los aluminatos reaccionan primero, y son los principales responsables del fraguado, es decir, la solidificación de la pasta de cemento. La hidratación del C_3A y del C_4AF , en presencia de yeso, da lugar principalmente a sulfoaluminatos hidratados de calcio. El endurecimiento de la pasta de cemento, es decir, el desarrollo de resistencia que sigue a la solidificación, está gobernada por la hidratación de los silicatos. La hidratación del C_3S y del C_2S da lugar a silicatos hidratados de calcio formando un gel rígido que se indica como S-C-H. Está compuesto de partículas extremadamente pequeñas con una estructura laminar que tienden a aglomerarse en formaciones de unas pocas micras de tamaño, caracterizadas por espacios interlaminares de pequeñas dimensiones (< 2 nm) y por una gran área superficial ($100-700$ m²/g). La figura 1.1 muestra un modelo propuesto para describir esta estructura. Debido a la gran área superficial, el S-C-H puede dar una resistencia considerable a la pasta de cemento. Su composición química no está bien definida ya que la relación entre los óxidos de silicio y calcio puede variar según el grado de hidratación, la relación agua/cemento (a/c) y la temperatura (por ejemplo la relación C/S puede pasar de 1,5 a 2). . El S-C-H representa aproximadamente el 50-60% del volumen de la pasta de cemento completamente hidratada.

Figura 1.1. Modelo Feldman-Sereda para S-C-H [9].

En la reacción de hidratación del silicato tricálcico y bicálcico también se producen cristales hexagonales de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2 , portlandita); que según la reacción química de hidratación por cada dos moles de C_3S se producen tres moles de portlandita, mientras que por cada dos moles de C_2S se produce un único mol de portlandita.



Éstos cristales hexagonales, suelen tener dimensiones del orden de unas pocas micras y ocupan entre el 20 y el 25% del volumen de sólidos. No contribuyen a la resistencia de la pasta de cemento. Sin embargo, el Ca(OH)_2 , así como el NaOH y el KOH que están presentes en pequeñas cantidades, son muy importantes en relación con la protección de las armaduras, porque dotan de un pH alcalino de hasta 13,5 a la disolución de los poros presentes en la matriz endurecida.

1.1.2.- Tipos de cemento.

Con el objeto de establecer las prescripciones técnicas generales que deben satisfacer los cementos, así como regular su recepción, todos los cementos comercializados en España deberán cumplir con lo indicado en la “Instrucción para la recepción de cementos RC-08”. Esta norma permite asegurar que las obras en cuya construcción se empleen productos que incluyan cemento en su composición, satisfagan los requisitos esenciales exigibles.

En la tabla 1.2 figura la composición de los cementos comunes. Se designan con las siglas CEM seguidas de un número romano que indica su tipo. A continuación se indica el subtipo (según la proporción del clínker) y se especifica el componente principal distinto al clínker con una letra tipificada. Se indicará la clase de resistencia (32,5 – 42,5 – 52,5 MPa) así como resistencia inicial, R si es alta o N si es normal. La designación vendrá encabezada por la referencia a la norma UNE-EN 197-1.

1.1.3.- *Cementos mixtos.*

Consideramos, de forma genérica, como cementos mixtos, aquellos que se obtienen mediante la molienda o mezclado de cemento Portland con sustancias minerales particulares. Actualmente este tipo de cementos se usan de manera habitual; y entre ellos, aquéllos con la adición de materiales puzolánicos o escorias de alto horno molidas son de interés particular en relación a la durabilidad del hormigón armado.

Materiales puzolánicos.

Los materiales puzolánicos pueden ser o bien naturales, como algunas cenizas volcánicas o también tierras de diatomeas, o bien artificiales, como la ceniza volante y el humo de sílice [6]. Son principalmente materiales silíceos vítreos que pueden contener compuestos aluminosos pero que tienen un bajo contenido en calcio. No tienen propiedades ligantes por ellos mismos, pero cuando se mezclan con agua en presencia de cal (hidróxido cálcico) dan lugar, a productos de hidratación similares a los producidos en la hidratación del cemento Portland.

La cal necesaria para la reacción puzolánica en cementos que contienen adiciones puzolánicas, se consigue a partir de la hidratación del cemento Portland.

La pasta de cemento endurecida (comparada con la obtenida con cemento Portland ordinario) tiene un menor contenido en cal y un mayor contenido en S-C-H. En algunos casos, la puzolana contiene otros componentes reactivos, fundamentalmente alúmina, que puede modificar la naturaleza de los productos puzolánicos, formándose aluminatos cálcicos y silicoaluminatos cálcicos hidratados (A-C-H y S-A-C-H, respectivamente). La cantidad de adición puzolánica añadida al cemento Portland generalmente oscila entre un 5 y un 40% del contenido total de cemento. A este respecto se debería considerar cuánta cantidad de cal se produce en la hidratación del cemento Portland, ya que cualquier exceso de adición puzolánica no reaccionará y como consecuencia se comportará como una adición inerte.

a) Puzolana natural.

Se considera puzolana natural a un material sedimentario, normalmente de origen piroclástico, que se deriva de los sedimentos de erupciones volcánicas que producen depósitos incoherentes o depósitos compactos que se han transformado químicamente con el tiempo. El término puzolana deriva de la región italiana de Pozzuoli, al utilizar los romanos este tipo de sedimentos volcánicos como materia prima para sus construcciones.

Los materiales puzolánicos pueden además tener otros orígenes, como la tierra de diatomeas que se compone del esqueleto silíceo de microorganismos (algas marinas). La actividad puzolánica de estos materiales está relacionada con su componente silícea en estado vítreo y con su finura.

b) Ceniza Volante.

La ceniza volante es un subproducto de la combustión del carbón en las centrales térmicas. Los sistemas colectores retienen la ceniza como una fina partícula antes de que se descargue a la atmósfera. Las características de la ceniza volante varían de acuerdo con proceso de combustión, así como con la composición del carbón. Consta de partículas muy finas y de forma esférica (tamaño entre 1-100 μm y área superficial específica entre 300-600 m^2/kg).

El tiempo de residencia en el horno causa variaciones en el contenido alcalino y el grado de vitrificación de la ceniza volante.

La densidad promedio está sobre 2,3 g/cm^3 y aumenta con el contenido en óxidos de hierro y disminuye con el carbón inquemado [10].

c) Humo de Sílice.

El humo de sílice es un subproducto de la manufactura del silicio metálico y aleaciones de ferrosilicio. El interés en el uso del humo de sílice comenzó por un estricto esfuerzo por controlar la contaminación del aire, que implicaba detener la emisión del humo de sílice así como otros polvos y gases.

Las principales características del humo de sílice son un alto contenido en sílice, alta superficie específica y estructura amorfa. El tamaño medio de una partícula

es aproximadamente 100 veces menor que las de cemento Portland y su área superficial específica es muy alta: 13.000-30.000 m²/kg comparada con la de cementos Portland ordinarios (300-400 m²/kg).

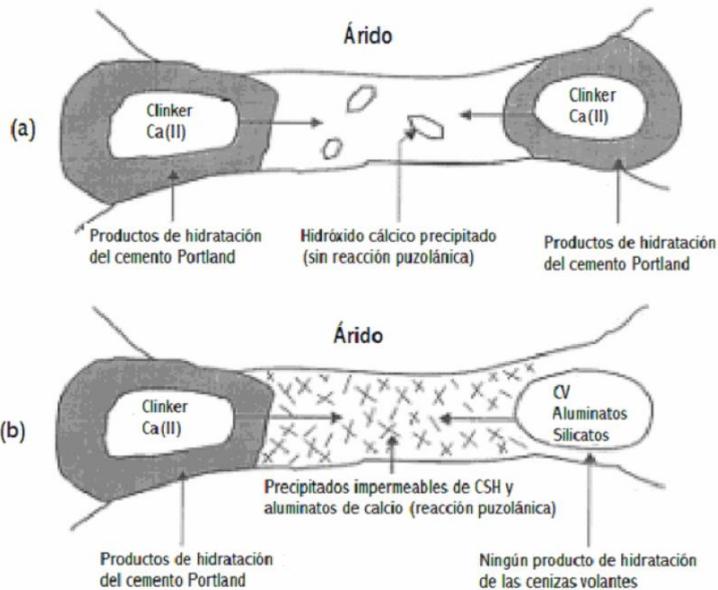
El papel del humo de sílice en los morteros y hormigones es doble, por un lado actúa como un efectivo filler debido a su finura y, por otro lado reacciona químicamente con el hidróxido cálcico procedente de la hidratación del cemento portland dando nuevos productos de hidratación. No sólo son estos los efectos conseguidos, sino también su inclusión produce un aumento en la adherencia de la pasta a los áridos y una disminución importante de la permeabilidad.

Como adición al hormigón las dosis empleadas suelen oscilar entre el 5-10% sobre el peso de cemento. Un exceso de humo de sílice sólo sirve como filler, que actúa de forma física y que suele tener una demanda de agua elevada [11].

Hidratación de los cementos mixtos.

La pasta de cemento obtenida con cementos mixtos difiere considerablemente de la obtenida con cemento Portland. La hidratación de los materiales puzolánicos consume cal y de esta forma se reduce su cantidad respecto a la pasta de cemento obtenida con cemento Portland. En la figura 1.2 se esquematizan las microestructuras de pastas de cemento endurecidas fabricadas con cemento Portland y con cementos mixtos. Se puede observar que la adición de CV conduce a la formación de productos de reacción muy finos que conllevan un refinamiento de los poros. Consecuentemente, se puede obtener un aumento en la resistencia a la penetración de agentes agresivos. Sin embargo, las reacciones de los materiales puzolánicos son más lentas que la hidratación del cemento Portland; por lo que este efecto sólo se conseguirá si el curado húmedo del hormigón es lo suficientemente prolongado [12].

Figura 1.2. Microestructura de pastas hidratadas de cemento Portland (a) y de cementos con adición de ceniza volante (b) [9].



1.2.- Caracterización de las Cenizas Volantes.

Las cenizas volantes fueron usadas por primera vez en los años 30 en EE.UU. Su primera aplicación a gran escala fue en el año 1948, cuando se usó en la construcción de la presa de Hungry Horse. Desde entonces, su uso ha ido creciendo, hasta llegar a ser la puzolana artificial más empleada en la construcción en las últimas décadas [13].

La norma UNE-EN 450-1 [13] "Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad" define las cenizas volantes como "un polvo fino de partículas principalmente de forma esférica

procedentes del carbón pulverizado quemado, las cuales poseen propiedades puzolánicas y que principalmente están compuestas de SiO_2 y Al_2O_3 ”.

Son utilizadas para la fabricación del vidrio, cerámica y en la elaboración de hormigones. En este último caso, la ceniza volante puede cumplir tres funciones diferentes [15]:

- a) adición activa incorporada directamente en la mezcladora.
- b) adición inerte, es decir, como elemento sustituto o complementario de las fracciones finas de los áridos, cuando éstos son deficitarios en ellas.
- c) en la preparación de los cementos comunes en cuya composición se incluye un determinado porcentaje de ceniza volante.

1.2.1.- Clasificación.

La clasificación más ampliamente utilizada es la recogida en la norma americana ASTM C618 [16]:

- Clase F: Cenizas volantes producidas normalmente a partir de la combustión de antracitas y carbones bituminosos y cuya suma de óxidos ácidos es mayor del 70 %. Poseen propiedades puzolánicas.
- Clase C: Cenizas volantes producidas normalmente a partir de la combustión de lignitos y carbones subbituminosos y cuya suma de óxidos ácidos es mayor del 50 %. Pueden llegar a contener proporciones superiores al 10 % de cal libre (CaO). Esta clase de cenizas, además de tener propiedades puzolánicas, también tienen propiedades hidráulicas.

Además de ésta, hay otras clasificaciones realizadas por otros autores [17] en las cuales se han manejado distintos criterios, como pueden ser: el tipo de carbón del

que proceden, el contenido de sílice reactiva o de CaO. Entre ellas destaca la que hace referencia a su composición:

- Silicoaluminosas: se corresponden a las de la clase F (ASTM C-618), de carácter exclusivamente puzolánico. Reaccionan lentamente con la cal y los álcalis. A este tipo corresponden las cenizas volantes que se emplearán en el apartado experimental de este trabajo.
- Sulfocálcicas: se corresponden con las de la clase C (ASTM C-618), de gran hidráulidad. Reaccionan formando rápidamente aluminato cálcico hidratado y etringita.
- Silicocálcicas: corresponden a un nivel intermedio entre las clases F y C, débilmente hidráulicas. Forman etringita, aluminato cálcico hidratado y gehlenita hidratada.

De acuerdo con la norma europea UNE-EN 197-1 estas cenizas pueden clasificarse como:

- Tipo V: Cenizas volantes silíceas que esencialmente están formadas por sílice reactiva (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3). La proporción de CaO reactivo será menor del 10% en masa. Se trata de un material fino con forma esférica y vítrea que presenta propiedades puzolánicas.
- Tipo W: Cenizas volantes calcáreas que esencialmente están formadas por óxido de calcio reactivo (CaO), sílice reactiva (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3). La proporción de CaO reactivo no será menor del 10% en masa. Se trata de un material fino con propiedades puzolánicas e hidráulicas.

1.2.2.- Características químicas y mineralógicas.

La composición química y mineralógica de las cenizas volantes depende de [18]:

- Las características de los constituyentes del carbón quemado.
- Tratamiento recibido:
 - o mecánico en los molinos.
 - o térmico en las calderas.
 - o eléctrico en los precipitadores electrostáticos.

Las cenizas volantes están compuestas en su mayor parte de materia mineral (70 - 80%), en forma de partículas fundamentalmente vítreas con una pequeña proporción de fase cristalina. El estado vítreo del material se debe al rápido enfriamiento después de una elevada temperatura de combustión, que a su vez influye en la composición mineralógica final. Así, cuando las partículas se enfrían lentamente unas se recristalizan parcialmente y otras permanecen vítreas, y cuando el enfriamiento es rápido la superficie externa de la mayoría de las partículas es vítrea y los componentes cristalinos suelen encontrarse dentro de la corteza vítrea, aunque, en ocasiones, ciertos compuestos cristalinos se nuclean en la superficie de algunas partículas. Los minerales más importantes encontrados en las cenizas volantes como inclusiones dentro de la fase vítrea o depositados en la superficie de las partículas suelen ser los siguientes: mullita, magnetita, sílice, hematites, aluminatos cálcicos, anhidrita y óxido de calcio libre [19].

Se ha comprobado que el tipo de componentes mineralógicos presentes en una ceniza volante depende de su contenido en cal. Por ejemplo, la mullita se suele encontrar en cenizas volantes con bajo contenido en cal, mientras que la

presencia de anhidrita, aluminato tricálcico y, en algunos casos, óxido cálcico, se puede observar en las cenizas con altos contenidos en cal [20].

En las cenizas con contenidos menores del 5% de CaO, los componentes cristalinos relativamente inertes (cuarzo, mullita y óxido de hierro) se encuentran embebidos en una fase vítrea de reacción lenta, rica en hierro y sílice; mientras que en las cenizas con contenidos de calcio por encima del 15 %, los componentes cristalinos cementantes (CaO, C₃A, anhidrita, etc.) se encuentran embebidos en una fase vítrea más reactiva y rica en calcio y aluminio [19].

La composición química de las cenizas varía según el carbón de procedencia. Así, las obtenidas al quemar hulla muestran una composición aproximada del 50 % de sílice, 30 % de alúmina, 7 % de óxido de hierro, 2 % de cal y entre 2 y 6 % de inquemados. Las cenizas precedentes de lignitos pueden tener altos o bajos contenidos en cal. Por ejemplo, la composición de las cenizas ricas en cal varía dentro de los siguientes límites: 23-50 % de SiO₂, 8-14 % de Al₂O₃, 8-20 % de Fe₂O₃ y 18-50 % de CaO. En la tabla 1.3 se presentan los valores máximos y mínimos correspondientes al análisis químico de cenizas españolas.

Tabla 1.3. Análisis químico de cenizas volantes españolas [15].

ÓXIDOS	VALORES (%)	
	MÍNIMOS	MÁXIMOS
SiO ₂	32,3	63,7
Al ₂ O ₃	21,0	35,2
Fe ₂ O ₃	5,10	26,0
CaO	1,30	12,5
MgO	0,50	2,7
SO ₃	0,20	2,6
Na ₂ O	0,03	0,7
K ₂ O	0,40	4,0
P.F	0,50	10,0

A continuación se indican algunos componentes más importantes en la caracterización química de la ceniza volante como son el contenido en sulfatos, humedad y pérdida por calcinación.

- *Trióxido de azufre* (SO_3): Los sulfatos predominantes en las cenizas volantes son el sulfato cálcico (CaSO_4), el sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el de potasio (K_2SO_4), estos últimos con pequeñas cantidades de magnesio. Aunque los sulfatos en las cenizas mejoran el desarrollo de resistencias en las edades iniciales, la cantidad total de sulfato se limita para asegurar que las cantidades de sodio y potasio introducidas en la mezcla no excedan las exigencias estipuladas para los cementos.
- *Humedad*: La absorción de humedad por parte de las cenizas se debe a varias causas, de las cuales las más importantes son [15], [18]:
 - El método utilizado en el despolvado de los humos procedentes de la combustión del carbón, que arrastran a las cenizas volantes.
 - El método utilizado en la recogida de las cenizas, que puede realizarse en estado seco o húmedo.
 - El sitio en que se depositan, que por lo general se hace a la intemperie, en zonas cercanas a la central.
 - El medio de transporte utilizado, ya que en algunos casos, para un traslado seguro es necesario una humectación previa debido a la finura del polvo.
- *Pérdida por calcinación*: Experimentalmente se ha comprobado que el carbón es el principal constituyente de la pérdida por calcinación. Cuando el contenido de carbón en una ceniza es superior al 12 %, se produce un aumento de la demanda de agua en la mezcla, respecto de una pasta de consistencia normal. Esto se debe a que la superficie específica del carbón es muy elevada. Además, también pueden absorber aditivos orgánicos como reductores de agua, aireantes, retardadores del fraguado, etc. utilizados para mejorar las características de pastas, morteros y

hormigones. Asimismo, las cenizas volantes con elevados porcentajes de carbón disminuyen la resistencia [18].

Se ha comprobado que las cenizas de la clase F suelen contener mayor cantidad de carbón que las de la clase C. También se ha observado que la fracción de cenizas comprendida entre 300 y 545 μm contiene de 3 a 10 veces más pérdida por calcinación que la que pasa por el tamiz de 45 μm [15].

Requisitos químicos de las cenizas volantes: Para ser utilizadas como adiciones en la preparación de cementos, en fábrica o en obra, las cenizas volantes deben cumplir con ciertas condiciones, entre las que se encuentran limitaciones a los contenidos mínimos de los óxidos de silicio (SiO_2), de aluminio (Al_2O_3) y de hierro (Fe_2O_3), y a los contenidos máximos de los óxidos de calcio (CaO), de magnesio (MgO), de azufre (SO_3) y álcalis, además de la humedad y pérdida por calcinación [15].

Según la norma UNE-EN 197-1 [5], las cenizas volantes deben de estar constituidas al menos en dos tercios de su masa por fase vítrea. Asimismo, deben de estar compuestas esencialmente por sílice reactiva y alúmina, y por cantidades variables de óxido férrico (Fe_2O_3) y de otros óxidos. El contenido de sílice reactiva no debe ser inferior al 25 % en masa.

Las cenizas volantes con un contenido de cal superior al 5 % pueden poseer hidraulicidad latente, así como propiedades puzolánicas, pero pueden dar lugar a inestabilidad por expansión diferida. Por lo tanto, los cementos que contengan cenizas volantes con más del 5 % de cal habrán de ser sometidos a un control severo de estabilidad de volumen.

Los requisitos químicos exigidos a las cenizas volantes según la Norma ASTM C-618, para determinados parámetros y óxidos se presentan en la tabla 1.4.

**Tabla 1.4. Requisitos químicos para las cenizas volantes
(Norma ASTM C-618)**

COMPONENTE		CLASE F	CLASE C
(SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃)	% Mín.	70,0	50,0
SO₃	% Máx.	5,0	5,0
Contenido humedad	% Máx.	3,0	3,0
Pérdida al fuego	% Máx.	12,0	6,0
MgO	% Máx.	5,0	5,0
Álcalis, como Na₂O	% Máx.	1,5	1,5

1.2.3.- Características físicas.

Las características físicas de las cenizas son función del proceso y eficiencia de las centrales térmicas. En consecuencia se produce una gran variabilidad entre las propiedades físicas de las mismas. Estas se refieren a:

- Aspecto, forma y granulometría.
- Demanda de agua.
- Estabilidad de volumen.
- Densidad.

Aspecto, forma y granulometría de las cenizas volantes: Las cenizas volantes secas se suelen presentar como un polvo muy fino y suave al tacto, cuyo color depende del contenido en óxido de hierro (Fe₂O₃) y de su riqueza en carbón. En general, son de un color gris más o menos claro [18], figura 1.3.

Figura 1.3. Comparación aspectual de la ceniza volante (izda) frente al cemento (dcha).



Las partículas de cenizas son fundamentalmente esféricas. Un examen en profundidad con el microscopio electrónico revela formas variadas: [15][19]

- esferas sólidas y lisas.
- esferas sólidas con crecimientos superficiales.
- cenosferas y plerosferas.
- partículas redondeadas con superficies picoteadas.
- partículas muy irregulares.
- aglomerados de partículas.

Las cenosferas son pequeñas esferas compactas (o huecas cuando atrapan gas dentro de la corteza delgada del material fundido), mientras que las plerosferas son esferas huecas rellenas de otras esferas de menor tamaño [19].

Para algunos investigadores, la forma de las cenizas depende de la procedencia del carbón que se utiliza en la combustión. Así, la hulla generaría partículas esféricas mientras que los lignitos generarían partículas de formas irregulares. Para otros, depende de la temperatura alcanzada en la central térmica, por lo que, si la temperatura es baja, como sucede en las centrales de lecho fluidificado (900 °C), la materia mineral que constituye las cenizas no funde y la forma final sería irregular. Cuando la temperatura es superior a los 1500 °C, como sucede en las centrales de fusión, las partículas serán esféricas y de superficie lisa [15].

En lo que se refiere a la granulometría de las cenizas volantes, se ha encontrado que prácticamente todas las partículas son inferiores a 250 μm , del 60 al 90 % inferior a 75 μm , llegando a alcanzar tamaños menores a 1 μm .

La distribución granulométrica puede ser muy amplia, influyendo, tanto en la reactividad química como en la demanda de agua cuando se incorpora la ceniza a un cemento. La granulometría se ve afectada fundamentalmente por el proceso térmico, el tipo de precipitadores de la central térmica, así como por el grado de pulverización del carbón de origen, y no tanto por su procedencia [20]. La finura de las cenizas y su contenido en la mezcla, es un factor determinante en la demanda de agua y, en consecuencia, en el desarrollo de resistencias de la mezcla en la cual se encuentran incorporadas. También se ha comprobado que cuanto más fina es una ceniza volante, menor es su contenido en carbón, mayor es la actividad puzolánica y más elevada la contribución a la resistencia mecánica de pastas, morteros y hormigones [15].

Superficie específica: La superficie específica se define como el número de unidades de área superficial contenidas en una unidad de masa; las unidades más empleadas son el cm^2/g . Con el fin de no provocar variaciones físicas en las propiedades del hormigón, sobre todo en la docilidad, es importante que las cenizas presenten superficies específicas próximas al cemento.

Un aumento en la superficie específica favorece la actividad puzolánica, debido a un mejor contacto entre partículas de cemento y cenizas. Algunos autores aseguran que a mayor superficie específica las reacciones se producen con una velocidad mayor, ya que la energía necesaria para activar la reacción es menor, por ser porcentualmente mayor el número de puntos activos de una ceniza volante con superficie específica elevada.

La superficie específica varía según el método utilizado para su determinación y el más empleado es el Blaine, cuyos valores en cenizas españolas van desde 1800 cm^2/g hasta 5000 cm^2/g [15].

Las cenizas volantes obtenidas en los precipitadores electrostáticos de polvo tienen una finura de 4000 a 7000 cm²/g; mientras que para las captadas de los ciclones o separadores mecánicos varía entre 1500 y 2000 cm²/g. Por último, las cenizas con finura superior a 10000 cm²/g proceden de precipitadores más sofisticados utilizados en la actualidad.

Según el Comité Técnico del CEMBUREAU, las cenizas volantes deben presentar una superficie específica igual o mayor de 2700 cm²/g y la variación no ha de ser superior a ± 500 Blaine.

Los resultados obtenidos con el método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) o de adsorción de nitrógeno para cenizas volantes son tres o cuatro veces superiores a los obtenidos con el método de Blaine, debido a que mide la totalidad de los huecos existentes en la superficie de los granos, obteniendo valores de 12000 cm²/g.

Demanda de agua: Las cenizas volantes absorben líquidos, especialmente agua, debido a su extremada sequedad inicial, al grado de finura que ofrece gran superficie de contacto y a su textura irregular y porosa. Algunos ensayos han encontrado que las cenizas brutas absorben sensiblemente más líquido que las trituradas o molidas. El agua sustituye el aire del material y separa las partículas, lo cual da al producto la aptitud de alcanzar la compacidad, bajo presión o fuerza centrífuga, que anteriormente no poseía.

Estabilidad de volumen: Se denomina estabilidad de volumen a la capacidad de una pasta, mortero u hormigón para resistir las tensiones internas producidas durante la hidratación del cemento sin sufrir variaciones de volumen ni grietas. Por el contrario, las alteraciones que ocurren cuando la pasta se ha endurecido, se denominan inestabilidad del volumen. Esta se debe a la lenta hidratación de la cal (CaO calcinada) o de la magnesia libre (MgO) del cemento. Algunas cenizas

volantes con altos porcentajes en cal (sulfocálcicas, clase C) pueden dar problemas de expansión por la presencia de cal libre.

La retracción se ve muy poco modificada por la adición de ceniza volante al cemento, y tal vez se deba a la diferencia granulométrica entre el cemento y la ceniza [18]. Cuando la granulometría de la ceniza es la misma que la del cemento, la retracción que se produce es idéntica a la del cemento puro, pero si el tamaño del grano de la ceniza volante es mayor que el del cemento la retracción disminuye, si el tamaño de grano es menor que el del cemento, la retracción aumenta, aunque ligeramente en ambos casos. También el aumento en la proporción de cenizas volantes disminuye el fenómeno de retracción.

Densidad de las cenizas volantes: La densidad aparente de las partículas de cenizas volantes varía, en general, entre 1,88 y 2,84 g/cm³. La densidad de la ceniza volante aumenta cuando se somete a un molido y se ha encontrado que para una densidad inicial de 2,44 g/cm³ después de ser molida durante 60 minutos cambia a 2,69 g/cm³ [21][22]. Estos resultados varían con el tipo y duración de la molienda. Asimismo, las densidades son distintas, en razón de la cantidad presente de cenosferas (partículas huecas) o de partículas macizas en las cenizas, así como del contenido de óxidos de hierro [23].

Requisitos físicos de las cenizas volantes

Las características físicas que deben cumplir las cenizas volantes para su utilización como adición al cemento, se establecen según las normas que a continuación se detallan:

- Determinación de la finura (UNE-EN 451-2:1995 [24]).
- Determinación del índice de actividad resistente (UNE 83 451:1986 EX [25]).

- Determinación de la demanda de agua (83 452:1988 EX [26]).
- Determinación de la estabilidad de volumen (UNE 83 453:1988 EX [27]).

Las cenizas que no cumplan con los requisitos contemplados en las normas UNE-EN 450-1:2006+A1:2008 [14] “Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad” y UNE-EN 450-2:2006 [28] “Cenizas volantes para hormigón. Parte 2: Evaluación de la conformidad” pueden ser rechazadas, como adición al cemento. Los límites exigidos se resumen en la tabla 1.5.

Tabla 1.5. Requisitos físicos de las cenizas volantes.

CARACTERÍSTICAS	VALORES
FINURA	
Cantidad máxima retenida tamiz 45µm	40 %
Cantidad máxima retenida tamiz 90 µm	15 %
ÍNDICE DE ACTIVIDAD RESISTENTE	
% Relativo a la resistencia del mortero control (a 28 días)	≥ 75 %
% Relativo a la resistencia del mortero control (a 90 días)	≥ 90 %
DEMANDA DE AGUA	
% Máximo relativo a la mezcla de referencia	100 %
ESTABILIDAD DE VOLUMEN	
Expansión máxima por el método de las agujas de Chatelier	10 mm

La normativa americana (ASTM 618) presenta algunas modificaciones respecto a la española. Así, el requisito de finura para la cantidad máxima de ceniza volante retenida sobre el tamiz 325 (45 µm), en húmedo es del 34 %, tanto para la clase F como para la clase C. También, el porcentaje máximo para el control de la demanda de agua de una ceniza de las clase F y C es de 105 %.

1.2.4.- Actividad puzolánica.

La actividad puzolánica se define como la capacidad del material para fijar la cal a temperatura ambiente y formar compuestos que tengan propiedades hidráulicas. Entendiéndose por propiedad hidráulica la capacidad de dicho producto para endurecer en presencia de agua [18].

Algunos autores establecen que la actividad puzolánica de las cenizas se debe a su composición y estructura vítrea que, a su vez, está condicionada por la temperatura en su formación y en su enfriamiento, de forma que, cuando existe un enfriamiento rápido después del tratamiento, la actividad puzolánica de la ceniza aumenta, y ésta disminuye si su enfriamiento se hace lentamente, causando la formación de fases cristalinas. Parece que también hay una cierta relación entre el tamaño de las partículas de cenizas volantes y su composición química, como se puede observar en la *Tabla 1.6* [29].

Tabla 1.6. Composición por fracciones de una ceniza volante.

PARTÍCULAS (μm)	SiO₂	Al₂O₃	SiO₂/ Al₂O₃
> 200	48,7	36,5	1,4
80 – 200	54,5	32,0	1,7
60 – 80	56,3	30,8	1,8
40 – 60	55,1	32,1	1,7
< 40	48,0	37,5	1,3

Estas diferencias afectan a la actividad puzolánica de las diferentes partículas de cenizas. Las partículas de cenizas más grandes tienden a actuar más como finos inertes que como componentes activos y las partículas más finas tienden a constituir la parte reactiva de la ceniza.

Es esencial determinar la actividad puzolánica de la ceniza volante cuando se quiere emplear como producto activo en una mezcla de conglomerante. Para ello,

se pueden utilizar algunas pruebas físicas/mecánicas y varios métodos químicos. Entre los primeros el más importante es el ensayo mecánico que mide la carga de rotura a compresión de mezclas de puzolanas con cemento Portland o cal, mediante el cual se determina el índice de la actividad puzolánica de la ceniza volante [30]. En cuanto a los segundos, hay un gran variedad, desde los basados en valoraciones químicas (método de Fratini, norma UNE.....) hasta los basados en métodos instrumentales (análisis térmico, difracción de rayos X, medidas de conductividad eléctrica en pastas y en suspensiones acuosas, etc...).

1.3.- Hidróxido cálcico. La cal.

Existen informaciones acerca del uso de la cal como material de construcción en el revestimiento de las pirámides de Egipto, unos 4000 años antes de Jesucristo. Se sabe que en la Muralla China se usó ampliamente el mortero de cal. También el pueblo romano conoció con mayor perfección el proceso de fabricación. Vitrubio estableció especificaciones para el uso de la cal en morteros, en enlucidos y en carreteras, en base a las cuales se construyó la Vía Apia. La mayor contribución de los romanos a la tecnología de la cal fue la adición de cenizas volcánicas ricas en sílice, con lo cual se obtenía un material que fraguaba bajo el agua a diferencia de la cal viva sin ninguna adición, que únicamente fraguaba al aire [31].

Durante siglos se ha considerado como caliza impura, inadecuada para la fabricación de cal, la que contenía arcilla, hasta que en el siglo XVIII, en Inglaterra, se comprobó que con esta caliza se obtenía una cal de mayor calidad. Vicat, en la segunda década del siglo XIX, definió la teoría de la hidráulidad afirmando que, cuando la caliza contiene una cierta proporción de arcilla íntimamente mezclada, da lugar, por cocción, a una cal hidráulica. Incluso llegó a fabricar una cal hidráulica artificial mezclando la arcilla y la caliza y cocinando después dicha mezcla. Por modificaciones y mejoras sucesivas del experimento de Vicat, se llegó al cemento Portland. Éste destronó a la cal hidráulica, adquiriendo rápidamente la hegemonía que hoy tiene en el campo de los conglomerantes.

La cal se emplea en agricultura, como enmienda de suelos en la obra civil, para estabilizar suelos; en la industria siderúrgica, que es su principal consumidor, en la industria química, como fuente de bases; en el saneamiento de aguas residuales, como regulador de pH, y en otros campos. Todo ello demuestra el amplio abanico de posibilidades de aplicación y producción creciente [32].

1.3.1.- Tipos de cales.

Los materiales ligantes son aquellos materiales que por medio de una transformación física, química o físico-química son capaces de unir entre sí otros materiales. Se clasifican en 2 grandes grupos:

Agglomerantes: Son aquellos ligantes que para unir otros materiales sufren una reacción física bien sea la evaporación de disolventes, de agua, enfriamiento, etc. Algunos de estos materiales son: el barro, asfalto, betún, brea, resinas, pegamentos, siliconas, plásticos y pinturas.

Conglomerantes: Para unir materiales sufren una reacción química llamada fraguado. Se subdividen en:

Aéreos: si sólo fraguan en el aire. A este grupo pertenecen la cal aérea y el yeso.

Hidráulicos: fraguan en el aire y en el agua. En este grupo se incluyen la cal hidráulica y el cemento.

Se llama cal a todo producto, sea cual fuere su composición y aspecto físico, que proceda de la calcinación de piedras calizas. Como consecuencia de las variaciones de composición de la roca de partida pueden obtenerse una serie de cales, que varían desde las cales muy puras, altamente cálcicas, hasta altamente hidráulicas, con contenidos de óxido de calcio de un 50% y aún menos. Así obtenemos dos tipos fundamentales de cales:

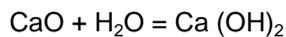
Cales aéreas: Cales que se componen principalmente de óxido e hidróxido de calcio y magnesio, los cuales endurecen lentamente al aire por la acción de CO_2

de la atmósfera. No presentan propiedades hidráulicas, es decir, no endurecen con el agua y se obtienen a partir de rocas calizas con contenidos en carbonatos superiores al 95%.

Cuando a una caliza más o menos pura la sometemos a una calcinación (900-1000°C) se verifica la siguiente reacción:



La cal viva es un producto inestable, por tener gran avidez por el agua, con la que reacciona de la manera siguiente:



Produciéndose hidróxido cálcico $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o cal apagada, desprendiéndose calor pulverizándose y aumentando considerablemente de volumen aparente. Esta avidez por el agua es tan grande que absorbe el vapor de agua de la atmósfera y la de las sustancias orgánicas, produciendo efectos cáusticos. Cuando el agua añadida ha sido la indispensable para formar el hidróxido se denomina cal en polvo siendo un producto pulverulento. Si una vez formada la cal en polvo se sigue añadiendo agua se forma cal en pasta.

La cal apagada o hidratada en pasta tiene la propiedad de endurecerse lentamente en el aire, enlazando los cuerpos sólidos, por la cual se emplea como conglomerante

Las calizas naturales casi nunca son la especie química carbonato de calcio, pues le acompañan otros componentes como la arcilla, magnesia, hierro, azufre, álcalis y materias orgánicas, las cuales al calcinarse transfieren a la cal propiedades que dependen de la proporción de la que forman parte en la piedra caliza. Ello da lugar a que se formen cales grasas, magras o hidráulicas.

Las cales aéreas presentan las siguientes formas [33]:

Cales **clase Q**: Cales aéreas viva constituidas principalmente por óxido de calcio (CaO) y de magnesio (MgO), producidos por la calcinación de caliza. Dentro de este tipo se encuentran la CL 90-Q y la CL 80-Q. Donde el número indica el porcentaje mínimo de CaO + MgO, siendo el MgO menor al 5%.

Cales **clase S**: Cales aéreas apagadas o hidratadas, resultantes del apagado controlado de las cales vivas. Están compuestas principalmente por hidróxido de calcio. Dentro de este tipo de encuentran la CL 90-S y la CL 80-S.

1.3.2.- Propiedades de la cal.

Hidraulicidad.

Las cales aéreas tienen propiedades hidráulicas bajas o nulas, dependiendo éstas de la relación entre los silicatos y aluminatos respecto al óxido de calcio.

Densidad.

La densidad real de la cal aérea es del orden de $2,25 \text{ g/cm}^3$.

Estabilidad de volumen.

La cal sufre un aumento de volumen una vez colocada en obra (varios meses después). Las causas más frecuentes de este aumento de volumen son:

- Presencia de óxido de magnesio sin hidratar, su hidratación es muy lenta y puede suceder meses después de ser colocada en obra con la consabida expansión.
- La existencia de cal libre sin hidratar, al apagarse después aumenta de volumen.

Resistencia mecánica.

Las cales tienen una resistencia no mayor de 50 kg/cm^2 por lo que individualmente se emplean en piezas no resistentes.

Aplicaciones y usos de la cal.

Tiene un amplio campo de utilización en muchos ámbitos, el más importante en construcción es hacer más manejable la colocación de los morteros. Es utilizada para la realización de morteros, revocos y enfoscados, recubrimientos o blanqueos y como estabilizadores de suelos en carreteras.

1.4.- Huella de carbono.

En la actualidad ya nadie duda del grave deterioro ambiental que sufre el planeta como consecuencia de las actividades humanas. El modelo de desarrollo que ha seguido la humanidad durante siglos, basado en los principios de explotación de los recursos para extraer el máximo beneficio en el menor tiempo posible, sin considerar el impacto que esto podía generar en los ecosistemas y las poblaciones, ha resultado del todo insostenible y ha generado graves problemas que requieren acciones inmediatas.

Una de las consecuencias más importantes de este modelo insostenible es el Cambio Climático. Hace más de 20 años que los científicos comenzaron a alertar del aumento de la temperatura media global y su impacto en el complejo sistema climático terrestre.

El Cambio Climático esta ocasionado principalmente por la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) que en su combustión para producir energía liberan CO₂ a la atmosfera, así como otros gases en menor proporción; a todos estos se les denomina Gases de Efecto Invernadero (GEI). Desde la revolución industrial, el modelo de desarrollo ha tenido como motor estas fuentes de energía. Sin embargo, los impactos ambientales que produce este modelo, así como lo costoso del mismo, hacen necesaria la transición hacia un modelo energético basado en el ahorro, la eficiencia, las energías renovables y la justicia social.

En 1988 se creó el Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) que hasta la fecha ha publicado 4 informes que confirman la evidencia de estos cambios en el clima y su correlación directa con las actividades humanas.

Es un hecho que el Cambio Climático es un tema que cada vez interesa y preocupa más a nuestra sociedad. Para hacer frente a esta amenaza y tratar de reducir el calentamiento global y sus consecuencias, la comunidad internacional creó la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático con el objetivo de desarrollar medidas vinculantes de reducción de los GEI, llegando en 1997 a la creación del Protocolo de Kioto, el cual recoge el compromiso de los países desarrollados para reducir las emisiones de GEI (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre). Asimismo, el protocolo regula el comercio de emisiones entre países y establece mecanismos de ayuda para que los países menos desarrollados puedan cumplir sus compromisos para la reducción de emisiones.

En este marco, la Unión Europea se comprometió a reducir durante el periodo 2008- 2012 sus emisiones de GEI un 8% respecto a los niveles de 1990 [34]. Cada país miembro de la UE tiene obligaciones diferentes en relación con el compromiso comunitario de reducción de emisiones. España debe lograr la estabilización de GEI en el 115% del nivel de 1990. El valor actual supera en un 34,45% al objetivo establecido por el Protocolo de Kioto. Eso significa que todavía debemos aumentar los esfuerzos por reducir las emisiones de GEI en todo el país. Las actividades empresariales deben adoptar medidas dirigidas a minimizar el impacto total que sus organizaciones tienen sobre el clima en referencia a las emisiones de GEI.

Esto pasa inicialmente por el conocimiento de la cantidad de emisiones que produce su actividad. Existen diversas herramientas para su cálculo, además de normas internacionales, con el fin de realizar estas determinaciones de manera correcta y emitir los informes de emisión de GEI.

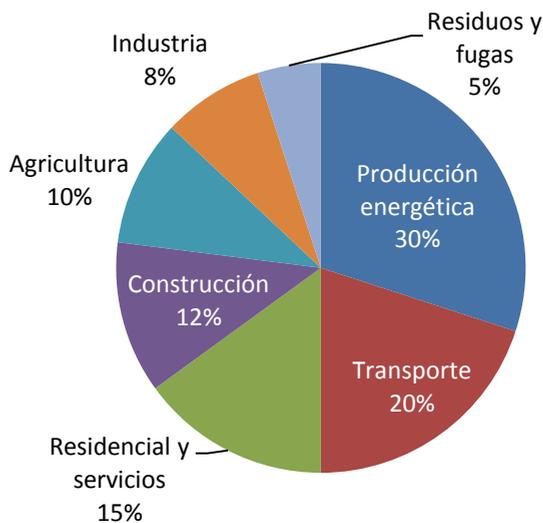
Una vez conocido este dato, las empresas dispondrán de información suficiente para poder plantear medidas de reducción y/o compensación de sus emisiones de GEI, y así, reducir su contribución al cambio climático global [35].

1.4.1.- La huella de carbono en el sector de la construcción.

La construcción es una de las actividades económicas que contribuye de forma significativa a la generación de gases de efecto invernadero (GEI).

Figura 1.4. Porcentajes relativos de emisiones de GEI por sectores a nivel mundial.

Fuente: http://www.wwf.es/que_hacemos/cambio_climatico/causas/



De todos los GEI, el CO₂ supone prácticamente la totalidad de los emitidos en el sector de la construcción; de ahí que nos limitaremos al cálculo de emisiones de este gas, sin considerar los restantes.

El sector de la construcción es el responsable de aproximadamente el 30% de las emisiones de CO₂ en la Unión Europea, es el que más energía consume y el que más residuos genera; además emplea el 60% de los materiales que se extraen en el continente. Esto es debido a que la mayor parte de las construcciones están hechas con hormigón armado o con estructuras metálicas de acero; ambas industrias llevan asociadas altas emisiones de CO₂.

En concreto, el hormigón armado es el material de construcción más comúnmente utilizado. Este hormigón armado tiene asociadas elevadas cantidades de emisiones de CO₂, por una parte por la producción de las armaduras y, por otra parte y fundamentalmente, por la propia fabricación del hormigón. Éste es normalmente fabricado con Cemento Portland como conglomerante, un producto que lleva asociadas importantes emisiones de CO₂. De hecho según Gjørvi [36] por cada tonelada de cemento se produce una tonelada de CO₂.

La producción de cemento representa el 5% del total de las emisiones del mundo [37].

Esto es debido a que no solamente es necesario el triturado de las materias primas que constituyen el cemento, sino que es necesario someter éstas a temperaturas muy altas, y para ello es necesario, por un lado la energía eléctrica, del orden de 100kwh por tonelada de clínker de cemento producida, y por otro entre 80 y 110 Kg de combustible fósil, habitualmente carbón.

La descomposición de la caliza en la preparación del clínker supone aproximadamente la mitad del total de las emisiones de CO₂ asociadas a la fabricación del cemento, debido a la reacción de descarbonatación de esta materia prima:



Algunos estudios han intentado mitigar estos números y han apostado por una mejora de la tecnología de la empresa cementera, ya que la energía cada vez es más cara y las energías renovables en este sector aun no son muy utilizadas.

Otros estudios han tratado de dar con una alternativa en el combustible utilizado, sin por ahora demasiados resultados (por ejemplo, se han incorporado de forma experimental residuos procedentes de la actividad ganadera como las harinas cárnicas, o por ejemplo residuos de la depuración de aguas urbanas) [38].

Sin embargo, otros realizan grandes sustituciones de cemento por subproductos industriales, tales como humo de sílice, escorias de alto horno y ceniza volante; a nivel de investigación, se ha propuesto el uso de cenizas de lodos de depuradora y residuos agrarios como la ceniza de cáscara de arroz, ceniza de bagazo, etc..., con el fin de reducir el uso de clinker de cemento Portland y, por tanto, reducir también las emisiones de efecto invernadero asociadas en la producción de éste.

El reto para la comunidad científica en el campo de la ingeniería civil en el futuro próximo, será realizar proyectos en armonía con el concepto de desarrollo sostenible, y esto implica el uso de materiales de altas prestaciones producidos con un coste más reducido y un menor impacto ambiental.

El hormigón de cemento Portland es el material de construcción más utilizado mundialmente. Desafortunadamente, la producción de cemento Portland emite grandes cantidades de CO₂ a la atmosfera. Desde un punto de vista de desarrollo global sostenible, es imperativo usar materiales cementicios suplementarios (MCS) como sustitución de altos porcentajes de cemento en la industria del hormigón. El material cementicio suplementario más disponible mundialmente es la ceniza volante, como subproducto de las plantas termoeléctricas de carbón [39][40].

El futuro del hormigón debería también encaminarse hacia la producción del denominado "Green Concrete", hormigón diseñado para reducir el impacto medioambiental comparado con el hormigón tradicional. La red "Concrete for the Environment" ha definido "Green Concrete" como: *"Una estructura medioambientalmente sostenible es aquella que está constituida de manera que el impacto ambiental durante la totalidad de su ciclo de vida, incluyendo el uso de la estructura, se ha reducido al mínimo"* [41].

Esto significa que la estructura necesita ser diseñada y producida para una vida media específica, cargas, impacto ambiental, estrategias de mantenimiento,

necesidades energéticas, etc... Esto se podrá conseguir aprovechando las propiedades del hormigón que son beneficiosas desde el punto de vista ambiental, tales como la alta resistencia, buena durabilidad y la elevada capacidad térmica. Además, el hormigón y sus constituyentes deberán ser producidos por procesos medioambientales adecuados.

1.5.- Hormigón con altos volúmenes de ceniza volante.

En la actualidad, importantes avances en la tecnología del hormigón revolucionan la industria de la construcción. Entre los más notables avances pueden citarse, por un lado, la evolución de los aditivos reductores de agua de alto rango (superfluidificantes); por otro, los hormigones con alto contenido de ceniza volante (HVFA).

El término HVFA describe a aquellos hormigones con un contenido muy bajo de agua, en el cual al menos el 50% de la masa de cemento Portland es reemplazada por cenizas volantes (FA por sus siglas en inglés).

En 1980, CANMET desarrolló un hormigón que incorporaba altos volúmenes de ceniza volante y que presentaba características de hormigones de altas prestaciones, como elevada resistencia mecánica, baja permeabilidad, alta durabilidad y además era respetuoso con el medioambiente [42], [43].

Feldman y col. [44] encontraron que las pastas de cemento con altos volúmenes de ceniza volante, inician su reacción con la portlandita generada en la hidratación del cemento entre los 3 y 7 días, y que después de 91 días todavía existen cantidades considerables de ceniza y portlandita sin reaccionar; se forman principalmente productos de hidratación, en forma de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), que suelen presentar una baja relación calcio/silicio.

Berry y col. [45] afirma que a edad temprana, las cenizas volantes realizan un efecto relleno de espacios y están implicadas en la formación de etringita (AFt). A largo plazo ayudan en la reacción de hidratación a través del proceso puzolánico, principalmente en la formación de silico-aluminatos cálcicos hidratados de carácter cementante.

Xu y col. [46] y Xu y Sarkar [47] atribuyen la baja resistencia a edad temprana en sistemas de altos volúmenes de ceniza volante al efecto dilución, al sustituir grandes cantidades de cemento; esto haría que la relación agua/cemento fuera más alta y, por lo tanto, perjudicial para el desarrollo de resistencias mecánicas a dichas edades tempranas. A medida que aumenta la edad de curado, las cenizas volantes tienen un doble efecto: mejorar el contacto entre las partículas y también consumir Ca(OH)_2 en la reacción puzolánica desarrollando nuevos productos de hidratación.

Zhang [48] sugiere que, como la mayor parte de las partículas de ceniza permanecen sin reaccionar incluso después de un largo período de curado, éstas pueden ser consideradas como micro-agregados reactivos.

Para disminuir las emisiones de CO_2 de la fabricación del clinker portland debe reducirse el consumo de éste y sustituirse por adiciones cementantes. Sin embargo, el uso de grandes volúmenes de adiciones puzolánicas incrementan el riesgo de la auto-neutralización de la matriz debido al excesivo consumo de hidróxido de calcio durante la reacción puzolánica.

Las propiedades del hormigón con grandes volúmenes de sustitución pueden ser mejoradas sustituyendo el cemento por una mezcla cal-puzolana. La presencia de cal adicional reduce el riesgo de auto-neutralización, aún para grandes volúmenes de sustitución. La presencia de cal incrementa la concentración de iones Ca^{+2} , para contribuir a la reacción puzolánica, y al incremento de iones OH^- que

favorecen la disolución de las fases amorfas de la puzolana. La presencia de cal conduce al incremento de iones OH^- , cuya tarea es romper los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al en la puzolana, y con ello acelerar el comienzo de la reacción puzolánica [49], [50].

Kim y Lee [51] trabajaron con mezclas de altos volúmenes de ceniza volante, escoria y como árido fino utilizaron cenizas de fondo. Analizaron cómo influyen las diferentes dosificaciones en la fluidez, densidad y resistencia a compresión en morteros. El uso de cenizas de fondo como 100% de árido fino y la sustitución de cemento por ceniza volante o escoria mejora la trabajabilidad de los morteros, además su densidad se sitúa por debajo de 1700 kg/m^3 . Además los autores clasifican estos morteros como impermeables dado que obtienen un coeficiente de absorción K menor de $0,5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{h}^{1/2})$.

Saravanakumar y Dhinakaran [52] analizaron las propiedades mecánicas de los diferentes hormigones sustituyendo árido natural por árido reciclado además de sustituir cemento por altos volúmenes de ceniza volante. Comentan que existe el interés por motivos económicos y ambientales de maximizar el uso de áridos reciclados y subproductos industriales como la ceniza volante. De los resultados obtenidos, concluyen que la sustitución de árido natural por árido reciclado afecta a las mezclas reduciendo las prestaciones de resistencias a compresión. Con una sustitución del 40% de cemento por ceniza volante se alcanzó una resistencia de 37 MPa, la cual consideran aceptable utilizando un material residual. También con una sustitución del 50% de árido reciclado y 50% de ceniza volante como sustitución de cemento se obtiene una resistencia a compresión razonable (27,54 MPa) comparada con los 50 MPa deseados en el apartado experimental. Con esta última dosificación se obtendría una reducción del 40% en el coste económico respecto a la mezcla referencia.

Chung-Ho Huang y col. [53] trabajaron sobre diferentes mezclas y sus propiedades mecánicas de hormigones que contienen muy altos volúmenes de ceniza volante tipo F. Los autores utilizan dos tipos de ceniza volante con alta y baja pérdida al fuego (7,8% y 4,6%). Desarrollan hormigones con sustitución del 20-80% de cemento por ceniza volante, con los que analizaron sus propiedades en estado fresco y endurecido. Determinaron que el tiempo de fraguado se prolongaba conforme se aumentaba la proporción de ceniza volante. Los hormigones amasados con ceniza volante con baja pérdida al fuego muestran mejor resistencia mecánica que los fabricados con ceniza con alta pérdida al fuego. El módulo de elasticidad de estos hormigones tiene una tendencia similar que la evolución de resistencia a compresión, aumentando considerablemente entre 28 y 365 días.

El Chabib y Syed [54] estudiaron las propiedades en estado fresco de los hormigones autocompactables con altos volúmenes de materiales cementicios suplementarios (MCS): trabajabilidad, deformabilidad, capacidad de llenado, contenido de aire y resistencia a la segregación; y por otro lado también midieron propiedades de estos hormigones en estado endurecido, propiedades de permeabilidad, retracción y resistencia a tracción y compresión.

Realizaron 20 mezclas con sustitución de hasta el 70% de cemento por ceniza volante de tipo C y F, escoria y humo de sílice. Concluyeron que se pueden hacer altas sustituciones de cemento por MCS manteniendo las propiedades de trabajabilidad, resistencia y durabilidad. En hormigones autocompactables con mezclas binarias, 30% cemento + 70% escoria, se observa una mejora en las propiedades en estado fresco. También desarrolla una temprana resistencia a compresión comparable con el control de solo cemento.

El uso de altos volúmenes de ceniza volante mejora la trabajabilidad así como la resistencia a compresión a largo plazo. Sin embargo, la sustitución del 60% por ceniza volante tipo F evoluciona con una baja resistencia a edad temprana.

Cuando añaden un 10% de humo de sílice en mezclas ternarias y cuaternarias se mejora la resistencia, pero empeora la trabajabilidad de estos hormigones.

En general, el uso de MCS en hormigones autocompactables reduce la permeabilidad respecto al control, del mismo modo que se reduce la retracción.

1.6.- Sistemas compuestos por cemento portland, ceniza volante e hidróxido cálcico.

La producción científica de este tipo de sistemas no es muy abundante, si se han encontrado investigaciones que utilizan el hidróxido cálcico como adición en sistemas que sustituyen parte del cemento por materiales cementantes suplementarios, entre ellos la escoria.

Entre estos estudios se encuentra el de Bellmann y Stark [55]. Estos investigadores utilizaron la escoria de alto horno como material cementicio suplementario para la producción de mezclas de cemento y cemento-escoria. Las propiedades hidráulicas latentes de la escoria pueden ser activadas por varios métodos. La mayoría de las aplicaciones emplean el uso de valores altos de pH en la solución de poro ($> 13,0$) para acelerar la disolución o activación de la superficie vítrea de la escoria.

Su trabajo muestra que la activación también es posible mediante la reducción del pH a un rango entre 11,8 y 12,2, por la adición de hidróxido de calcio y sales de calcio solubles. Otras sales pueden usarse alternativamente siempre que sean capaces de aumentar la concentración de iones de calcio y, por lo tanto, reducir el pH en la solución de los poros a través del equilibrio de hidróxido de calcio. La formación de complejos de aniones orgánicos con iones de calcio en la solución de los poros es una seria desventaja al usar sales orgánicas de calcio. Este concepto fue probado en una escoria particular mejorando su resistencia a la compresión a edades tempranas.

Tabla 1.7. Resultados de resistencia a compresión [55].

Conglomerante	Aditivo	R compresión MPa		
		2 d	7 d	28 d
100% slag	–	0	2,6	17,0
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	–	2,4	10,0	15,5
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	5% CaCl ₂	12,2	33,1	49,9
100% slag	5% CaCl ₂	0,0	0,0	1,7
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	5% NaCl	7,4	17,5	26,3
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	5% CaBr ₂	8,6	22,8	36,7
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	0.5% Ca(CH ₂ COOH) ₂	6,9	22,3	34,5
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	1.0% Ca(CH ₂ COOH) ₂	5,0	25,0	40,0
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	1.5% Ca(CH ₂ COOH) ₂	3,6	23,6	40,6
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	2.0% Ca(CH ₂ COOH) ₂	2,7	19,3	34,8
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	4.0% Ca(CH ₂ COOH) ₂	0,7	11,0	33,3
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	1% Ca(COOH) ₂	7,0	23,0	34,6
85% slag+10% Ca(OH) ₂ +5% CaCO ₃	2% Ca(COOH) ₂	6,3	19,7	38,7
80% slag+15% CEM II/A-LL+5% Ca(OH) ₂	–	5,6	24,6	36,5
80% slag+15% CEM II/A-LL+5% Ca(OH) ₂	3% CaCl ₂	15,6	36,8	52,9
80% slag+15% CEM II/A-LL+5% Ca(OH) ₂	3% CaBr ₂	15,2	37,8	48,8
80% slag+15% CEM II/A-LL+5% Ca(OH) ₂	1% Ca(COOH) ₂	6,1	31,9	47,4
80% slag+15% CEM II/A-LL+5% Ca(OH) ₂	3% Ca(NO ₃) ₂	11,2	36,7	52,5

Fue posible (ver tabla 1.7) aumentar la resistencia de morteros fabricados a partir de la escoria desde 3 a 25 MPa después de siete días mediante la adición de hidróxido de calcio, carbonato de calcio y acetato de calcio. La resistencia inicial de cemento de escoria que contiene 80 % de escoria aumentó de 5,6 a 15,6 MPa después de dos días mediante la adición de cloruro de calcio. La resistencia final se incrementó desde 36,5 hasta 52,9 MPa después de 28 días (relación agua/cemento = 0,40 y 20 °C).

Qian y col. [56] analizan la activación de la reactividad de diferentes mezclas cementicias como: Cal-ceniza volante, cal-ceniza volante-escoria y cemento-ceniza volante. Los resultados encontrados muestran que la utilización de Na₂SO₄ mejora significativamente la resistencia de estas mezclas. La molienda de la ceniza volante también mejora su actividad, pero no es tan efectiva como la adición de Na₂SO₄. Sin embargo, la combinación de estos dos métodos presenta un aumento de resistencia respecto a usar solamente uno de ellos.

Dentro de los estudios realizados con sistemas donde se sustituye parte del cemento por ceniza volante y se le añade hidróxido cálcico podríamos destacar los siguientes autores:

Mira y col. [57] estudian el efecto de la cal hidratada en forma de pasta como adición al hormigón. Realizan hormigones con tres tipos de cemento: cemento Portland, cemento puzolánico y cemento con adición del 20% de ceniza volante.

Analizaron las propiedades de resistencia a compresión, tiempo de fraguado, porosidad, frente de carbonatación y corrosión. A partir de los resultados obtenidos concluyeron que la adición de pasta de cal en hormigones mejora la resistencia mecánica cuando se usa en paralelo con materiales puzolánicos. Sin embargo, el uso de cal hidratada en hormigones con sólo cemento produce grandes dispersiones respecto aquel que no adiciona cal. Cuando estos hormigones se acompañan de materiales puzolánicos no presentan tal dispersión, todo lo contrario, muestran una mejora en el tiempo, especialmente a largo plazo.

Esto último, lo relacionan con la rápida formación de S-C-H resultado de la reacción puzolánica. La temprana actividad acorta el tiempo de fraguado, influyendo en las propiedades en estado fresco.

Concluyen que la adición de cal hidratada en hormigones con materia puzolánica ayuda a crear una matriz más densa y durable, la cual es responsable de un menor grado de carbonatación y corrosión.

Según Dopico [1] los efectos que la adición de la cal puede provocar en las mezclas de hormigón son varios:

Hormigón fresco: las partículas finas de cal ocupan los espacios vacíos entre los granos de cemento y limitan el flujo de agua, de este modo incrementan la retención de agua en el hormigón fresco, actuando como un agente dispersante que previene la floculación e incrementa la plasticidad de la mezcla.

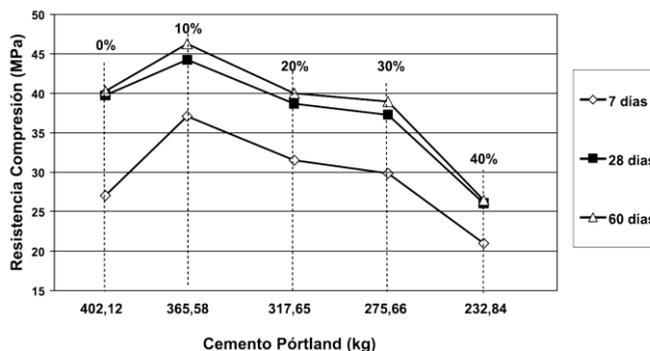
Hormigón endurecido. La cal ayuda al incremento de la compacidad del hormigón, dado que los granos de cal por ser tan finos, no han sido completamente disueltos y llenan los huecos entre los granos de cemento.

Plantea en una investigación sustituir cemento portland por material cementante activo cal-puzolana. El conglomerante de sustitución es una mezcla de 20 % de cal (HC) y 80 % de puzolana natural molida muy fina. La puzolana utilizada fue una toba zeolítica (Zeolita) obtenida de yacimientos abundantes en Cuba.

En este estudio los resultados de los ensayos de resistencia a compresión muestran que sustituyendo hasta un 30% del cemento por dicha mezcla cal-puzolana no se observan descensos en la resistencia; por encima de este valor de sustitución existe una caída brusca en las resistencias mecánicas (Figura 1.5).

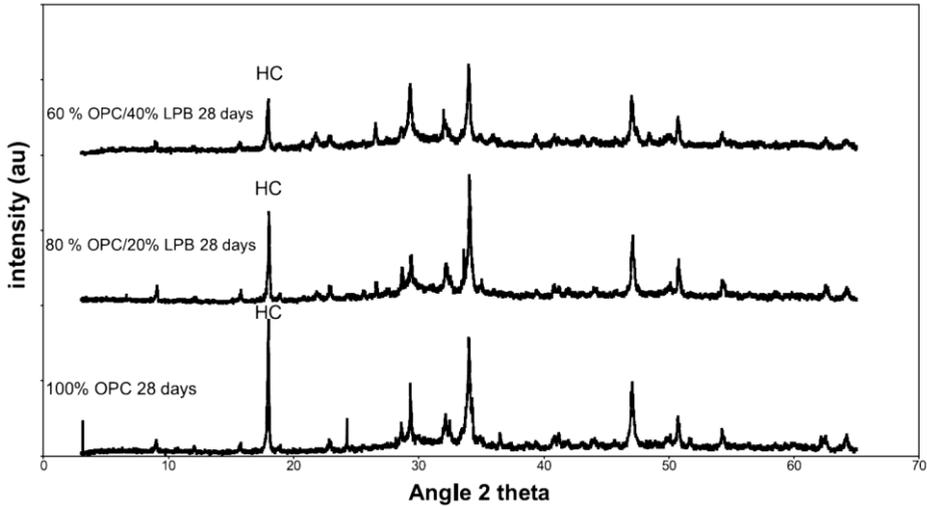
Los resultados de los ensayos realizados confirman que grandes cantidades de cemento, pueden ser reemplazados por adición cal-puzolana, sin afectar los requerimientos de resistencia a los 28 días y la consistencia del hormigón.

Figura 1.5. Resultados de resistencia a compresión de sistemas cemento-cal-puzolana natural [1]



También evalúan, mediante la técnica de difracción de rayos X, la presencia de HC para distintas sustituciones de Cal- Puzolana.

Figura 1.6. Resultados de difracción de rayos X en sistemas cemento-cal-puzolana natural [1].



El pico de cal disminuye con el aumento de la adición cal-puzolana. Seguramente dicha disminución se debe al consumo en la reacción puzolánica, aunque también existe una disminución debido al efecto de dilución.

Nochaiya y col. [58] realizaron un estudio sobre pastas de cemento-ceniza volante-hidróxido cálcico, en el que encuentran que el requerimiento de agua para la consistencia normal aumenta con la mayor adición de hidróxido cálcico (HC), mientras que el principio de fraguado se adelanta. También se obtienen mejoras resistentes a compresión en las matrices con adición de HC, respecto de las que no presentan dicha adición (Tabla 1.8).

Tabla 1.8. Resultados de resistencia a compresión para sistemas cemento-cal-ceniza volante [58]

Mezclas	R. Compresión (MPa)		
	7 días	28 días	60 días
PC	30,0	47,0	56,5
10FA	28,3	45,0	56,0
10FA5HC	30,2	47,5	58,7
10FA10HC	29,3	46,8	58,3
20FA	25,5	41,8	55,1
20FA5HC	28,0	45,4	57,8
20FA10HC	28,5	45,2	57,3
30FA	22,0	36,8	52,5
30FA5HC	23,5	40,5	54,0
30FA10HC	24,8	40,3	53,5
50FA	11,6	24,0	33,2
50FA5HC	13,2	28,0	38,8
50FA10HC	14,4	36,3	36,3

Mediante análisis termogravimétrico confirmaron un mayor avance de la reacción puzolánica a 28 días, donde las fases de hidratación principalmente encontradas fueron etringita, S-C-H, S-A-C-H. El contenido en dichas fases aumenta conforme se incrementa el contenido de HC y el paso del tiempo de curado. También concluyen que la adición de HC en mezclas de cemento-ceniza volante ayuda a crear una matriz más densa y que utilizada con altos volúmenes de ceniza volante puede acelerar la reacción puzolánica a edad temprana (7 y 28 días).

Hoppe Filho y col. [59] estudian hormigones con altos volúmenes de ceniza volante con y sin adición de cal hidratada frente al ataque acelerado de cloruros. Concluyen que la sustitución de cemento por ceniza volante y adición de cal hidratada produce un efecto de reducción del frente de ion cloruro frente a las pastas de sólo cemento. La presencia de ceniza volante y cal hidratada fue relevante para reducir la penetración del ion cloruro, debido a la mejora en las propiedades microestructurales de la pasta.

La sustitución de cemento por ceniza volante provoca un aumento en la porosidad respecto del hormigón con sólo cemento, sin embargo, reduce el tamaño de poro y cambia las propiedades de transporte del ion cloruro, reduciendo el paso de energía y el coeficiente de difusión del ion cloruro.

Barbhuiya y col. [60] presentan los resultados del análisis de hormigones con ceniza volante modificados con la adición de cal hidratada o humo de sílice para mejorar a edad temprana su resistencia a compresión.

A partir de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y del análisis termogravimétrico se demostró que la adición de cal hidratada aumentaba la cal presente. La adición de humo de sílice consumía el hidróxido de calcio de la matriz de cemento. Y el uso conjunto de la adición de cal hidratada y humo de sílice disminuye la porosidad total de matrices de cemento y ceniza volante.

Planteamiento del problema.

La fabricación de conglomerantes con elevadas proporciones de ceniza volante tiene ventajas de varios tipos: por una parte, desde el punto de vista medioambiental, permite reducir el consumo de materias primas naturales, reducir el consumo de clínker y también consumir residuos industriales como es el caso de la ceniza volante. Por otra parte, las características morfológicas de las cenizas volantes permiten reducir la demanda de agua, por lo que en mezclas con elevadas proporciones de ceniza y disminución de contenido de cemento portland, cabe esperar que se puedan obtener conglomerantes con menor relación agua/conglomerante: ello supondría mejores prestaciones, tanto mecánicas como de durabilidad

Sin embargo, la sustitución de elevados porcentajes de cemento portland por ceniza volante supone un importante obstáculo en su aplicación para hormigones armados: la cantidad de portlandita liberada en la hidratación del cemento portland es menor (efecto dilución); además, la reacción puzolánica consume parcial o totalmente dicha portlandita (efecto puzolánico). Todo ello conduce hacia un menor pH de los hormigones fabricados con estas mezclas y que producen que la reserva alcalina sea escasa. Estas condiciones pueden favorecer el fenómeno de la corrosión de armaduras embebidas en este tipo de hormigones.

Adicionalmente, también hay que tener en cuenta que en este tipo de mezclas con elevadas proporciones de ceniza volante, la resistencia mecánica puede verse notoriamente reducida, lo que podría limitar algunas aplicaciones.

1.7.- Bibliografía.

- [1] J. J. Dopico, Fernando Martirena Hernandez, Robert L. Day, Bernhard Middendorf, y Matthias Gehrke, «Desarrollo de hormigones con aglomerante cal-puzolana fina como material cementicio suplementario», *Revista ingeniería de construcción*, Vol. 23, 2008, pp. 171- 178.
- [2] P. C. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, 2004.
- [3] P. K. Mehta, «Role of pozzolanic and cementitious material in sustainable development of the concrete industry», presentado en Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 1998.
- [4] Department of Civil Engineering, University of Toronto, CAN, T. M. D. A, S. M. H, y S. S. G, «The use of Fly ash in concrete : Classification by composition», *Cement, concrete and aggregates*, vol. 21, n.º 2, pp. 105-110, 1999.
- [5] «UNE-EN 197-1:2011 Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.», 2011.
- [6] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.
- [7] M. C. Sanz, Á. P. Sánchez, y A. F. Jiménez, *Nuevos materiales cementantes basados en cenizas volantes: influencia de los aditivos en las propiedades reológicas*. Editorial CSIC - CSIC Press, 2006.
- [8] P. Barnes y J. Bensted, *Structure and Performance of Cements, Second Edition*. Taylor & Francis, 2002.
- [9] A. M. Neville, *Properties of Concrete*. Prentice Hall, 2012.
- [10] V. M. Malhotra y P. K. Mehta, *Pozzolanic and Cementitious Materials*. Taylor & Francis, 1996.
- [11] M. Fernández Canovas, «Hormigón», Colegio de Ingenieros de Caminos. 2007.

- [12] Zornoza Gómez, Emilio M., «El papel del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC) como material puzolánico en el progreso de la corrosión de armaduras de hormigón.», Tesis doctorar, UPV, Valencia, 2008.
- [13] J. D.-C. Sagrado, *Ingeniería de Presas: Presas de Fábrica*. Ed. Universidad de Cantabria, 2001.
- [14] AENOR, «UNE-EN 450-1:2006+A1:2008. “Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad”.»
- [15] J. L. A. Ramírez, *Orígenes, tipos y caracterización de las cenizas volantes*. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Gabinete de Formación y Documentación, 1990.
- [16] «ASTM C618 - Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.»
- [17] T. Blanco Varela, T. Vázquez Moreno, y Á. Palomo Sánchez, «Utilización de cenizas volantes y mineralizadores como materia prima en la fabricación de cemento.», *Materiales de Construcción*, vol. 33, pp. 45-54, mar. 1983.
- [18] A. de I. I. Eléctrica, *Las cenizas volantes y sus aplicaciones*. Asociación de Investigación Industrial Eléctrica, 1970.
- [19] L. E. S. Valencia, «Caracterización física química y mineralógica de las cenizas volantes», *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, pp. 47-62, 2001.
- [20] M. P. De Luxán, M. I. Sánchez de Rojas, y F. Soria, «Características de cenizas volantes españolas», *Materiales de Construcción*, vol. 38, pp. 25-38, abr. 2012.
- [21] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, E. Peris-Mora, y E. González-López, «Mechanical treatment of fly ashes part II: Particle morphologies in ground fly ashes (GFA) and workability of GFA-cement mortars», *Cement and Concrete Research*, vol. 26, pp. 225-235, feb. 1996.
- [22] Jose Luis Alonso Ramirez, *Orígenes, tipos y caracterización de las cenizas volantes*. CEDEX. 1990.

- [23] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, y E. Peris-Mora, «Comparisons among magnetic and non-magnetic fly ash fractions: Strength development of cement-fly ash mortars», *Waste Management*, vol. 16, pp. 119-124, 1996.
- [24] AENOR, «UNE-EN 451-2:1995 “Métodos de ensayo de cenizas volantes. Parte 2: determinación de la finura por tamizado en húmedo”.» .
- [25] AENOR, «UNE 83-451:1986 “Determinación del índice de actividad resistente de cenizas volantes con cemento portland”.» .
- [26] AENOR, «UNE 83 452:1988 EX “Adiciones al hormigón. Cenizas volantes: Demanda de agua relativa de una ceniza volante mezclada con cemento Portland en forma de mortero”.» .
- [27] AENOR, «UNE 83 453:1988 EX “Adiciones al hormigón. Cenizas volantes. Determinación de la estabilidad de volumen por el método le Chatelier”.» .
- [28] AENOR, «UNE-EN 450-2:2006. “Cenizas volantes para hormigón. Parte 2: Evaluación de la conformidad”.» .
- [29] J.G. Cabrera, A.R. Cusens, «Proceedings of the international symposium on the use of pfa in concrete», vol. 1, pp. 95-110, 1982.
- [30] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, P. Serna, S. Velázquez, L.M. Ordóñez., «“El factor de eficacia cementante de puzolanas silíceas y silicoaluminosas muy reactivas”. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos». 2002.
- [31] Alberto Villarino Otero, *La cal*. Ávila: Universidad Politécnica de Ávila.
- [32] J.A.Arместo y E.Arilla, *La Cal*. Valencia: Editorial UPV, 1999.
- [33] «UNE-EN 459-1:2011 Cales para la construcción. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad», 2011.
- [34] «EUR-Lex - Recherche simple». [En línea]. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002D0358:ES:NOT>.
[Accedido: 21-mar-2014].

-
- [35] Marta Martín Hurtado, «Taller práctico para el cálculo de la huella de carbono». Asociación española para la Calidad, 2013.
- [36] Y. Yuan, S. P. Shah, y H. Lü, *PRO 32: International Conference on Advances in Concrete and Structures - ICACS 2003 (Volume 1)*. RILEM Publications, 2003.
- [37] «Estadísticas de Producción y Consumo de Cemento», *Instituto del Cemento y del Hormigón*. .
- [38] Josep Rivera y Esteban Abad, «Combustibles alternativos en la fabricación de cemento. Informe sobre emisiones», pp. 66-82, 2004.
- [39] Malhotra, V.M., «Role of Supplementary Cementing Materials in Reducing Greenhouse Gas Emissions». MTL Division Report MTL 98-03 (OP&J), Natural resources Canada, 1998.
- [40] M. Arezoumandi, J. S. Volz, C. A. Ortega, y J. J. Myers, «Effect of total cementitious content on shear strength of high-volume fly ash concrete beams», *Materials & Design*, vol. 46, pp. 301-309, abr. 2013.
- [41] ETSICCP-IECA, «I curso de Tecnología del Hormigón.» mar-2005.
- [42] Sivasundaram, V., «Thermal Crack Control of Mass Concrete». MSL Division Report MSL 86-93 (IR), Energy Mines and Resources Canada, 1986.
- [43] Malhotra, V.M., «Superplasticized Fly Ash Concrete for Structural Applications». ACI Concrete International, Vol. 8, pp. 28-31., dic-1986.
- [44] R. F. Feldman, G. G. Carette, y V. M. Malhotra, «Studies on mechanics of development of physical and mechanical properties of high-volume fly ash-cement pastes», *Cement and Concrete Composites*, vol. 12, pp. 245-251, 1990.
- [45] E. E. Berry, R. T. Hemmings, y B. J. Cornelius, «Mechanisms of hydration reactions in high volume fly ash pastes and mortars», *Cement and Concrete Composites*, vol. 12, pp. 253-261, 1990.
- [46] A. Xu, S. L. Sarkar, y L. O. Nilsson, «Effect of fly ash on the microstructure of cement mortar», *Materials and Structures*, vol. 26, pp. 414-424, ago. 1993.

- [47] A. Xu y S. Sarkar, «Microstructural Development in High-Volume Fly-Ash Cement System», *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 6, pp. 117-136, 1994.
- [48] M. H. Zhang y Canmet, «Microstructure, crack propagation, and mechanical properties of cement pastes containing high volumes of fly ashes», *Cement and Concrete Research*, vol. 25, pp. 1165-1178, 1995.
- [49] M. Şahmaran, İ. Ö. Yaman, y M. Tokyay, «Transport and mechanical properties of self consolidating concrete with high volume fly ash», *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, pp. 99-106, feb. 2009.
- [50] N. Bouzoubaâ y M. Lachemi, «Self-compacting concrete incorporating high volumes of class F fly ash: Preliminary results», *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 413-420, mar. 2001.
- [51] H. Kim y H. Lee, «Effects of High Volumes of Fly Ash, Blast Furnace Slag, and Bottom Ash on Flow Characteristics, Density, and Compressive Strength of High-Strength Mortar», *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 25, pp. 662-665, 2013.
- [52] P. Saravanakumar y G. Dhinakaran, «Strength Characteristics of High-Volume Fly Ash–Based Recycled Aggregate Concrete», *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 25, pp. 1127-1133, 2013.
- [53] C.-H. Huang, S.-K. Lin, C.-S. Chang, y H.-J. Chen, «Mix proportions and mechanical properties of concrete containing very high-volume of Class F fly ash», *Construction and Building Materials*, vol. 46, pp. 71-78, 2013.
- [54] H. El-Chabib y A. Syed, «Properties of Self-Consolidating Concrete Made with High Volumes of Supplementary Cementitious Materials», *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 25, pp. 1579-1586, 2013.
- [55] F. Bellmann y J. Stark, «Activation of blast furnace slag by a new method», *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 644-650, 2009.

- [56] J. Qian, C. Shi, y Z. Wang, «Activation of blended cements containing fly ash», *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 1121-1127, 2001.
- [57] P. Mira, V. . Papadakis, y S. Tsimas, «Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete», *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 683-689, 2002.
- [58] T. Nochaiya, W. Wongkeo, K. Pimraksa, y A. Chaipanich, «Microstructural, physical, and thermal analyses of Portland cement–fly ash–calcium hydroxide blended pastes», *J Therm Anal Calorim*, vol. 100, pp. 101-108, 2010.
- [59] J. Filho, M. Medeiros, E. Pereira, P. Helene, y G. Isaia, «High-Volume Fly Ash Concrete with and without Hydrated Lime: Chloride Diffusion Coefficient from Accelerated Test», *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 25, pp. 411-418, 2013.
- [60] S. A. Barbhuiya, J. K. Gbagbo, M. I. Russell, y P. A. M. Basheer, «Properties of fly ash concrete modified with hydrated lime and silica fume», *Construction and Building Materials*, vol. 23, n.º 10, pp. 3233-3239, 2009.

2.- Objetivos.

Objetivo general.

Estudiar los posibles beneficios de la adición de hidróxido cálcico en matrices de cemento portland con sustitución de alto contenido de éste por ceniza volante, con el objeto de valorizar en mayor medida las cenizas volantes a través de sistemas ternarios cemento portland-ceniza volante-hidróxido cálcico (C-CV-HC).

Objetivos específicos.

Evaluar físico-químicamente las evoluciones de los sistemas ternarios en términos de formación de hidratos y consumo de hidróxido cálcico por reacción puzolánica.

Determinar mecánicamente la contribución del hidróxido cálcico a los sistemas C-CV en diferentes dosificaciones y condiciones de curado.

Analizar el efecto que presentan distintos tipos de hidróxido cálcico en los sistemas C-CV-HC.

Determinar la eficacia del tratamiento de humectación y sonicado del hidróxido cálcico en pastas y morteros, y cómo influye la adición de este en el principio y final de fraguado.

Evaluar el comportamiento resistente y de durabilidad de los morteros y hormigones fabricados con el sistema cementante C-CV-HC en aspectos tales como: carbonatación, corrosión de armaduras, ataque de cloruros y de sulfatos.

3.- Experimental.

3.1.- *Materiales.*

3.1.1.- *Agua y aditivo reductor de agua.*

Para la preparación de las diferentes amasadas se utilizó agua potable procedente de la red de suministro a la Universitat Politècnica de València. Algunas de las características químicas del agua se representan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características químicas de agua de amasado.

Cloruros	93 mg/l
Calcio y magnesio	480 mg/l
Sulfatos	298 mg/l
pH	7,88
conductividad	939 μ S/cm

También se utilizó agua desionizada para las diferentes soluciones preparadas en los ensayos de difusión y migración de cloruros y expansión.

En algunas amasadas se necesitó del uso de un aditivo reductor de agua, el aditivo empleado fue Viscocrete 5720 de Sika, superplastificante para hormigones de altas prestaciones de tercera generación exento de cloruros. Es del tipo de

polycarboxilato modificado en base acuosa. La cantidad utilizada varió entre 0,45% y 1,40% del peso de binder dependiendo de la amasada.

3.1.2.-Cemento.

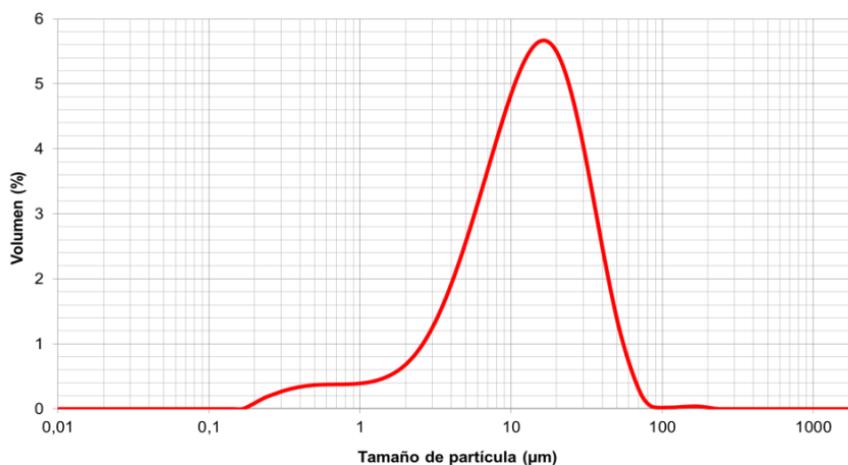
Para la elaboración de pastas, morteros y hormigones se ha utilizado cemento Portland gris tipo CEM I-52,5R suministrado por la empresa CEMEX (Valencia), con un diámetro medio de partícula de 17,49 μm y cuya composición química se muestra en la tabla 3.2. Su distribución granulométrica se presenta en la curva granulométrica se muestra en la figura 3.1.

Tabla 3.2. Composición química del cemento Portland CEM I 52,5R.

Compuesto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	p.f
% en peso	19,28	4,58	2,66	62,59	2,64	4,11	0,30	1,04	0,37	2,42

p.f: pérdida al fuego

Figura 3.1. Distribución granulométrica del cemento Portland CEM I 52,5R.



3.1.3.- Ceniza volante.

En la presente tesis se han utilizado dos tipos de ceniza volante:

- La primera de ellas se utilizó en los estudios preliminares correspondiendo a una ceniza volante suministrada por la Central Termoeléctrica de Compostilla II (León). Esta ceniza volante origen (que llamaremos CVO) fue sometida a un proceso de molienda durante 40 minutos en un molino de bolas modelo Gabrielli Mill-2 para aumentar su reactividad.

Tabla 3.3. Distribución y tamaño medio partícula del proceso de molienda.

	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	diámetro medio (µm)
CV Origen	1,57	13,62	61,14	23,67
CVM 5 min	1,85	11,20	42,06	17,30
CVM 10 min	1,67	10,07	34,29	14,58
CVM 15 min	1,51	9,19	30,07	13,01
CVM 20 min	1,38	8,55	27,23	11,91
CVM 25 min	1,41	8,31	25,51	11,40
CVM 30 min	1,16	7,44	23,23	10,16
CVM 35 min	1,31	7,54	22,53	10,10
CVM 40 min	1,26	7,04	21,00	9,41

En la tabla 3.3 se muestra granulométricamente cómo afecta el proceso de molienda con el tiempo y cómo a partir de los 20 minutos se ha estabilizado el tamaño medio de partícula, reduciendo su tamaño medio aproximadamente a la mitad con respecto a la ceniza original.

Se observa que mayores tiempos de molienda no disminuyen de forma importante su tamaño, por lo tanto, dado los tamaños obtenidos y por motivos de disminución de consumo de energía y tiempo, se decide que el tiempo óptimo de molienda sea

de 20 minutos. La ceniza molida de Compostilla se denomina a partir de ahora como CVM.

De acuerdo con la norma UNE-EN 197-1[2] el tipo de ceniza volante empleada se puede clasificar como de tipo V [3], dada su bajo porcentaje de CaO, por debajo del 10%. Cumple con las normas UNE EN 450-1 2006 [4] y UNE EN 450-2 2006[5] para su empleo como adición al hormigón. La composición química queda reflejada en la tabla siguiente:

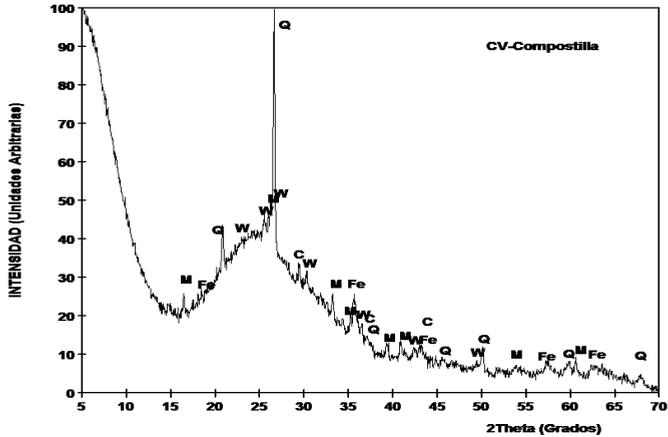
Tabla 3.4. Composición química de la CVO.

Compuesto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	p.f
% en peso	50,93	25,74	7,57	3,54	1,70	0,97	0,92	3,78	4,85

p.f: pérdida al fuego

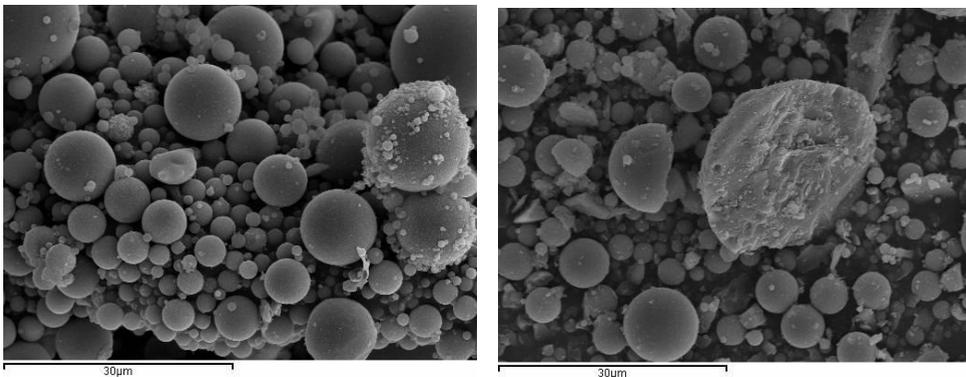
Como se puede observar en la figura 3.2, el difractograma de la ceniza presenta una fuerte desviación en la línea base entre el intervalo 15-40° de 2θ, comportamiento típico de los materiales con carácter amorfo. Como componente mayoritario aparece un pico intenso de Cuarzo (SiO₂) acompañados de Mullita (Al₆Si₂O₁₃) como compuesto secundario y Calcita (CaCO₃), Wollastonita (CaSiO₃) y Magnetita (Fe₃O₄).

Figura 3.2. Difractograma ceniza volante de Compostilla.



En la figura 3.3 se muestran micrografías de SEM de la ceniza, a la izquierda la ceniza origen (CVO) y a la derecha después del proceso de molienda durante 20 minutos (CVM).

Figura 3.3. Micrografías electrónicas SEM de CVO (izquierda) y CVM.



- La otra ceniza empleada proviene de la Central Termoeléctrica de Escucha (Teruel) y suministrada por Balalva S.L. Esta ceniza se suministró con 10 horas de molienda producida en un molino industrial y fue la utilizada en el resto de las

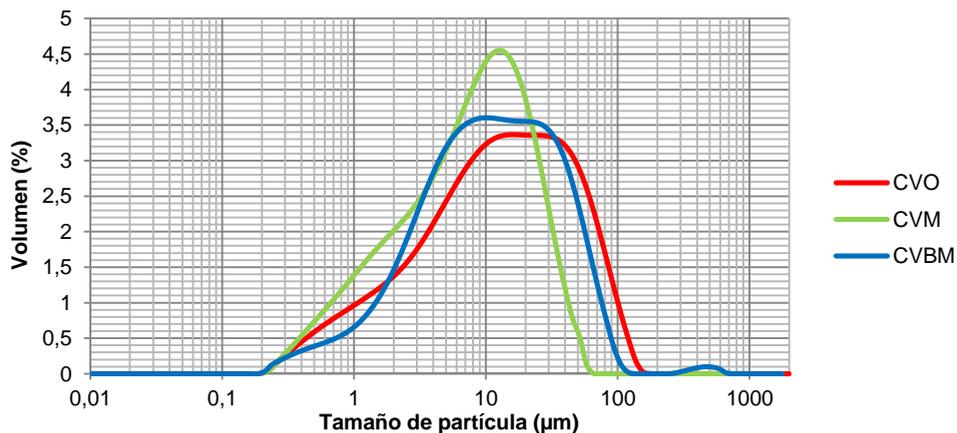
experiencias. Esta ceniza volante, que se denominará CVBM, tiene un tamaño medio de partícula de 21 μm .

En la tabla 3.5 y figura 3.4 se muestra cómo quedan distribuidas a nivel granulométrico las diferentes cenizas volantes (CVO, CVM y CVBM).

Tabla 3.5. Principales datos granulométricos.

	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	diámetro medio (μm)
CVO	1,57	13,62	61,141	23,67
CVM	1,38	8,55	27,229	11,91
CVBM	2,09	11,52	47,754	21,07

Figura 3.4. Distribución granulométrica de las cenizas volantes.



Esta ceniza también se clasifica como de tipo V y su composición química es la que sigue:

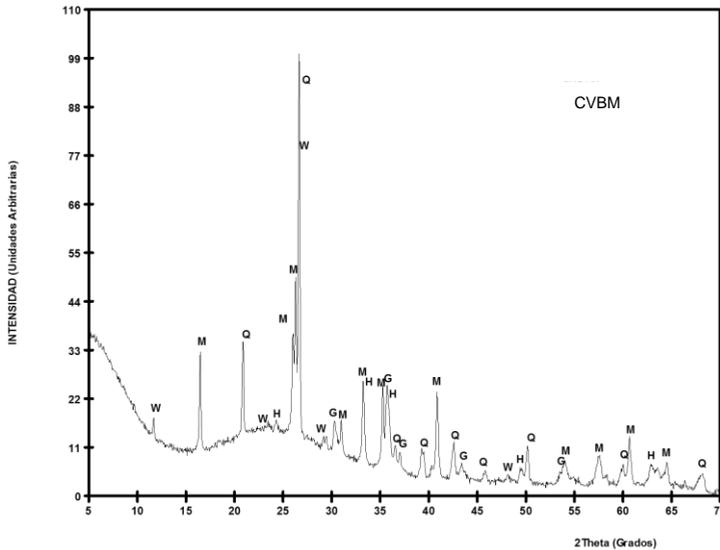
Tabla 3.6. Composición química de la CVBM.

Compuesto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	p.f
% en peso	49,91	25,80	13,94	3,84	1,06	1,00	2,47	1,97

p.f: pérdida al fuego

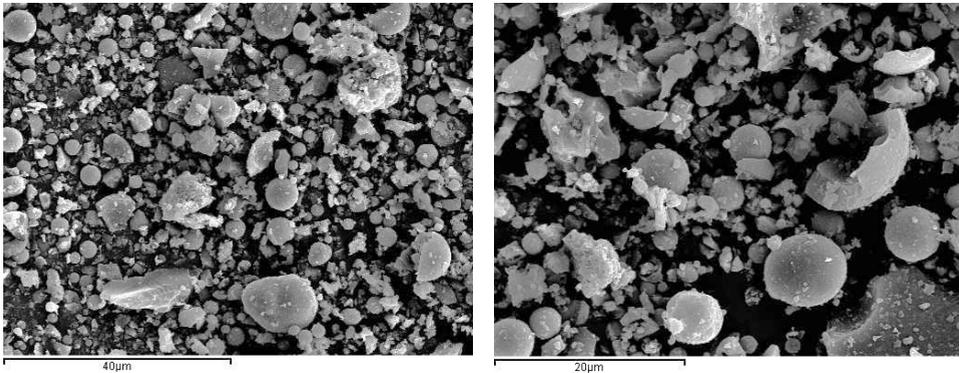
En el análisis de esta ceniza por difracción de Rayos X podemos ver que se trata de un material fundamentalmente amorfo, tal y como ya comentamos por la desviación observada en la línea base entre el intervalo 15-40° de 2 Theta. Como componente mayoritario aparece un pico intenso de Cuarzo SiO_2 acompañados de Mullita $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ como compuesto secundario y Hematites, Wollastonita CaSiO_3 y Magnetita Fe_3O_4 .

Figura 3.5. Difractograma ceniza volante de Balalva.



En la figura 3.6 se observa a nivel microscópico el cambio producido por la molienda de 10 horas.

Figura 3.6. Micrografía electrónica SEM de CVBM.



3.1.4.- Hidróxido Cálculo.

El hidróxido cálcico (HC) utilizado en la preparación de pastas ceniza volante/cal (CV/HC), fue suministrado por Panreac, con una pureza del 92% en hidróxido cálcico. En la preparación de pastas y morteros con sustitución de cemento por ceniza volante con adición de HC, se utilizó una cal comercial de un 86% de pureza en hidróxido cálcico, de la empresa Calcasa (CL90 S) fabricado en Arganda del Rey (Madrid).

En el apartado específico del estudio de fijación de cal con distintos tipos de hidróxido cálcico, se emplearon otros dos tipos además del anterior. La pureza de éstos al ser pasta se considerará en base seca:

- Cal añeja de 4 años de apagado y una pureza del 93% en hidróxido cálcico, suministrada por la empresa Cannabrik (Granada).
- Geosilex (marca comercial) hidróxido de calcio resultante del tratamiento de optimización y saneamiento de las cales de carburo residuales generadas en el proceso de obtención de gas acetileno; este material presenta una pureza del 66% de hidróxido cálcico.

En la tabla 3.7 se pueden ver los principales datos granulométricos de dichas cales y en la figura 3.7 la distribución granulométrica obtenida por granulometría láser.

Figura 3.7. Distribución granulométrica.

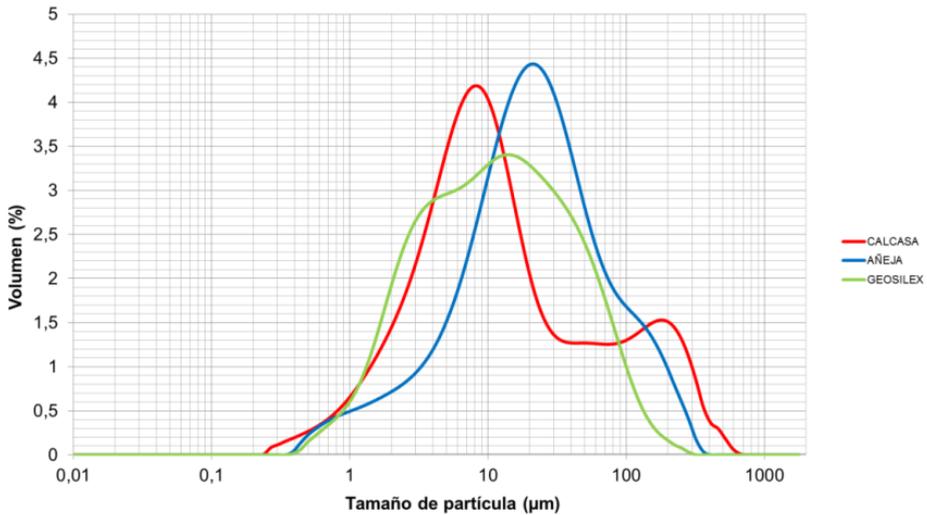


Tabla 3.7. Principales datos granulométricos de las diferentes cales.

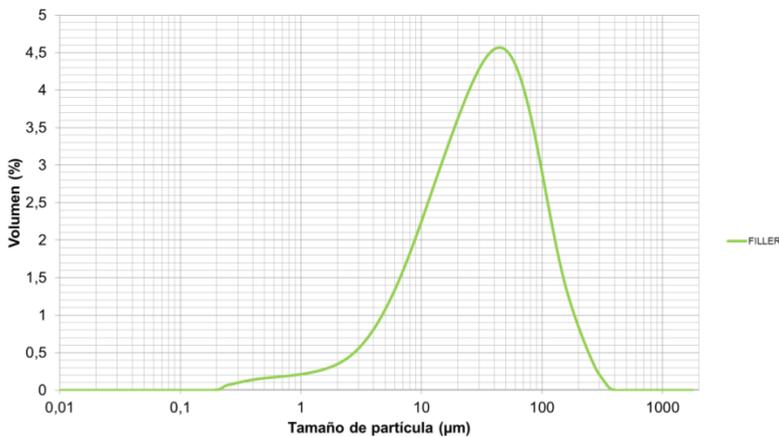
	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	diámetro medio (µm)
CALCASA	2,28	10,82	163,51	47,96
AÑEJA	3,80	22,05	108,12	41,53
GEOSILEX	2,28	12,25	62,02	24,27

Para la elaboración de hormigones se hizo uso de hidróxido cálcico de la casa comercial valenciana Caes Pascual S.L, esta última cal tenía un 77% de pureza en hidróxido cálcico.

3.1.5.- Fíller calizo.

Para la elaboración de pastas preparadas al objeto de comparar con un inerte, se ha utilizado fíller calizo como sustituto de la ceniza volante como referencia de material sin características puzolánicas. Este material tiene un diámetro medio de partícula de 50 μm . Su distribución granulométrica se representa en la figura 3.8.

Figura 3.8. Distribución granulométrica del Fíller calizo.



3.1.6.- Árido silíceo.

La arena utilizada para las diferentes amasadas de mortero ha sido suministrada por Caolines Lapiedra (Liria). Se trata de una mezcla de áridos de carácter silíceo, y con una combinación de ellos se obtiene una granulometría apta: 40% arena gruesa (AFA45), 15% arena media (AFA60) y 45% arena fina (AFA80), para formar una distribución similar al árido normalizado UNE 13139:2003 [6]. Esta composición tiene un módulo de finura de 3,12.

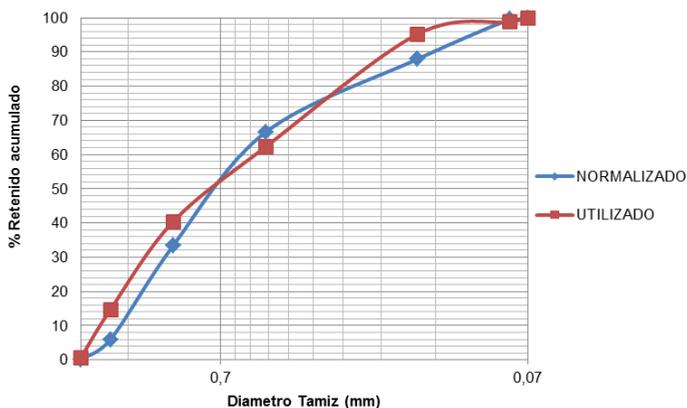
Los resultados de este ensayo para la arena utilizada se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Datos obtenidos en la granulometría del árido normalizado y el utilizado.

TAMICES	RETENIDO (g)		% RETENIDO		% R. ACUMULADO	
	NORMALIZADO	UTILIZADO	NORMALIZADO	UTILIZADO	NORMALIZADO	UTILIZADO
2	0,00	8,26	0,00	0,61	0,00	0,61
1,6	80,81	190,58	5,99	14,12	5,99	14,73
1	370,13	346,80	27,42	25,69	33,40	40,42
0,5	447,47	295,24	33,15	21,87	66,55	62,29
0,16	288,86	444,65	21,40	32,94	87,95	95,22
0,08	156,72	47,77	11,61	3,54	99,55	98,76
<0,08	6,01	16,70	0,45	1,24	100,00	100,00
T. MUESTRA	1350	1350	100	100		

En la figura 3.9 podemos ver el ajuste granulométrico de la mezcla de los áridos utilizados respecto al árido normalizado.

Figura 3.9. Curva granulométrica del árido utilizado y normalizado.



Para las amasadas de hormigón se ha utilizado árido calizo formados por tres tamaños de partícula: arena 0/4, grava 4/7 y grava 7/12. Este material fue suministrado por la empresa Soival (Buñol).

3.1.7.- Acero.

Para la confección de las probetas de mortero reforzado con acero (estudio de corrosión) se han utilizado barras de acero corrugado de diámetro 8 mm y longitud aproximada 10 cm. El tipo de acero empleado es B 500 SD. Esta designación indica que es acero para hormigón armado (B), de límite elástico 500 MPa, y que posee la condición de soldable (S) y características especiales de ductilidad (D).

3.1.8.- Reactivos químicos.

Cloruro Sódico (NaCl).

El cloruro sódico disponible en el laboratorio es de la marca Panreac, con una pureza del 99%. Fue utilizado para la simulación en laboratorio del ataque externo por cloruros hacia las pastas preparando una disolución de NaCl 1 M, en la cual fueron sumergidas las probetas.

Reactivos y materiales utilizados en los ensayos de determinación cualitativa y cuantitativa de cloruros.

Ácido nítrico 1:2

Ácido nítrico 1:100

Nitrato de plata (AgNO_3 0,1 M)

Indicador (sulfato de amonio y de hierro (III))

Tiocianato de amonio (NH_4SCN 0,1M)

Agua desionizada

Balanza analítica ($\pm 0,01$ g).

Desecador.

Pipeta ($\pm 0,05$ ml).

Equipo de filtración a presión reducida

Matraz erlenmeyer (500 cm³ de capacidad)

Papel de filtro (20 micrómetros diámetro de poro aproximadamente).

Bureta ($\pm 0,05$ ml).

Revelado con AgNO₃:

Nitrato de plata (AgNO₃ 0,1M, pH = 3-5)

Reactivos utilizados en los ensayos de expansión.

Solución de sulfato de sodio Na₂SO₄ al 10% de concentración.

Solución de sulfato de magnesio MgSO₄ al 5% de concentración.

Solución de sulfato de amonio (NH₄)₂SO₄ con una concentración 0,5M.

3.2.- Equipos y procedimientos.

En el siguiente apartado se presenta una breve descripción del equipamiento utilizado durante las diferentes experiencias de la investigación realizada en la presente tesis.

3.2.1.- Molienda.

Estudios realizados con diferentes puzolanas han demostrado que la reducción del tamaño de partícula del material origen mejora la actividad puzolánica del mismo [7][8][9][10].

La ceniza volante de Compostilla (CVO) se molió a diferentes tiempos: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 minutos, como anteriormente se comentó.

Para la molienda de la ceniza volante origen se utilizó un molino de bolas modelo Gabbrielli Mill-2 (Figura 3.10). La molienda se realiza en un recipiente de cerámica de un litro de capacidad, en el cual se introducen 98 bolas de alúmina de 2 cm de

diámetro y 450 g de ceniza original, mediante un temporizador se programa el molino para 20 minutos y posteriormente se procede a la recogida de ceniza molida.

Figura 3.10. Molino de bolas.



3.2.2.- Granulometría laser.

Para la determinación de la distribución de tamaños de partículas se utilizó el analizador de tamaños de partícula Mastersizer 2000 de Malvern Instruments. Las principales características de este aparato que se muestra en la figura 3.11 son:

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

Luz roja:

Dispersión frontal

Dispersión lateral

Retrodifracción

Luz azul

Dispersión de ángulo amplio frontal

Retrodispersión.

Figura 3.11. Granulómetro laser.

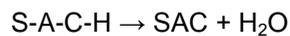
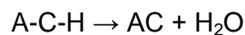
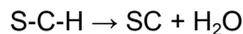
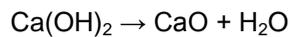


3.2.3.- Análisis termogravimétrico.

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

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

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



S-C-H, A-C-H y S-A-C-H es la nomenclatura de silicato cálcico hidratado, aluminato cálcico hidratado y silicoaluminato cálcico hidratado respectivamente. La medida de los saltos observados en el termograma nos permite determinar la variación en la masa de la muestra. Dichas variaciones de masa son características de las reacciones químicas que se producen en la experiencia.

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

la integración, evaluar saltos pequeños que resultan complejos de medir sobre la curva TG.

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

El equipo cuenta con una electrobalanza horizontal, un horno y sensores de temperatura que están en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos. La microbalanza tiene una resolución de 0,1 μg . En la mayoría de los casos se utilizaron crisoles de aluminio de 100 μl con tapa sellable. La tapa tiene un microagujero, el cual facilita la obtención de una atmósfera autogenerada, por lo que la muestra permanece por un mayor tiempo en equilibrio con su fase gaseosa, dando como resultado una mejor separación de los procesos de pérdida de masa simultáneos, con el consecuente desplazamiento de picos hacia temperaturas superiores. En la figura 3.12 se muestran los crisoles de aluminio y la máquina que se utiliza para sellarlos (Figura 3.13), también se muestra el equipo de termogravimetría (Figura 3.14).

Para el análisis de las puzolanas se utilizaron crisoles de alúmina de 70 μl que tienen una tapa con un orificio, en este caso no se sellan los crisoles. En la figura 3.12 se muestra también el crisol de alúmina a la izquierda.

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

- Se mezcla homogéneamente la cantidad de cemento o de cal con la puzolana en un recipiente cilíndrico de plástico con cierre hermético.
- Se añade el agua indicada para la experiencia y se mezcla hasta obtener una pasta homogénea.
- Se cierra el recipiente y se mantiene en la cámara húmeda hasta la edad de curado elegida para el ensayo.

A una determinada edad de curado se extrae una muestra y se muele en un mortero de ágata con acetona, para detener el proceso de hidratación. Esta muestra se filtra y se seca durante una hora en una estufa a 60°C.

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

Figura 3.12. Crisol alúmina y aluminio.



Figura 3.13. Prensa selladora.



Figura 3.14. Equipo de termogravimetría.



3.2.4.- Difracción de rayos X.

La espectroscopia de Rayos X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y la estructura de la materia [11].

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de pequeña longitud de onda, producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

El método de rayos X de polvo cristalino se basa en el hecho que cada sustancia cristalina da una única figura de difracción. Así, si se puede encontrar un ajuste exacto entre la figura de difracción de una muestra desconocida y la mineralógica.

El difractómetro de rayos X utilizado es un modelo Brucker AXS D8 Advance, y se muestra en la figura 3.15. Se ha utilizado la radiación $K\alpha$ de Cu y monocromador secundario (filtro de Níquel) que elimina la radiación $K\beta$ de Cu.

La intensidad y voltaje del tubo generador de rayos X se ha ajustado en todas las medidas a 20 mA y 40KV, respectivamente. Se registraron los difractogramas para el intervalo 2θ entre 5 y 70° , con un ángulo de paso de 0,02 y un tiempo de acumulación de 2 segundos.

El análisis de los resultados se efectuó por medio del programa DRXWin 2.56, usando la base de datos elaborada con el programa Creafit 1.3.

Figura 3.15. Difractómetro de rayos X.



3.2.5.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En muchos campos de la química, ciencia de materiales, geología y biología, está siendo cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física y de la naturaleza química de las superficies de los sólidos a escala submicrométrica [11]. Normalmente, este conocimiento se obtiene básicamente con dos técnicas, la microscopia de barrido de electrones (SEM) y el microanálisis con sonda de electrones (EMPA). Los microscopios electrónicos comerciales más modernos están diseñados para llevar a cabo ambos tipos de mediciones.

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

Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y es desplazado hacia abajo una distancia establecida.

Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrir la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, además de fluorescencia de rayos X y

otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, que sirven de base a la microscopia de barrido de electrones y a la fluorescencia de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.

En el estudio se utilizó un equipo de microscopia JEOL JSM6300, aplicando a la muestra un voltaje de 20 KV para la obtención de imágenes, se muestra en la figura 3.16.

Figura 3.16. Equipo SEM. Microscopía electrónica de barrido.



La ceniza volante se estudió por microscopia en su estado original y tras su molienda. Asimismo se realizaron estudios microscópicos sobre pastas de cemento y diferentes mezclas con CV y HC, para analizar y caracterizar los productos de hidratación.

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

3.2.6.- Porosimetría de intrusión de mercurio (PIM).

La red porosa que presenta la pasta de cemento en morteros y hormigones es función de la compactación del material, de la relación agua/cemento, del contenido de cemento y de su grado de hidratación.

Los poros de mayores dimensiones afectan al comportamiento mecánico y a la permeabilidad del material. Los poros más pequeños influyen en la estabilidad volumétrica del conjunto, su contracción, fluencia y durabilidad.

Esta estructura de poros se puede clasificar por su tamaño y distribución. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los poros se clasifican en microporos ($\varnothing < 2\text{nm}$), capilares o mesoporos ($2\text{nm} < \varnothing < 50\text{nm}$) y macroporos ($\varnothing > 50\text{nm}$). Los que suelen afectar a la durabilidad son los mesoporos y los macroporos, especialmente en el caso de poros interconectados y porosidad abierta, lo que facilita el transporte de gases o de sustancias solubles en líquidos.

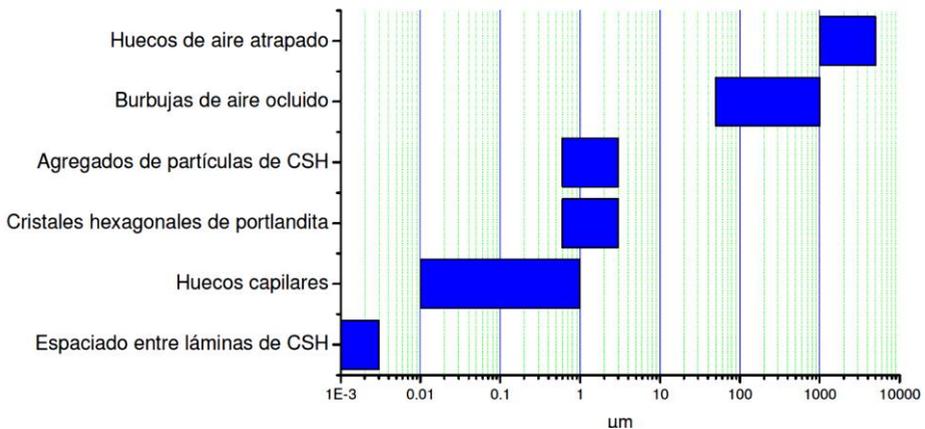
La estructura porosa de los áridos suele ser menor que la de la pasta de cemento endurecida [12], su contribución es función del tipo de árido utilizado. La porosidad

de los áridos normalmente utilizados en hormigón suele ser 0%-37% para los calizos, de 2%-15% para los silíceos y de 0,4%-3,8% para los graníticos [13].

La zona de transición entre la matriz cementante y el árido posee una elevada porosidad. Durante la hidratación se suele formar una película de agua alrededor del árido, donde precipita un gran número de sustancias. Esta zona está sujeta a microfisuras, motivadas por las solicitudes de carga y por los cambios de volumen y humedad. Esto provoca una influencia no despreciable sobre las propiedades mecánicas y la durabilidad del hormigón.

En la figura 3.17 se muestra de manera esquemática los rangos de tamaño propios del hormigón que corresponden a la fase sólida y los poros.

Figura 3.17. Intervalo dimensional de sólidos y poros en pasta de cemento hidratada [14]



La técnica de porosimetría de mercurio se basa en la intrusión de mercurio en el interior de una estructura porosa bajo presión controlada. Dado que el mercurio no moja la mayoría de las sustancias y por tanto no penetra espontáneamente en los poros por capilaridad, es necesario aplicar una presión exterior para forzarlo a introducirse en el interior de los poros de la muestra de análisis. La presión

requerida es inversamente proporcional al tamaño de los poros: la intrusión de mercurio en los macroporos ($r > 560 \text{ \AA}$) no requiere una elevada presión, mientras que se requieren altas presiones para forzar al mercurio a introducirse en los microporos, $r < 20 \text{ \AA}$. Por tanto, a mayor exactitud en la medida de la presión ejercida en el proceso de intrusión mayor es la exactitud de la medida del tamaño de los poros.

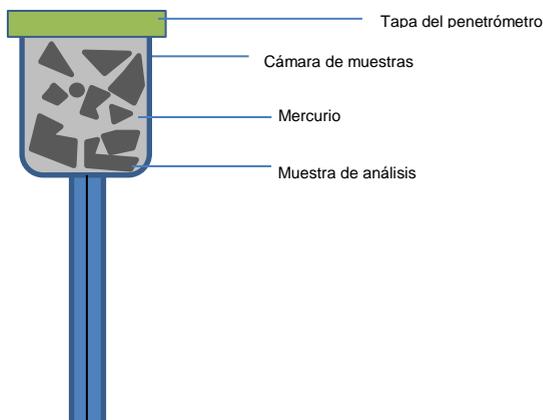
El porosímetro empleado fue un Autopore IV 9500 de Micromeritics (véase figura 3.18). Este porosímetro permite la determinación de diámetros de poro entre 5 nm y 0,9 mm. Antes de realizar el ensayo, las muestras se secaron en estufa durante 48 horas a 50°C . Cada muestra de los distintos morteros a analizar, de un peso aproximado de 1-2g y una morfología redondeada, se mantiene en el desecador durante 24h, se pesa y se introduce en el penetrómetro (figura 3.19).

Se hizo una medición en cada muestra. De los datos obtenidos se estudió la porosidad total, su distribución por tamaño de poro y el mercurio retenido al final del ensayo. Este último parámetro proporciona información sobre la posible tortuosidad de red de poros [15]. Los ensayos se realizaron a 90 días de curado.

Figura 3.18 Porosímetro de intrusión de mercurio.



Figura 3.19. Penetrómetro de intrusión de Hg



Se engrasa el vértice superior de la cámara de muestra, con objeto de sellar la tapa del penetrómetro. Una vez finalizado el montaje se introduce en el porosímetro y se somete a vacío; cuando la presión interior alcanza $50 \mu\text{mHg}$ se inicia la intrusión de mercurio. Una vez que el penetrómetro queda saturado, se inicia la evacuación del mercurio y se van registrando los distintos valores para presión-intrusión hasta llegar a la presión atmosférica.

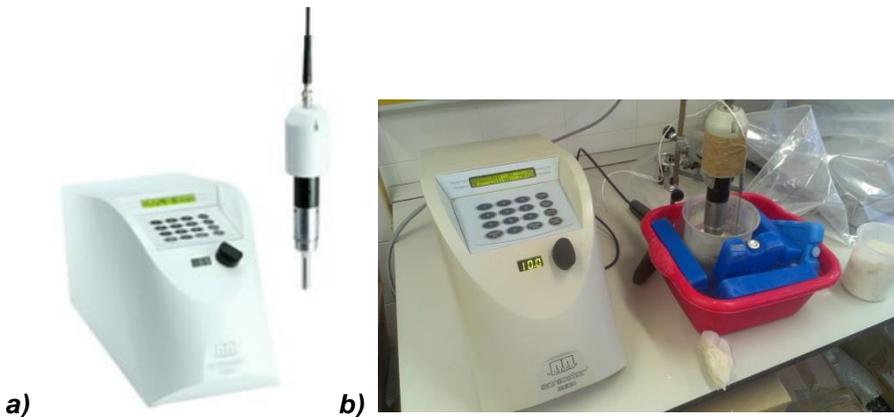
3.2.7 Proceso de sonicado.

Para el sonicado del hidróxido cálcico en polvo se utilizaron dos sistemas en función del volumen de material a utilizar. Para pequeñas cantidades como la preparación de pastas y morteros se utilizó un dispositivo de ultrasonidos a escala de laboratorio (sistema 1) y para el tratamiento de mayores volúmenes de material y su posterior incorporación a mezclas de hormigón, se utilizó un dispositivo de escala semi-industrial (sistema 2).

Sistema 1: Se empleó un Sonicator 3000 de MISONIX con una potencia de 600 W, una frecuencia de 20 kHz y una amplitud de hasta $120 \mu\text{m}$ (figura 3.20a). El

sonicado se realizó en una suspensión de hidróxido cálcico con agua en una relación HC/agua de 0,5. Se empleó un baño de enfriamiento externo con el propósito de controlar el calentamiento de la suspensión a temperaturas superiores a 40°C y evitar así la posible pérdida de agua por evaporación (figura 3.20b). La aplicación del tratamiento se realizó en base a diferentes parámetros de estudio [16], donde el tiempo de sonicación, relación HC/agua, volumen de material a sonicar y tipo de suspensión fueron los factores de interés. Posteriormente se determinó la distribución de tamaño de partícula del material sonicado a través de ADL.

Figura 3.20: Tratamiento de sonicación Sistema MISONIX.



Sistema 2: Se empleó un sonicador modelo GmbH UIP 4000 de Hielscher Ultrasonics Tech (figura 3.21), cuyas especificaciones técnicas se pueden observar en la tabla 3.9. El tratamiento de sonicación fue llevado a cabo en un sistema cíclico [17]. La suspensión de HC/agua con relación 0,5 se vertió en un recipiente troncocónico con agitación, el cual se encontraba acoplado a un sistema neumático para la recirculación de la suspensión a través del equipo. El caudal se regula por medio de una válvula que controla la potencia de la bomba, así como los valores de presión interna en el interior de la cámara de sonicación.

Pablo Lorca Aranda

Complementariament, se acopló un sistema de refrigeració al sistema de recirculació, con el propòsit de evitar el sobrecaentament de la dissolució i la possible pèrdua de aigua per evaporació.

Figura 3.21: Sistema 2. GMBH UIP 4000



Tabla 3.9: Especificaciones técnicas del sistema 2 de sonicación.

Fuente de alimentación	3X380 W – 400 VAC, 50-60 Hz
Fusibles	16 A
Potencia efectiva	4000 W
Eficiencia	>85%
Rango del control de frecuencia	19,6 – 20,3 kHz
Rango de temperatura del medio	20 – 90 °C
Seguridad de operación	Protección permanente
Temperatura de operación	5 – 40 °C

3.2.8.- Amasadora, moldes de probetas, compactadora y procedimientos de amasado para preparación de pastas y morteros.

La amasadora, así como todos los demás elementos y procedimientos utilizados en su preparación, cumplen con la norma UNE- EN 196-1 [18].

La amasadora de morteros y de pastas (Figura 3.22) consta esencialmente de:

- Un recipiente de acero inoxidable de una cantidad aproximada de 5 l, equipado de manera que puede ser fijado firmemente al bastidor de la amasadora durante el amasado y que la altura del recipiente con relación a la pala y, por consiguiente, la separación entre la pala y recipiente, puede ser ajustada y mantenida con precisión.

- Una pala de acero inoxidable accionada por un motor eléctrico de velocidades controladas, con movimientos de rotación sobre su propio eje, y con un movimiento planetario alrededor del eje del recipiente. Los dos sentidos de rotación son opuestos, y la relación entre las dos velocidades no debe ser un número entero.

Los moldes utilizados para estudiar las pastas tienen dimensiones de $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ (Figura 3.23) de las que se obtienen tres cubos.

Los moldes utilizados en la fabricación de morteros tienen dimensiones de $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ (Figura 3.24), obteniendo tres probetas prismáticas.

En el caso de los moldes $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$, se utiliza una tolva metálica en el momento de su compactación cumpliendo las dimensiones requeridas por la norma. Las paredes exteriores de la tolva están provistas de medios de fijación para asegurar una posición correcta sobre el molde.

La compactadora se compone esencialmente de una mesa rectangular unida rígidamente por dos brazos ligeros a un eje de rotación. La mesa está provista en el centro de su cara inferior de un martinete de superficie redondeada, debajo del martinete existe un pequeño yunque, cuya cara superior es plana. En posición de

reposo la perpendicular común que pasa por el punto de contacto del martinete y yunque, debe ser vertical. La mesa tiene la cara superior mecanizada y las medidas serán iguales o mayores que las de la placa base del molde. El sistema de fijación debe proporcionar al molde una sujeción firme a la mesa. En la figura 3.25 se muestra la compactadora utilizada.

Figura 3.22. Amasadora.



Figura 3.23. Molde para pastas.



Figura 3.24. Moldes para morteros. **Figura 3.25. Compactadora de morteros.**



El desarrollo del método de amasado varía dependiendo de si se realizan de pastas o de morteros.

El método de amasado para las pastas es el siguiente:

- En la amasadora se añade la ceniza volante con el hidróxido cálcico y el agua, mezclándose durante 120 segundos a velocidad lenta.
- A continuación se añade el cemento y se mezcla durante 120 segundos a velocidad lenta.

Una vez amasado se procede al llenado de los moldes; para ello se coloca el molde sobre una mesa de sacudidas manual. Se llena el molde con la pasta recién amasada y se deja caer el tablero de la mesa de sacudidas por su propio peso sobre la leva 30 veces, a continuación se enrasa el molde y se le da otros 15 golpes tras los cuales se vuelve a enrasar el molde. Los moldes se guardan 24 horas en la cámara húmeda para su posterior desmoldado.

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

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

El método de amasado para morteros de cal es el siguiente:

- Se mezcla el material sólido (cal+puzolana+árido) en seco durante un minuto a velocidad lenta.
- Se añade en los 20 segundos siguientes toda el agua, se seguirá mezclando hasta alcanzar un minuto.
- Mezclar durante 30 segundos a velocidad rápida.
- Dejar en reposo durante 90 segundos.
- Se finaliza el amasado con 60 segundos a velocidad rápida.

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

Se retira con cuidado el molde de la compactadora y se procede a eliminar el exceso de mortero con una regla plana. Los moldes se guardan 24 horas en cámara húmeda para transcurrido dicho tiempo proceder a su desmoldeo.

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

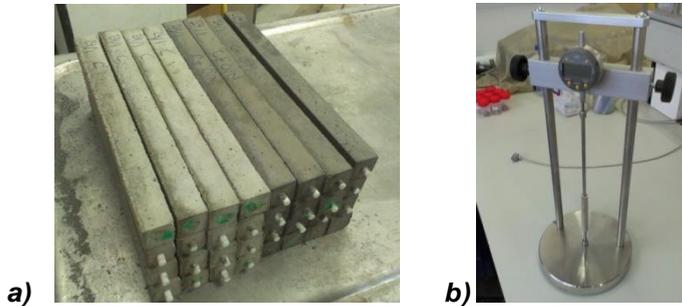
Si la edad de rotura es superior a 24h, las probetas debidamente marcadas se colocarán bajo agua para evitar su carbonatación, y se mantendrán en la cámara húmeda hasta la edad de curado escogida.

Para la determinación de la influencia de la adición de hidróxido cálcico sobre la variación de la longitud de las probetas de mortero, se utilizó la norma UNE 80-112-89[19]. Estos ensayos consistieron en la medición de la variación de la longitud de probetas de mortero con el tiempo de inmersión en agua potable y en las diversas disoluciones agresivas de ataque de morteros.

Se fabricaron 4 probetas prismáticas de $28,7 \times 2,5 \times 2,5 \text{ cm}^3$ para cada una de las disoluciones de estudio, 3 de ellas se utilizaron para medir la expansión y una para realizar cortes de 2,5 cm y comprobar mediante el método de la fenoltaleína si cambiaba el pH del frente atacado. Los moldes (véase figura 3.26a) cumplen la norma UNE 80-113-86[20], en la cual también se establece el procedimiento operatorio para el amasado y enmoldado, que en términos generales es el siguiente:

- A los moldes se les introducen dos cilindros de teflón de 61 mm de diámetro y 2.5 cm de longitud, perpendicularmente a la anchura del molde y centrados en ambos laterales, de forma que queden enrasados a las paredes exteriores del molde y que sobresalgan por la cara interior.
- Se conecta la compactadora y se somete el mortero amasado a 60 golpes de compactación, posteriormente se rellena el total del molde y se somete nuevamente a 60 golpes de compactación.
- Se enrasa el mortero que sobresale por la cara superior del molde.
- Se colocan los moldes en la cámara húmeda (20°C y 100% de humedad relativa) durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se desmoldan las probetas y se curan durante 90 días en cámara húmeda.
- Posteriormente, se mide la distancia que separa los extremos exteriores de las piezas cilíndricas de referencia mediante el comparador de longitudes (véase figura 3.26b).
- A continuación, las probetas se sumergen en agua y en las disoluciones agresivas de ataque a la temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y se conservan sumergidas durante todo el tiempo que dura la experiencia (las disoluciones se renuevan periódicamente cada 60 días).
- Se realizaron mediciones cada 7 días hasta los primeros 120 días y a partir de dicho periodo, las medidas se realizaron cada 30 días de inmersión hasta el final del ensayo.
-

Figura 3.26. Probetas prismáticas y reloj comparador.

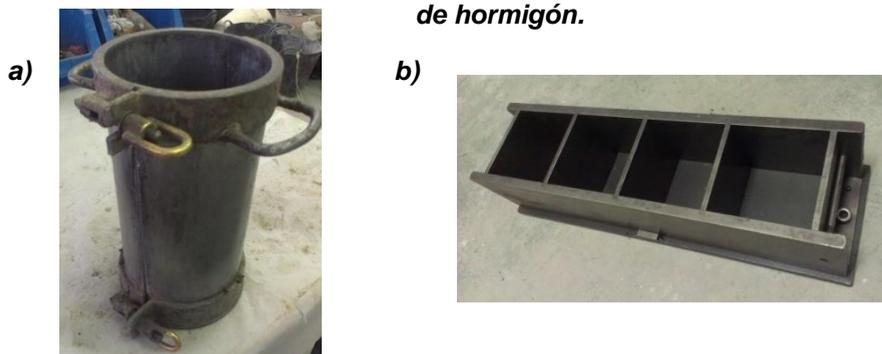


3.2.9. Amasadora, moldes de probetas, compactadora y procedimientos de amasado para preparación de hormigones.

Los moldes y medidas de las probetas, así como fabricación y curado de las probetas de hormigón cumplen con las normas UNE-EN 12390-1 [21] y UNE-EN 12390-2 [22], respectivamente.

Se utilizaron dos tipos de moldes, moldes cilíndricos de dimensiones 15x30 cm² (figura 3.27a) y moldes cúbicos de dimensiones 10x10x10 cm³ (figura 3.27b). La amasadora y mesa vibrante también se muestran en la figura 3.27c y d respectivamente.

Figura 3.27. Moldes, amasadora y mesa vibrante utilizados en la fabricación de hormigón.



c)



d)



El proceso de amasado es el que se describe a continuación:

- Se mezcla la grava y la arena machacada durante 30 segundos.
- Se añade el cemento y se mezclan durante 30 segundos más.
- se añade el agua y dos minutos después se añade el superplastificante
- Se continúa con el amasado hasta completar un total de siete minutos desde que se mezclaron la grava y la arena.

El curado de las probetas es el mismo realizado para las probetas de mortero, es decir, una vez desmoldeadas a las 24 horas de su amasado se guardan en la cámara húmeda hasta la edad de curado escogida.

3.2.10. Trabajabilidad.

La medida de la trabajabilidad en morteros se realizó utilizando una mesa de sacudidas, siguiendo el procedimiento expuesto en la norma UNE 83-811-92 [23].

La mesa de sacudidas consta de (véase figura 3.28):

- Un armazón colocado sobre una base rígida horizontal.
- La propia mesa construida de acero sostenida por dicho armazón.

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

Figura 3.28. Mesa de sacudidas.



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

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

El proceso de las medidas de trabajabilidad fue el siguiente:

- Se coloca el molde con su tolva en el centro de la mesa.
- Se rellena el molde en dos fases adicionando en cada una de ellas el mortero necesario para cubrir la mitad del volumen del molde.
- Se apisona manualmente el contenido de cada fase con diez golpes de pisón, con una frecuencia aproximada de un golpe cada segundo.
- Se retira la tolva enrasando a la vez la superficie.

- Se retira el molde y se deja caer el tablero de la mesa por su propio peso sobre la leva quince veces, con una frecuencia de una vez cada segundo.
- Se miden dos diámetros perpendiculares de la masa extendida y el valor de la trabajabilidad, expresado en mm, se obtiene como la media de los valores medidos.

El ensayo de asentamiento del hormigón fresco se realiza según el procedimiento que se recoge en la norma UNE-EN 12350-2 [24]. Para ello se necesita:

- Un molde para conformar la mezcla de ensayo, fabricado con metal y que tiene forma de tronco de cono denominado cono de Abrams.
- Una barra compactadora fabricada de acero y con sus extremos redondeados.
- Una tolva de llenado.
- Una regla graduada con divisiones no superiores a 5mm.
- Una bandeja de base donde se colocará el molde.

El procedimiento de medida del asentamiento es el siguiente:

- Se humedece el molde y la bandeja base y se coloca el molde sobre la bandeja, sujetando el molde firmemente pisando la pieza con los pies.
- Se llena el molde en tres capas, de modo que cada una ocupe aproximadamente un tercio de la altura del molde una vez compactado el hormigón. Se compacta cada capa con 25 golpes con la barra compactadora. Se distribuyen uniformemente los golpes en la sección transversal de cada capa.
- Después de retirar el hormigón sobrante de la superficie o placa base, se retira el molde levantándolo con cuidado en dirección vertical.
- La operación de levantar el molde debe realizarse en un tiempo de 5 a 10s, de una manera uniforme, sin causar al hormigón ningún movimiento lateral o de torsión.

- Inmediatamente después de retirar el molde, se mide y se registra el asentamiento determinando la diferencia entre la altura del molde y la del punto más alto de la probeta de hormigón asentada.

3.2.11.- Resistencias mecánicas.

Cuando se trata de pastas, únicamente se medirá la resistencia a compresión sobre probetas cúbicas de 40x40x40 mm³.

En el caso de morteros se obtendrá la medida de resistencia a flexotracción y la de resistencia a compresión. Las medidas se realizan según lo expuesto en la norma UNE- EN 196-1 [9].

Para la rotura a flexión se utiliza el equipo mostrado en la figura 3.29, como en cada molde se obtenían tres probetas realizaremos el ensayo a cada una de ellas, obteniéndose como resultado de flexotracción el valor medio de los mismos.

Figura 3.29. Máquina ensayo flexión en morteros.



El resultado se calcula del siguiente modo:

$$R_f = 1,5 * F_f * l / b^3$$

donde

R_f es la resistencia a flexión (en N/mm^2)

b es el lado de la sección cuadrada del prisma (mm)

F_f es la carga aplicada en el medio del prisma en la rotura (N)

l es la distancia entre soportes (mm)

Como resultado de la rotura a flexotracción tendremos 6 semiprismas a ensayar a compresión. Para las medidas de la resistencia a compresión se centra cada semiprisma lateralmente con relación a los platos de la máquina (figura 3.30), y longitudinalmente de forma que la base del prisma no sobresalga de los platos o placas auxiliares más de unos 10 mm [18]. El valor de la resistencia a compresión es la media de los seis semiprismas ensayados.

Se calcula la resistencia a compresión según la fórmula:

$$R_c = F_c / 1600$$

donde

R_c es la resistencia a compresión (N/mm^2)

F_c es la carga máxima de rotura (N)

$1600 = 40 \cdot 40$ mm es la superficie de los platos o placas auxiliares (mm^2).

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

Figura 3.30. Prensa para ensayo a compresión con template para pastas y morteros.



En el caso de las probetas de hormigón se utiliza una prensa (figura 3.31a) que cumple las especificaciones exigidas por la norma UNE-EN 12390-4 [14] y donde se selecciona una velocidad de carga dentro del intervalo de 0,2 MPa/s a 1,0 MPa/s según indica la norma UNE-EN 12390-3 [26]. La resistencia a compresión viene dada por la siguiente ecuación:

$$f_c = F / A_c$$

donde

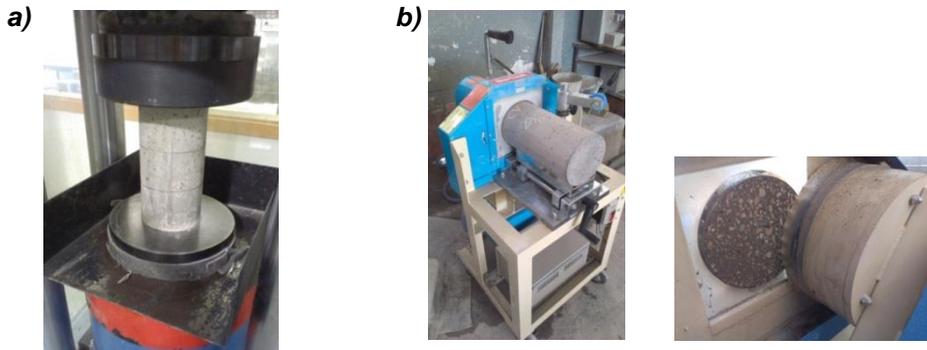
f_c es la resistencia a compresión (N/mm^2)

F es la carga máxima de rotura (N)

A_c es el área transversal de la probeta sobre la que actúa la fuerza de compresión.

Antes de ensayar las probetas cilíndricas se deben refrentar con un mortero de azufre o pulir sus caras planas, según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 12390-3 [26]. En el presente trabajo se hizo uso de una máquina de pulir probetas de hormigón, la cual se muestra en la figura 3.31b.

Figura 3.31. Prensa para ensayo a compresión de hormigón y máquina pulidora de hormigón.



Adicionalmente al estudio de resistencias a compresión de probetas de hormigón, se realizó el ensayo de determinación del módulo de elasticidad a los 90 días de curado según especificaciones de la norma UNE 83316 [16].

Para ello se empleó la misma prensa que la empleada en la rotura de probetas a compresión y se utilizaron captadores extensométricos como instrumentos para medir los cambios de longitud (figura 3.32).

El ensayo consiste en aplicar una tensión inicial, σ_b , de $0,5 \text{ N/mm}^2$ y registrar la deformación leída en cada línea de medición.

Posteriormente se incrementa la tensión hasta alcanzar un tercio de la resistencia a compresión del hormigón a ensayar (σ_a). Se mantiene la carga durante 60 segundos y se registra la deformación medida. En ese momento se reduce la carga hasta el nivel de la tensión inicial. Se realiza al menos dos ciclos adicionales de carga-descarga, utilizando las mismas velocidades, y manteniendo las tensiones constantes (σ_a y σ_b) durante un período de 60 s.

Figura 3.32. Captadores extensométricos.



Después de terminar el último ciclo y de esperar un período de 60 s manteniendo la tensión inicial, se registran las lecturas de las deformaciones, ϵ_b , tomadas al cabo de 30 s. Se vuelve a cargar la probeta hasta la tensión σ_a y se registra las deformaciones relativas ϵ_a .

Cuando todas las medidas se han realizado, se incrementa la carga en la probeta de ensayo hasta que se produzca la rotura.

Se dispone de un equipo de medida acoplado a un PC que permite el registro de los ciclos de carga y descarga así como las medidas de deformación registradas por los tres captadores acoplados a la probeta.

El módulo de elasticidad estático en compresión, E_c (N/mm^2), se calcula según la fórmula:

$$E_c = \Delta\sigma / \Delta\epsilon = (\sigma_a - \sigma_b) / (\epsilon_a - \epsilon_b)$$

donde

σ_a es la tensión en el escalón correspondiente a un tercio de la resistencia a compresión

σ_b es la tensión inicial ($0,5 \text{ N/mm}^2$)

ε_a es la deformación media, bajo el nivel de carga máxima

ε_b es la deformación media, bajo el nivel de esfuerzo base de carga

Los resultados se redondean a 500 N/mm^2 para valores superiores a 10000 N/mm^2 y a 100 N/mm^2 para valores por debajo de 10000 N/mm^2 .

3.2.12.- Elaboración de probetas para estudio de corrosión.

Se han preparado 4 probetas con cada tipo de mortero, CONTROL de sólo cemento, 50% cemento – 50% Filler, 50% cemento – 50% Ceniza volante molida y 50% cemento – 50% Ceniza volante molida – 10% Hidróxido cálcico

Las condiciones de ataque a las que serán expuestas las probetas serán tres: cloruros internos, externos y carbonatación. Sólo en los dos últimos se realizará el estudio de velocidad de corrosión.

Electrodos

Para la confección de las probetas se han utilizado electrodos de acero corrugado de 8 mm de diámetro y una longitud aproximada de 10 cm.

Próxima a uno de sus extremos se ha colocado una banda de cinta aislante en una longitud de 1cm aproximadamente para delimitar exactamente la superficie de acero que será expuesto al mortero.

Desde su preparación hasta su utilización, los electrodos envueltos en papel de filtro, se han mantenido en un desecador de vidrio con gel de sílice para preservarlos de la humedad, y evitar así su oxidación.

Amasado

Se ha empleado también en este caso la amasadora automática. El procedimiento seguido es idéntico al ya explicado para el amasado de morteros de probetas prismáticas.

Para las probetas con iones cloruro interno, posteriormente al amasado se añade cloruro sódico, pesando en balanza 300 g de mortero y mezclando con espátula su contenido en sal para obtener los distintos grados de ataque.

El mortero se ha vertido en los moldes, consistentes en pequeños tubos de plástico de diámetro 28 mm cuyo tapón fue previamente perforado mediante broca de diámetro 8 mm en el torno. El tapón se ajusta al electrodo de trabajo, que es lentamente introducido en el mortero, y situado lo más centradamente posible. La mezcla desliza sin dificultad, y es compactada con pequeños golpes sobre una superficie horizontal, teniendo la precaución de que el acero permanezca sobresaliendo en la parte superior. Por último, se recubre la parte de acero visible con vaselina para evitar su corrosión (figura 3.33).

Figura 3.33. Protección del acero expuesto con vaselina.



Fuente: Carmen Camacho.

Desmolde.

El desmoldado de cada probeta se ha hecho 24 horas después de su fabricación, e inmediatamente después se han ido identificando con una cera resistente al agua. Para este proceso se retiraron los tapones, y se cortó mediante sierra mecánica el tubo de plástico por su base inferior; realizado perimetralmente, el corte deja visible la punta cónica de la probeta que permite hacer palanca para separar el tubo de plástico de la probeta fraguada. Las bases cónicas de plástico se reservaron para emplearlas como soporte.

Como resultado se han llegado a tener 105 probetas cilíndricas, de longitud 90 mm (descontando el extremo cónico) y de diámetro 26 mm, con un electrodo de acero \varnothing 8 mm, lo que supone un recubrimiento medio de 9 mm (figura 3.34).

Figura 3.34. Probetas terminadas (Mortero CONTROL).



Fuente: Carmen Camacho.

Curado

Todas las probetas fabricadas, una vez han sido desmoldadas se han introducido inmediatamente en cámara húmeda, al 100 % de humedad relativa (HR). Este grado de humedad se consigue en un desecador con gran contenido de agua destilada, situando las probetas sobre su placa cerámica con orificios (figura 3.35). Han sido curadas en estas condiciones, entre 70 y 80 días.

Figura 3.35. Curado en cámara húmeda 100 % HR.



Fuente: Carmen Camacho.

Posteriormente se han sacado de la cámara húmeda, y se han dejado a la humedad del ambiente, durante un periodo de 30 días, las probetas que serán atacadas con dióxido de carbono y con cloruros externos. Mientras que las que están siendo atacadas desde el momento de su fabricación (cloruros internos), se han dejado a las condiciones ambiente del laboratorio hasta el último día de estudio.

Ataques

- *Cloruros internos*

El ataque tiene lugar “desde dentro”, el agente agresivo está integrado en la propia matriz cementante, por lo que estas probetas no reciben ningún acondicionamiento externo adicional. La incorporación del ion cloruro se realizó de manera homogénea durante el paso inicial del amasado (figura 3.36).

Figura 3.36. Adición de NaCl durante el amasado.



Fuente: Carmen Camacho.

- *Cloruros externos*

Las probetas destinadas al estudio de la velocidad de corrosión de aceros sometidos a un ataque por cloruros externos, se han sumergido parcialmente en una disolución de NaCl 0,5 M, concentración que simula la del agua de mar, durante 90 días. El nivel de disolución debe quedar 1 cm por debajo de la cara superior de las probetas para evitar en todo momento el contacto de la disolución con los aceros sobresalientes (figura 3.37).

Figura 3.37. Inmersión de las probetas en NaCl 0,5 M.



Fuente: Carmen Camacho.

- *Carbonatación*

Este proceso se ha realizado en la denominada cámara de carbonatación (figura 3.38) que consiste en un recipiente hermético (un desecador) al que se ha conectado una bala de CO₂ (riqueza > 99,9%, seco). El flujo de CO₂ que se ha empleado ha sido discontinuo (dos descargas diarias) y con un caudal aproximado de 10 l/min. Para simplificar, en este trabajo se ha hecho referencia a que la atmósfera generada en la cámara ha sido del 100% de CO₂, aunque debido a la humedad de su interior, la concentración de CO₂ ha sido ligeramente inferior. La temperatura de la cámara de carbonatación se ha mantenido entre 18 y 20 °C, y la humedad relativa de la misma se ha controlado de forma que estuviera en un intervalo comprendido entre el 60 y 70%. Para ello se ha introducido una disolución de glicerina que ha mantenido la humedad alrededor del 65 % durante todo el proceso.

Figura 3.38. Cámara de carbonatación acelerada.



Fuente: Carmen Camacho.

3.2.13.- *Ensayo de resistencia de polarización.*

Para poder comprobar el nivel de corrosión de las probetas, se analiza su evolución con el tiempo y se estudia la influencia de cada una de las situaciones a las que se exponen los distintos tipos de morteros, realizando medidas del potencial y de la intensidad de corrosión. Para los ensayos, se ha empleado un potencióstato Scanning Potentiostat modelo 362 de la casa EG&G Princeton Applied Research y un osciloscopio HAMEG modelo HM 203-7 de 20MHz (figura 3.39).

Medida del potencial de corrosión (E_{corr})

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).

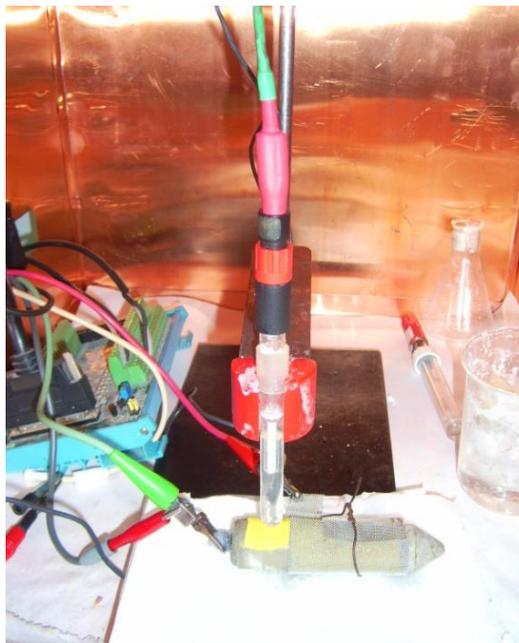
Figura 3.39. Equipos de medida de los parámetros de corrosión.



Para realizar la lectura de esta medida, E_{corr} , se han conectado las tres pinzas del potencióstato y el electrodo de referencia. Una de las pinzas (verde) se conecta al electrodo de acero que se pretende medir (electrodo de trabajo), la segunda pinza (roja) se conecta al contraelectrodo. En este caso el contraelectrodo ha sido una

mallas de acero inoxidable que rodea tanto a la probeta como a la bayeta húmeda que sirve como elemento de contacto entre el hormigón y la malla. La tercera pinza (negra) es la toma de tierra, y se conecta a la *jaula de Faraday* (caja metálica de cobre en cuyo interior se efectúa el montaje del dispositivo, a fin de minimizar las interferencias electromagnéticas del exterior). La conexión del neutro se hace a la pinza del electrodo de referencia. Del potencióstato parte un cable hasta el electrodo de referencia que contiene en su interior una disolución de cloruro potásico saturado. Este electrodo de referencia se apoya sobre la superficie de la probeta con una esponja humedecida con agua de grifo para mejorar el contacto eléctrico y evitar que se raye la superficie del electrodo (figura 3.40). Realizadas todas las conexiones, el valor que registra la pantalla digital del potencióstato es el valor del potencial de corrosión.

Figura 3.40. Dispositivo para las medidas de E_{corr} e I_{corr} .



Medida de la intensidad de corrosión (I_{corr})

Esta medida se ha realizado justo después de obtener el dato del potencial de corrosión, ya que este valor es necesario para la medida de la I_{corr} en este método. El método empleado en la medida de la velocidad de corrosión es el de resistencia de polarización.

Después de hallarse el potencial E_{corr} , se somete la probeta a un barrido de potenciales que van desde -10mV hasta +10mV respecto del potencial de corrosión (E_{corr}) a una velocidad de 0,5 mV/s. Antes de aplicar este barrido se ha comprobado que el rango de corriente y las escalas eran las adecuadas y se ha compensado la caída óhmica con la ayuda del osciloscopio. En el barrido se genera en el electrodo una intensidad de corriente (corriente continua) y a través de un generador de señales se ha obtenido la respuesta del sistema ante esta variación de su equilibrio. Mediante el software GeniDAQ Builder se registran los valores de intensidad según tiene lugar el barrido y se visualizan gráficamente en el monitor (figura 3.41). Exportamos los datos a una hoja de cálculo y obtenemos la pendiente de la línea de regresión de los puntos dados. Con esta pendiente se ha obtenido la resistencia de polarización, R_p . Mediante la ecuación de Stern-Geary se determina la I_{corr} :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

donde:

B oscila entre 13 y 52 mV para el acero en el hormigón. Normalmente se opta por tomar este valor como de 26 mV y aceptar que existe un error de factor 2 en las medidas realizadas.

R_p ($k\Omega \cdot cm^2$), es la resistencia de polarización. Su valor se determina experimentalmente.

I_{corr} es el valor de la intensidad de corrosión calculado, en $\mu A/cm^2$. (En realidad las unidades son de densidad de corriente).

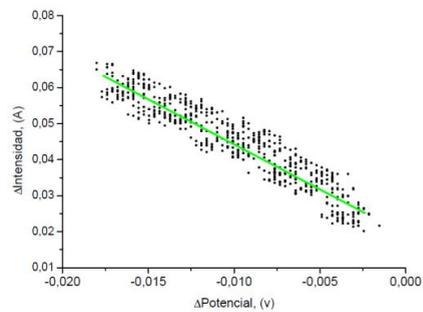
Cada probeta se corresponde con un único electrodo; para los ataques tanto de carbonatación como de agua de mar se han realizado series de 4 probetas, de manera que un resultado se obtiene como la media aritmética de 4 medidas de E_{corr} , e ídem para I_{corr} . En las experiencias de ataques con cloruros internos, el resultado se ha obtenido de la media aritmética de 2 medidas (E_{corr} e I_{corr}).

La frecuencia de las medidas ha variado con el tiempo. La primera semana de vida de las probetas, se han tomado medidas todos los días, por encontrarse en un momento de inestabilidad. La segunda semana se han registrado 3 valores y la tercera 2, para continuar (en condiciones estables) registrando uno (o dos) valores por semana. En los momentos en que se han modificado las condiciones externas (al sacarlas de la cámara 100 % HR o al introducirlas en la cámara de carbonatación) se ha aumentado la frecuencia de ensayo a mediciones diarias, para registrar los cambios que tienen lugar en esas transiciones, volviendo a la frecuencia semanal cuando se detecta una tendencia a la estabilidad.

Figura 3.41. Medida de la I_{corr} .



Fuente: Carmen Camacho.



Las probetas se han dejado de medir una vez que la I_{corr} ha sido más o menos constante y después de comprobarse que no se producían cambios notables.

3.3.- Bibliografía.

- [1] Zornoza Gómez, Emilio M., «El papel del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC) como material puzolánico en el progreso de la corrosión de armaduras de hormigón.», Tesis doctoral. UPV, Valencia, 2008.
- [2] «UNE-EN 197-1:2011 Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.», 2011.
- [3] P. C. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, 2004.
- [4] AENOR, «UNE-EN 450-1:2006+A1:2008. "Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad".» .
- [5] AENOR, «UNE-EN 450-2:2006. "Cenizas volantes para hormigón. Parte 2: Evaluación de la conformidad".» .
- [6] «UNE-EN 13139:2003 Áridos para morteros.»
- [7] J. Payá, J. Monzó, y M. V. Borrachero, «Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures», *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1773-1779, 1999.
- [8] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, E. Peris-Mora, y E. González-López, «Mechanical treatment of fly ashes part II: Particle morphologies in ground fly ashes (GFA) and workability of GFA-cement mortars», *Cement and Concrete Research*, vol. 26, pp. 225-235, 1996.
- [9] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, E. Peris, y E. González-López, «Mechanical treatments of fly ashes. Part III: Studies on strength development of ground fly ashes (GFA) — Cement mortars», *Cement and Concrete Research*, vol. 27, pp. 1365-1377, 1997.

- [10] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, E. Peris-Mora, y F. Amahjour, «Mechanical treatment of fly ashes: Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures», *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 543-551, 2000.
- [11] D. A. Skoog y James J. Leary, *Análisis instrumental*, Cuarta edición. Mc Graw Hill., 1991.
- [12] Kreijger, «The skin of concrete - Composition and properties», *Materials and Structures*, vol. 17, pp. 275 - 283, 1984.
- [13] Fernandez Canovas, Manuel, *Hormigón*, 8^a - 2007.^a ed. Colegio de Ingenieros de Caminos.
- [14] P. K. Mehta y P. J. M. Monteiro, *Concrete: structure, properties, and materials*. Prentice Hall, 1993.
- [15] M. Cabeza, P. Merino, A. Miranda, X. R. Nóvoa, y I. Sanchez, «Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste», *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 881-891, 2002.
- [16] Diego Alfonso Martínez Velandia, «Caracterización y reactividad de materiales puzolánicos: el humo de sílice y su estado de densificación.», Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València., Valencia, 2006.
- [17] Erich David Rodriguez Martínez, «Efecto de la incorporación de materiales basados en sílice sobre las propiedades de matrices de cemento Portland y activadas alcalinamente.», Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València., Valencia, 2012.
- [18] «UNE-EN 196-1:2005 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.», 2005.
- [19] AENOR, «UNE 80112:1989 EX "Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la retracción de secado y del hinchamiento en agua."», 1989.

- [20] AENOR, «UNE 80113:1986 “Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la expansión en autoclave.”», 1986.
- [21] «UNE-EN 12390-1:2001 Ensayos de hormigón endurecido. Parte 1: Forma, medidas y otras características de las probetas y moldes.»
- [22] «UNE-EN 12390-2:2009 Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia.»
- [23] «UNE 83811 1992 Morteros. Métodos de ensayo. Morteros frescos. Determinación de la consistencia. Mesa de sacudidas (método de referencia).», 1992.
- [24] «UNE-EN 12350-2:2009 Ensayos de hormigón fresco. Parte 2: Ensayo de asentamiento.»
- [25] «UNE-EN 12390-4:2001 Ensayos de hormigón endurecido. Parte 4: Resistencia a compresión. Características de las máquinas de ensayo.»
- [26] «UNE-EN 12390-3:2009 Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas.»
- [27] «UNE 83316:1996 Ensayos de hormigón. Determinación del módulo de elasticidad en compresión.»



4.- Resultados y discusión.

La presente Tesis pretende seguir un hilo conductor a través del cual se desarrolla la caracterización de los materiales a utilizar, cemento, ceniza volante e hidróxido cálcico y la de sus mezclas ternarias en pastas, morteros y hormigones, analizando también su durabilidad frente a distintos agresivos.

Este estudio se inicia (apartado 4.1.) con el análisis de pastas de ceniza volante-hidróxido cálcico, a través del cual valoramos la reactividad puzolánica de las cenizas utilizadas; además, iniciamos un estudio previo sobre la fijación de cal en los diferentes sistemas y cómo influye la adición de hidróxido cálcico en sistemas de cemento con altos volúmenes de sustitución de éste por ceniza volante.

A continuación (apartado 4.2.), analizaremos la posibilidad de utilizar otro tipo de hidróxidos cálcicos como son: la pasta de cal añeja y una cal que es un subproducto de la industria (Geosilex). A partir de datos termogravimétricos de las pastas podemos evaluar también el comportamiento de este tipo de sistemas.

Seguidamente (apartado 4.3.) se presentará un exhaustivo análisis sobre morteros con altos volúmenes de ceniza volante y cal, realizado en colaboración con la Universidad de Alicante. Este capítulo, analiza por un lado la durabilidad de los diferentes sistemas frente al ataque de carbonatación acelerada, la corrosión, el ataque externo e interno de cloruro sódico, y por otro lado su comportamiento resistente a compresión y flexión.

Por motivos que en capítulos posteriores se justificarán, continuaremos (apartado 4.4.) con el estudio de cómo afecta el tratamiento de agitación y sonicado en suspensión acuosa de la cal en los sistemas mixtos cemento/CV/HC en pastas y morteros. Sobre pastas analizaremos las posibles mejoras de fijación de cal y homogeneidad de la matriz, y sobre morteros determinaremos su comportamiento mecánico y la porosidad de las diferentes dosificaciones.

Como continuación del uso de hidróxido cálcico sonicado (apartado 4.5.), se decide evaluar la difusión de cloruros en pastas y establecer qué mejoras se obtienen respecto a aquellas dosificaciones que no la adicionan.

En el siguiente apartado (apartado 4.6.) y siguiendo con el desarrollo del apartado anterior, continuaremos trabajando la durabilidad en morteros de los diferentes sistemas frente al ataque externo de sulfatos, midiendo su expansión longitudinal.

Además (apartado 4.7.) abordaremos el efecto de la adición de hidróxido cálcico en pastas (variables: tratamiento y cantidad de adición) sobre el inicio y final de fraguado de los sistemas estudiados.

Por último y para completar el trabajo realizado (apartado 4.8.), se finaliza realizando hormigones de alta resistencia a través de los que podremos saber cómo se comportan éstos cuando se adicionan diferentes porcentajes de hidróxido cálcico, recogiendo datos de comportamiento mecánico y de durabilidad.

4.1- Influencia de la adición de hidróxido cálcico en pastas con elevada sustitución de cemento por ceniza volante.

La fabricación de conglomerantes con elevadas proporciones de ceniza volante, tiene ventajas de varios tipos: por una parte, desde el punto de vista medioambiental, permite reducir el consumo de materias primas naturales, reducir el consumo de clínker y también consumir residuos industriales como es la ceniza volante. Todo ello supone menor impacto en general, y menores emisiones de CO₂ en particular. Por otra parte, las características morfológicas de las cenizas volantes permiten reducir la demanda de agua, por lo que en mezclas con elevadas proporciones de ceniza y disminución de contenido de cemento portland, cabe esperar que se puedan obtener conglomerantes con menor relación agua/conglomerante, lo que supondría mejores prestaciones, tanto mecánicas como de durabilidad (y por ende, mejoras en cuanto a la sostenibilidad).

Sin embargo, la sustitución de elevados porcentajes de cemento portland por ceniza volante supone un importante obstáculo en su aplicación para hormigones armados: la portlandita liberada en la hidratación del cemento portland está disminuida (efecto dilución); además, la reacción puzolánica consume parte o toda la portlandita (efecto puzolánico). Todo ello deriva hacia que los hormigones fabricados con estas mezclas tengan pH más bajos o

reservas alcalinas escasas, por lo que se puede dar fácilmente el fenómeno de la corrosión de armaduras embebidas en este hormigón.

Adicionalmente, también hay que tener en cuenta que en este tipo de mezclas con elevadas proporciones de ceniza volante, la resistencia mecánica puede verse notoriamente reducida, lo que podría limitar algunas aplicaciones.

Es por ello que es interesante realizar un estudio específico a nivel de reactividad de los procesos que intervienen en los sistemas cemento-ceniza volante cuando se incorpora hidróxido cálcico. La adición de este último puede permitir una mayor extensión de la reacción puzolánica así como el mantenimiento de una cierta reserva alcalina.

4.1.1.- Planteamiento experimental.

Es este apartado se pretende estudiar las reacciones que se producen en el sistema cemento-ceniza-hidróxido cálcico, para lo que inicialmente se analizan pastas binarias de ceniza volante-hidróxido cálcico (CV:HC), cemento-ceniza volante (C:CV), cemento-hidróxido cálcico (C:HC) y la mezcla ternaria (C:CV:HC).

Para el estudio termogravimétrico en pastas de ceniza volante e hidróxido cálcico, se fabricaron pastillas cilíndricas a partir de las cuales se iban desprendiendo trozos para su análisis mediante termogravimetría. De los datos recogidos se obtuvieron resultados de la actividad puzolánica a través de la cuantificación de la fijación de cal.

Para el análisis sobre pastas de cemento con adición de hidróxido cálcico, se realizaron probetas cúbicas de $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ de lado. Se prepararon series de solo cemento, cemento con una sustitución de cemento por ceniza volante del 50% y otra de cemento con sustitución del 50% por ceniza volante y una pequeña adición de hidróxido cálcico en polvo del 10% sobre el total de la mezcla cemento más ceniza volante.

Estas mezclas se ensayaron mecánicamente a compresión, y posteriormente se obtuvieron datos termogravimétricos de los fragmentos obtenidos en la rotura. Por último, a determinadas edades de curado se estudió la microestructura de dichas pastas mediante microscopía electrónica de barrido.

4.1.2.- Análisis termogravimétrico en pastas de ceniza volante e hidróxido cálcico.

Inicialmente se estudió una serie de pastas de ceniza volante-hidróxido cálcico para observar el consumo de cal por parte de la ceniza y así obtener datos de la actividad de la ceniza, tanto la original (CVO) como la molida (CVM), procedente de la central termoeléctrica de Compostilla.

Se propone estudiar dos relaciones CV:HC, la primera con un porcentaje mayor de ceniza volante que de hidróxido cálcico (7:3) y la segunda con una reducción importante de la ceniza y aumentando el porcentaje de hidróxido cálcico (4:6).

Las pastas CV/HC se realizan con una relación $a/b=0,7$ y se curan a 65 °C a 7 y 28 días. Se escogió la temperatura de 65°C para acelerar la reacción puzolánica entre la ceniza volante y el hidróxido cálcico.

Las condiciones del ensayo de termogravimetría fueron:

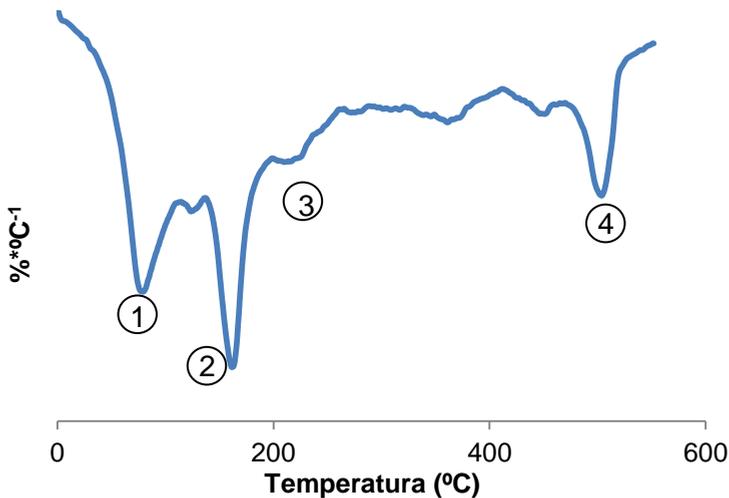
- Intervalo de calentamiento de 35-600°C.
- Velocidad de calentamiento de 10°C/min.
- Crisol de aluminio de 100 μ L con tapa sellable provista de microagujero.
- Atmósfera inerte de N₂ seco.
- Flujo de N₂ de 75 mL/min.

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

En la curva TG se observa una pérdida continua de masa en el intervalo 80- 250 °C, debido a la deshidratación de los S-C-H, A-C-H y S-A-C-H. La curva DTG nos permite identificar dichos procesos.

En la figura 4.1.1 se representa, a manera de ejemplo, la curva DTG de una pasta de CVM/HC (7:3) curada a 7 días. Sobre ella se indican los principales procesos de pérdida de masa.

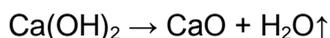
Figura 4.1.1. Curva DTG de pasta 7:3 CVM/HC curada a 7 días.



La asignación de picos es la siguiente: pico 1 para la deshidratación del S-C-H (100-180°C); picos 2 y 3 para las deshidrataciones de S-A-C-H, A-C-H (180-240°C y 240-300 °C) de diferentes composiciones. La pérdida de masa que tiene lugar en el intervalo de temperatura 520-600°C (pico 4) es la correspondiente a la deshidroxilación del HC, integrando ese pico podemos conocer la cantidad de

hidróxido cálcico que queda en la pasta estudiada, es decir, la que no ha reaccionado con la puzolana. A partir de dicho dato, se puede determinar la cantidad de cal fijada por la puzolana.

La deshidroxilación del HC responde a la reacción:



Para conocer el porcentaje de cal fijada se utiliza la fórmula siguiente:

$$\% \text{ cal fijada} = \frac{HC_o - HC_p}{HC_o} \times 100$$

donde

HC_o es la cantidad inicial de hidróxido cálcico que contenía la pasta multiplicada por su pureza.

HC_p es la cantidad de hidróxido que todavía queda en la pasta para un tiempo de curado determinado.

El valor de HC_p se puede calcular por estequiometría a partir de la fórmula:

$$HC_p = \frac{H}{PM_H} \times PM_{HC}$$

Donde:

H es la pérdida de agua evaluada en el intervalo anteriormente señalado,

PM_{HC} es el peso molecular de Ca(OH)_2

PM_H es el peso molecular del H_2O .

Como se puede observar en la tabla 4.1.1, la relación que tiene mayor porcentaje de ceniza volante origen (7:3), desarrolla una mayor fijación de cal incluso a edad temprana. Ello significa que se ha alcanzado el límite de la capacidad de fijación de cal por falta del reactivo alcalino, por lo que si se desea evaluar la capacidad máxima de fijación de cal por parte de la ceniza, debe variarse la relación CV-HC, aumentando la proporción de hidróxido cálcico.

Para la mezcla 4:6 se puede observar que también existe una fijación de cal muy importante, por encima del 80% a los 28 días de curado. Ello significa que por cada 100 gramos de mezcla CV/HC, y por tanto de los 60 gramos de HC, se han combinado químicamente unos 48 gramos de HC, por lo que la cantidad de HC fijado por la CV es aproximadamente de 1,2gHC/gCV. Este valor es muy alto, lo que significa que se trata de una ceniza muy reactiva.

Tabla 4.1.1. Datos termogravimétricos y fijación de cal sobre CVO para 7 y 28 días de curado.

MUESTRA	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O-HIDRATOS
7:3 O 7d	9,97	0,37	1,50	94,55	9,60
7:3 O 28d	10,90	0,23	0,96	96,54	10,67
4:6 O 7d	16,15	3,78	15,56	71,82	12,37
4:6 O 28d	16,58	2,16	8,87	83,92	14,42

La tabla 4.1.2 muestra los datos de termogravimetría y fijación de cal en muestras de CVM. Se puede observar que el proceso de molienda apenas mejora levemente la actividad puzolánica a 28 días en la relación 7:3, mientras que para la relación 4:6 apenas se observa incluso una ligera reducción en la cal fijada. Se trata, por tanto, de una ceniza volante muy reactiva en su tamaño original. Esto se corrobora al observar que los datos de %H₂O de hidratos son prácticamente los mismos en las mezclas con CVO y CVM.

Tabla 4.1.2. Datos termogravimétricos y fijación de cal sobre CVM para 7 y 28 días de curado.

MUESTRA	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O- HIDRATOS
7:3 M 7d	10,28	0,42	1,71	93,79	9,87
7:3 M 28d	10,68	0,06	0,25	99,08	10,62
4:6 M 7d	16,65	3,74	15,38	72,14	12,91
4:6 M 28d	16,86	2,46	10,12	81,67	14,40

4.1.3.- Análisis termogravimétrico en pastas de cemento con ceniza volante.

Cuando el cemento Portland entra en reacción con el agua se obtiene como resultado la liberación de portlandita y otros productos de hidratación. La portlandita liberada, en presencia de materiales puzolánicos activos puede dar lugar a la formación de nuevos productos de hidratación, similares a los formados en la hidratación del cemento. La técnica de termogravimétrica permite evaluar la capacidad de fijación de cal por parte la puzolana (ceniza volante) en este tipo de matriz de cemento portland.

En primer lugar se presentan los datos de fijación de cal en pastas con un porcentaje de sustitución de un 50% de cemento por ceniza volante, tanto en su estado original como molido.

La relación agua/binder es de 0,5 para todos los casos. El cemento utilizado para realizar las pastas fue CEM I-52,5R y las edades de curado escogidas fueron 7, 28 y 90 días.

El proceso de la obtención de la muestra se explicó en el apartado experimental (apartado 3.2.3) y las condiciones del ensayo al que fue sometido fueron las mismas que los que se realizaron para el estudio de las pastas CV/HC.

La cal fijada se calcula en función del hidróxido cálcico que contiene la pasta control (solo cemento) y la cal presente en la pasta que contiene la puzolana. Por

ello, en el cálculo del porcentaje de cal fijada por la ceniza volante, se utiliza la siguiente expresión:[1][2]

$$\% \text{ cal fijada} = \frac{(HCc \times C\%) - HCp}{(HCc \times C\%)} \times 100$$

Donde:

HCc es la cantidad de HC en la pasta control para un tiempo de curado determinado.

HCp es la cantidad de HC presente en la pasta con ceniza volante a la misma edad de curado.

C% es la proporción de cemento presente en la pasta (en tanto por uno).

Tabla 4.1.3. Cal fijada para las pastas cemento-ceniza volante.

7 días	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O- HIDRATOS
CONTROL	15,53	2,34	9,62	0,00	13,19
C+CVO	13,39	1,65	6,77	-40,69	11,74
C+CVM	12,17	1,46	5,98	-24,36	10,71
28 días	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O- HIDRATOS
CONTROL	18,56	2,89	11,88	0,00	15,67
C+CVO	12,65	1,49	6,11	-2,85	11,16
C+CVM	12,62	1,15	4,73	20,39	11,47
90 días	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O- HIDRATOS
CONTROL	18,35	2,37	9,72	0,00	15,98
C+CVO	12,71	0,82	3,35	31,09	11,89
C+CVM	13,84	0,58	2,39	50,92	13,26

Las determinaciones de HCc y HCp se realizan del mismo modo que para las pastas de cal. Los porcentajes de cal fijadas por las distintas cenizas se resumen en la tabla 4.1.3.

Se observan valores negativos en la fijación de portlandita en el caso de la CVO a 7 y 28 días y para 7 días en el caso de la CVM.

Los valores negativos en la fijación de la cal se deben a que en las primeras edades de curado la ceniza volante está actuando como un filler, favoreciendo la hidratación del cemento portland y por lo tanto liberando este último mayor cantidad de portlandita que en la pasta control. Además, como la relación agua/binder se mantiene en 0,5 para todos los casos, la cantidad disponible de agua para la hidratación del cemento a edades tempranas es mucho más grande en las pastas con CV que para la pasta control (en la pasta control la relación agua/CEM-I es de 0,5, mientras que en la pasta con ceniza es de 1.0).

La reacción puzolánica también tiene lugar a edades tempranas pero en menor medida. De hecho, si comparamos los datos de la tabla 4.1.3 podemos ver que a 7 días de curado el valor de fijación de cal para la ceniza molida es menos negativo, lo que sugiere que existe una cierta fijación de cal por reacción puzolánica. Esta diferencia se mantiene claramente a los 28 días y a los 90 días. A esa última edad, se comprueba que la reacción puzolánica se ha producido en gran extensión, lo que da lugar a valores positivos de la fijación de cal. Además, se puede observar el claro beneficio que supone la molienda de la ceniza en cuanto a la cantidad de cal fijada en este tipo de pastas.

A la vista de que a edades tempranas existía una fijación de cal muy baja (de hecho se obtenían valores negativos al aplicar la fórmula) se optó por añadir a la mezcla una cantidad de hidróxido cálcico, para que estuviera disponible desde el primer momento de la mezcla y favorecer así la reacción puzolánica en las primeras edades.

Se realizaron pastas donde se adicionaba un 10% de cal respecto al peso total de ceniza volante más cemento, manteniendo igualmente la relación a/b en 0,5 (siendo binder la suma de cemento y ceniza volante).

Al analizar los resultados de cal fijada en pastas donde se adiciona el 10% de hidróxido cálcico, usando la formula anterior de fijación de cal, surge una situación inesperada, pues aumentan todavía más los valores negativos, incluso a largo plazo. Esto ocurre porque en la ecuación utilizada no se tiene en cuenta la nueva adición de hidróxido cálcico y al restar la cantidad de cal presente, obtenida por termogravimetría, ésta última es mayor que la generada solo en la hidratación del cemento y por tanto hace que la aplicación de la ecuación de valores negativos.

Por este motivo planteamos modificar la expresión y tener en cuenta la adición de hidróxido cálcico junto con la portlandita aportada en la hidratación del cemento.

$$\% \text{ cal fijada} = \frac{(HCc \times C\%) + HCa - HCp}{(HCc \times C\%) + HCa} \times 100$$

Donde:

HCa corresponde al porcentaje de hidróxido cálcico adicionado a la mezcla multiplicada por su pureza.

HCc es la cantidad de HC en la pasta control para un tiempo de curado determinado.

HCp es la cantidad de HC presente en la pasta con ceniza volante a la misma edad de curado.

C% es la proporción de cemento presente en la pasta (en tanto por uno).

En la tabla 4.1.4 se muestran los datos de cal fijada en función de las edades de curado de cada una de las dosificaciones cuando se le adiciona hidróxido cálcico.

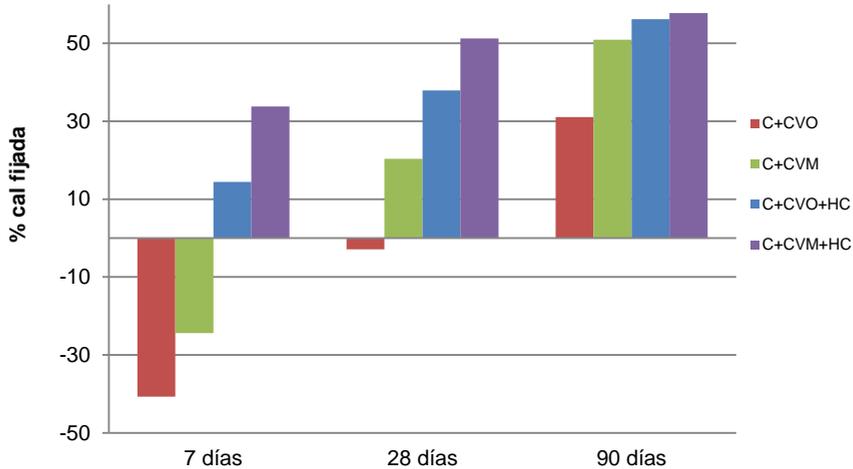
Los datos mostrados, nos dan una visión del consumo de cal en las edades escogidas. La adición de hidróxido cálcico hace que a 90 días la muestra presente una reserva alcalina (5,36%) (ver tabla 4.1.4) similar a la mezcla que no contiene cal añadida a la edad de 7 días (6,77%) (ver tabla 4.1.3). Y lo más importante, que la reserva alcalina, medida en contenido de hidróxido cálcico a los 90 días, corresponde prácticamente a la cantidad de portlandita que liberaría una pasta con un 50% de cemento sólo en su hidratación, esto es, que en términos globales la ceniza volante ha fijado completamente la adición realizada de hidróxido cálcico, quedando disponible una importante reserva alcalina.

Asimismo, podemos ver que no se han obtenido valores negativos de cal fijada a edades de 7 y 28 días, lo que sugiere que puede haberse producido una reacción puzolánica temprana, o que la cantidad de HC adicionada influye en el proceso de hidratación del cemento, viendo que libera menor portlandita.

Tabla 4.1.4. Datos termogravimétricos, % de cal presente y fijación de cal en pastas con adición de cal a 7, 28 y 90 días.

7 días	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O- HIDRATOS
CONTROL	15,53	2,34	9,62	0,00	13,19
C+CVO+HC	12,35	2,54	10,44	14,42	9,81
C+CVM+HC	10,98	1,96	8,07	33,81	9,02
28 días	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O- HIDRATOS
CONTROL	18,56	2,89	11,87	0,00	15,67
C+CVO+HC	12,39	1,99	8,21	37,90	10,39
C+CVM+HC	12,72	1,57	6,45	51,23	11,15
90 días	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O- HIDRATOS
CONTROL	18,35	2,37	9,72	0,00	15,98
C+CVO+HC	14,56	1,30	5,36	56,19	13,25
C+CVM+HC	15,91	1,26	5,17	57,76	14,65

Figura 4.1.2. Comparación de % cal fijada a 7, 28 y 90 días en pastas sin y con adición de hidróxido cálcico.



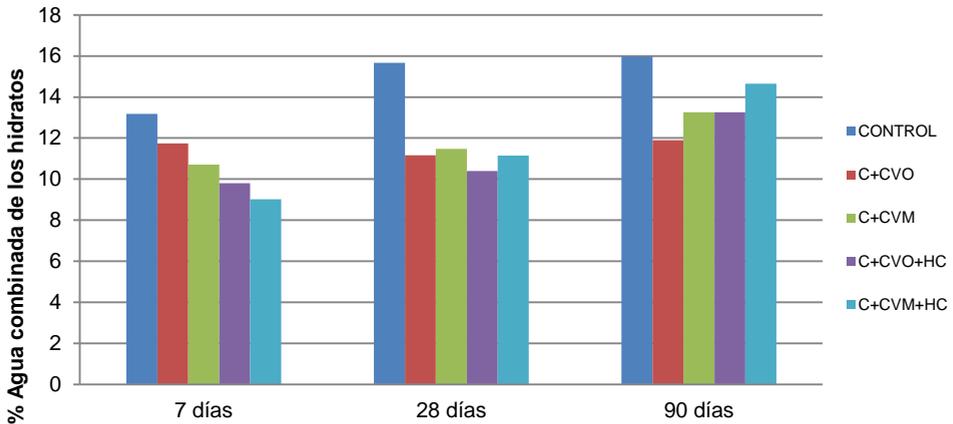
En la figura 4.1.2, se muestra que a edad temprana (7 días) se consigue una fijación positiva en aquellas pastas con adición, esto es debido seguramente a que la adición de hidróxido cálcico está disponible desde el momento de mezclado, por lo que predomina la reacción puzolánica respecto de la aceleración en la hidratación del cemento por el efecto filler de la ceniza. Este comportamiento es más acusado cuando la ceniza volante utilizada es molida.

La figura 4.1.3 representa gráficamente el porcentaje de agua combinada de los hidratos, dato obtenido como la resta de la pérdida de masa total registrada en la curva termogravimétrica menos el agua procedente de la deshidroxilación de la portlandita.

Se puede observar que a partir de 28 días de curado el porcentaje de agua combinada de los hidratos, en la pasta control ya se ha estabilizado; en el caso de las pastas que contienen ceniza volante, dichos porcentajes aumentan en mayor medida al pasar de 28 a 90 días de curado como consecuencia del desarrollo de la reacción puzolánica. Destacar cómo la mezcla C+CVM+HC

desarrolla altos porcentajes de productos de hidratación a largo plazo tendiendo a aproximarse al control, lo que nos indica una alta reactividad de la ceniza.

Figura 4.1.3. Porcentaje de agua combinada de los hidratos.



Al observar detenidamente los trozos de las pastas con cal se debe destacar que la distribución de la cal en polvo no es homogénea en la mezcla y depende de qué fragmento se elija para su estudio puede tener o no mayores depósitos de cal y por lo tanto podría influir en los resultados obtenidos en termogravimetría. Estos depósitos se muestran en la figura 4.1.4

Figura 4.1.4. Trozos de pasta C+CVO+HC.

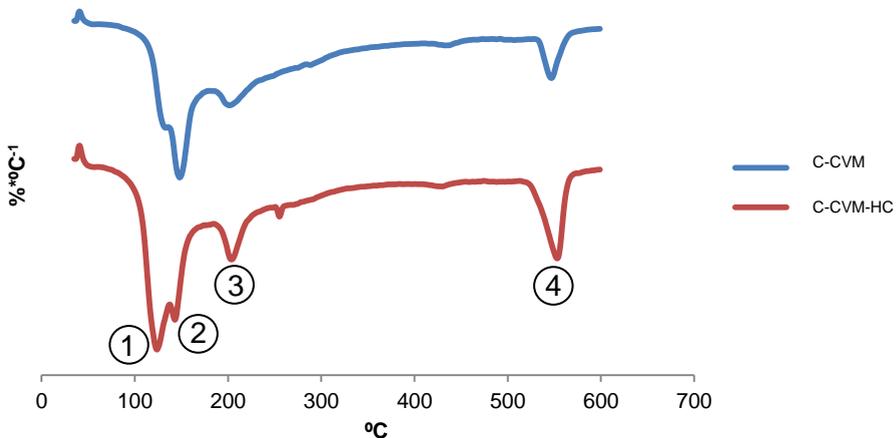


Las curvas DTG de las pastas de cemento y ceniza, así como las que adicionan un 10% de hidróxido cálcico se presentan en la figura 4.1.5.

Podemos diferenciar los picos de la siguiente manera: el pico 1 corresponde a la deshidratación de la etringita (100-180°C), solapado con el pico de la deshidratación de la fase S-C-H (pico 2); el pico 3 corresponde a la deshidratación de SACH-ACH (180-240°C). Finalmente, el pico 4 se asigna a la deshidroxilación del HC (520-600°C). La adición de hidróxido cálcico aumenta los productos de hidratación del tipo A-C-H y S-A-C-H, tal y como se observa en el aumento del pico 3 lo que se asigna a la mayor extensión de la reacción puzolánica, que genera este tipo de productos cuando la adición mineral es rica en óxido de aluminio.

Además el pico 4 es más intenso debido a la mayor presencia de cal en estas mezclas, de modo que influye también en la cantidad de hidratos del tipo S-C-H.

Figura 4.1.5. Curvas DTG C+CVM y C+CVM+HC a 90 días.



4.1.4.- Estudio de propiedades mecánicas en pastas.

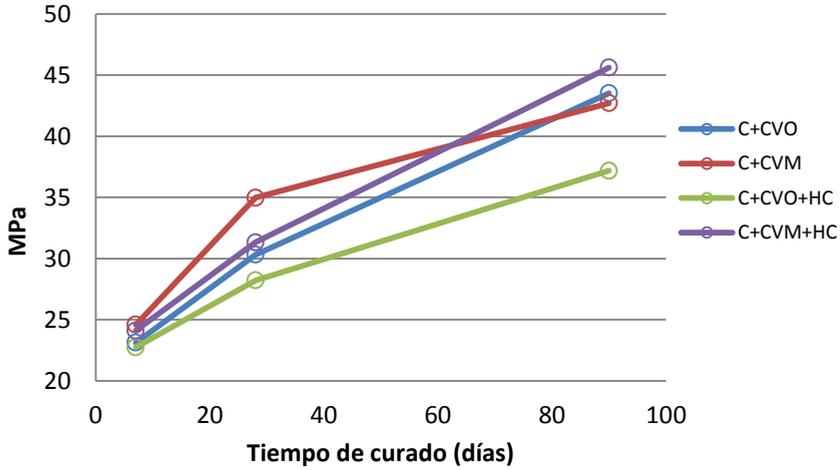
Con el objetivo de conocer el comportamiento mecánico de las pastas con la ceniza volante como material puzolánico, se decidió realizar el estudio de resistencias mecánicas en pastas de cemento; cemento con un 50% de sustitución de cemento por ceniza volante y esta última mezcla también con adición del 10% de hidróxido cálcico (HC) respecto del cemento más ceniza volante. Se fija la relación agua/ binder =0,5 (siendo el binder la suma de cemento y ceniza volante) para todas las pastas y utilizando un cemento tipo CEM I 52,5R.

Se procedió a realizar probetas cúbicas de pasta de tamaño 4x4x4 cm³, que se ensayaron a compresión para 7, 28 y 90 días de curado.

La temperatura de curado es de 20°C, las probetas se mantienen curadas bajo agua hasta el tiempo de ensayo.

Los datos de resistencias a compresión están representados en la figura 4.1.6 y tabla 4.1.5. Como se observa en la figura 4.1.6, en las mezclas sin adición de hidróxido cálcico, las probetas con CVM presentan mayores resistencias a edades tempranas respecto a las pastas con ceniza original, lo que demuestra la eficacia del proceso de molienda en la mayor de la reacción puzolánica. Dada la elevada reactividad de la ceniza CVO, a tiempos largos (90 días) no se observa ganancia de resistencia respecto a la molida.

Figura 4.1.6. Evolución de resistencias a compresión a 7,28 y 90 días en pastas.



En el caso de la pasta con adición de HC, se observa una mejora en las resistencias de la pasta con CVM respecto a la ceniza original, sobre todo en edades largas de curado. Dado el elevado % de sustitución, lógicamente, en ningún caso se logra acercarse a los valores de resistencias obtenidos por las pastas control (C).

Tabla 4.1.5. Valores de resistencia a compresión (MPa) a 7, 28 y 90 días.

	7 días	28 días	90 días
C	70,27	83,42	85,55
C+CVO	23,13	30,32	43,52
C+CVM	24,60	34,98	42,70
C+CVO+HC	22,75	28,22	37,19
C+CVM+HC	24,11	31,33	45,62

La tabla 4.1.6, representa el índice de actividad resistente de aquellas mezclas con ceniza volante que adicionan hidróxido cálcico respecto de aquellas que no presentan dicha adición (C+CVO y C+CVM).

Tabla 4.1.6. Resistencia relativa respecto de las mezclas sin cal.

	Resistencia relativa		
	7 días	28 días	90 días
C+CVO+HC	0,98	0,93	0,85
C+CVM+HC	0,98	0,90	1,07

Se puede observar para las mezclas con cal, que las resistencias a compresión son, en general, muy similares a las de las mezclas sin cal. Ello significa que la fijación de cal observada para las pastas, en especial a edades cortas de curado, no ha supuesto una ganancia de resistencia mecánica, lo que puede ser debido a una hidratación más lenta o menos completa del cemento portland presente. Por ello, las teóricas fijaciones de cal no son más que una consecuencia de la menor generación de portlandita por parte del cemento portland. Para la muestra con CVO en ningún caso se logran mejoras en las resistencias por añadir hidróxido cálcico, lo que nos lleva a pensar que la presencia de esta podría producir un peor desarrollo de la hidratación del cemento, que no es compensado por la reacción puzolánica.

Se obtiene un mejor comportamiento para CVM, ya que a 90 días la resistencia relativa en pastas con adición de hidróxido cálcico presenta una mejora del orden del 7% respecto a las pasta con CVM que no la contienen.

Del mismo modo, los datos de resistencia a compresión obtenidos por las primeras muestras con adición de hidróxido cálcico en polvo, podrían verse perjudicados, pues los grandes depósitos de cal en las mezclas podrían falsear los mismos.

Estos depósitos de cal son más blandos que el resto de materiales una vez fraguados, por lo que a la hora de realizar el ensayo a compresión si existe una gran acumulación de dichos depósitos podrían dar menores resistencias.

4.1.5.- Estudio de microscopía electrónica (SEM).

Además de utilizar las pastas cúbicas para el estudio termogravimétrico, también se utilizaron para observarlas mediante microscopía electrónica a las edades de 7 y 90 días. El objetivo principal era comprobar si la matriz es más densa y si se forman los mismos productos de hidratación al adicionar el hidróxido cálcico.

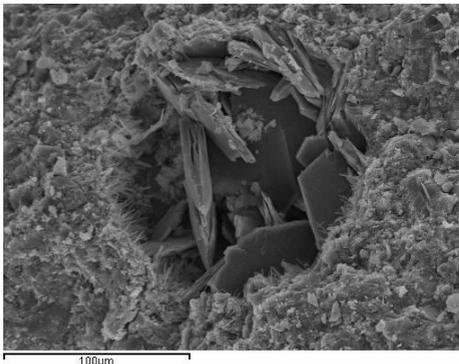
Previamente a su análisis por SEM, las muestras deben ser tratadas con acetona para detener el proceso de hidratación. Los trozos de las muestras se colocan en un vial con acetona durante al menos una hora, transcurrido este tiempo se secan en la estufa a 60°C durante una hora y se guardan en un vial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

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

En las pastas con ceniza volante se encontraron productos de hidratación similares en todas ellas y a su vez similares a los que se encontraron en la pasta control, a excepción de la gelenita hidratada (C_2ASH_8), que se observa en las pastas con puzolana.

En las siguientes imágenes se muestran las micrografías de las pastas de cemento, cemento con sustitución por ceniza volante molida y una última mezcla con CVM y con adición de hidróxido cálcico, todas ellas a las edades de 7 y 90 días.

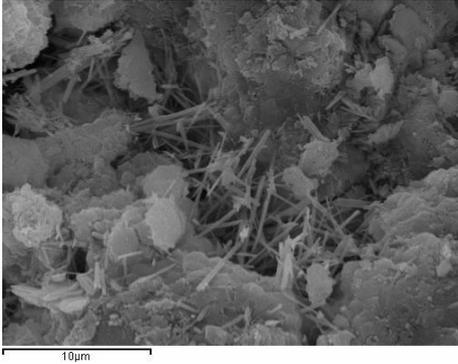
Figura 4.1.7. Pasta de cemento a 7 días.



En la imagen de la izquierda se puede observar la formación de diferentes productos de hidratación, portlandita (cristales grandes de tipo hexagonal) y etringita (pequeñas agujas en las paredes del poro).

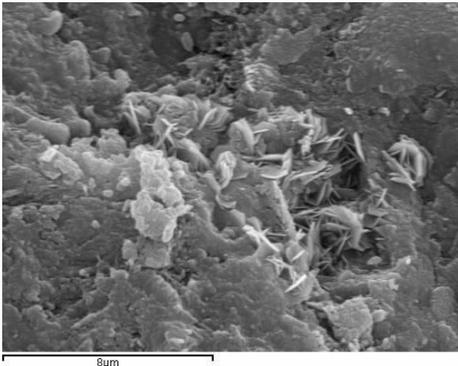
Pablo Lorca Aranda

Figura 4.1.8. Pasta de cemento 90 días.



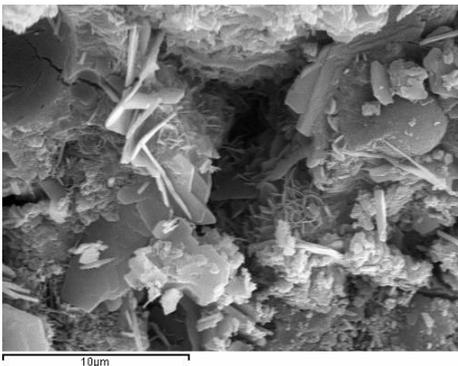
Pasta de cemento a 90 días en la que se muestra la formación de agujas de etringita y demás geles de hidratación de tipo amorfo, típico de los S-C-H.

Figura 4.1.9. Pasta de cemento 90 días.



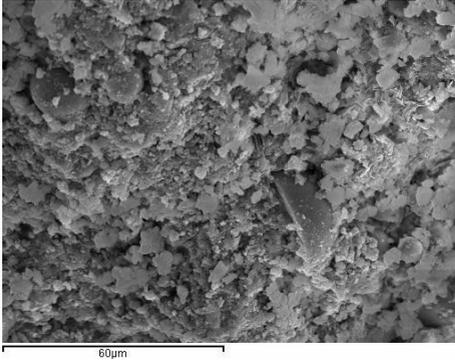
En la pasta de cemento a 90 días, también se observan pequeñas maclas de cristales, atribuidas a gelenita hidratada.

Figura 4.1.10. Pasta de C+CVM a 7 días.



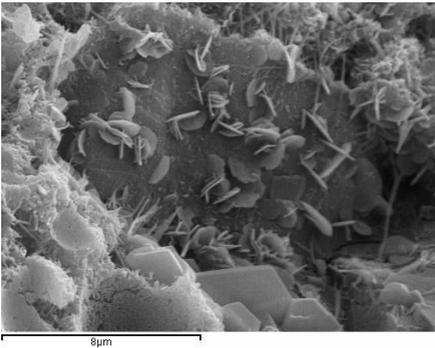
La imagen de la izquierda muestra en un mismo núcleo la formación de gelenita hidratada, la de menor tamaño, y cristales que posiblemente sean aluminatos cálcicos hidratados.

Figura 4.1.11. Pasta de C+CVM a 90 días.



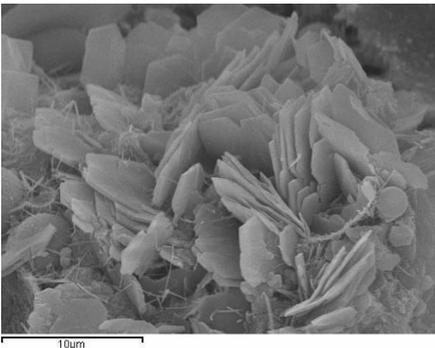
En las micrografías de la figura 4.11 se observa la mezcla C+CVM. Como vista general destaca una matriz compacta y densa en el caso de la pasta a 90 días (figura derecha) con mayor formación de productos de hidratación. Se identifica también partículas de ceniza sin reaccionar o parcialmente reaccionadas.

Figura 4.1.12. Pasta C+CVM+HC a 7 días.



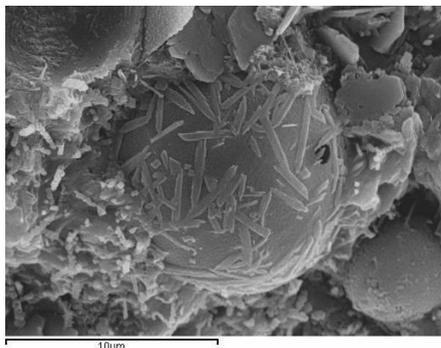
En la imagen se observa la formación de gelenita hidratada y una gran cantidad de otros hidratos.

Figura 4.1.13. Pasta CEM+CVM+HC a 90 días.



En pastas a 90 días aun es mayor la formación de cristales de gelenita hidratada.

Figura 4.1.14. Pasta C+CVM+HC a 90 días.



Esfera de ceniza volante que se ha disuelto superficialmente y ha dejado a la vista la fracción cristalina, en forma de pequeños cristales inmersos en la matriz vítrea.

4.1.6.- Análisis mediante termogravimetría en pastas de cemento-hidróxido cálcico.

Como hemos comentado anteriormente en el apartado 4.1.4, la presencia de hidróxido cálcico (HC) puede producir un efecto de reducción significativo en la portlandita generada por la hidratación del cemento, lo cual se ve reflejado en el desarrollo de resistencias en pastas con y sin adición de HC en mezclas de C+CVO.

Por este motivo, se propone analizar por termogravimetría el proceso de hidratación del cemento en pastas al adicionar diferentes porcentajes de hidróxido cálcico en polvo. El hidróxido cálcico utilizado es de pureza analítica (92%) de la empresa Panreac y se utiliza en distintos porcentajes de adición (5%, 10%, 15% y 20%) sobre una cantidad fija de cemento CEM I 52,5.

Se hicieron pastillas cilíndricas de cemento- hidróxido cálcico para los diferentes porcentajes para su estudio a 1, 3, 7, 14 y 28 días, además se curaron a temperatura ambiente en un bote individual cerrado para mantener la humedad interna y evitar su carbonatación.

En la tabla 4.1.7 se recogen los resultados obtenidos.

Puesto que la tendencia del % de cal presente es similar a todas las edades analizadas, se comentaran los resultados obtenidos a la edad de 28 días.

Primeramente, explicaremos brevemente el cálculo del % cal presente teórico que debería aparecer en cada uno de los termogramas analizados.

En la primera columna de la tabla 4.1.7, observamos el valor en forma de agua asociada a la descomposición del hidróxido cálcico añadido (HC_{ad}). Para calcularlo se tiene en cuenta la masa de hidróxido cálcico añadido, la pureza de dicho hidróxido y la masa total de binder, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HC_{ad} = \frac{M_{HC} \cdot \%p}{M_T} \cdot \frac{PM_H}{PM_{HC}}$$

Donde:

M_{HC} es la masa de hidróxido cálcico añadido.

PM_H es el peso molecular del agua.

M_T es la masa total, cemento más hidróxido cálcico.

PM_{HC} es el peso molecular del hidróxido cálcico.

$\%p$ es la pureza del hidróxido cálcico.

La segunda columna corresponde a la cantidad de cemento respecto del total de binder (cemento+HC) en tanto por uno (% CEM Real).

Para la obtención del % de cal presente en forma de agua teórico (HC_T), utilizamos el porcentaje de pérdida de agua de HC del CONTROL real (HC_R) multiplicado por el porcentaje real de cemento en la mezcla (%CEM Real) y al producto se le suma la adición de hidróxido cálcico en forma de agua (HC_{ad}), a partir del resultado obtenido podemos hallar el % de cal presente (%Ca(OH)₂ teórico).

$$HC_T = HC_C \cdot \%CEM Real + HC_{ad}$$

$$\%Ca(OH)_2 \text{ teòric} = HC_T \cdot \frac{PM_{HC}}{PM_H}$$

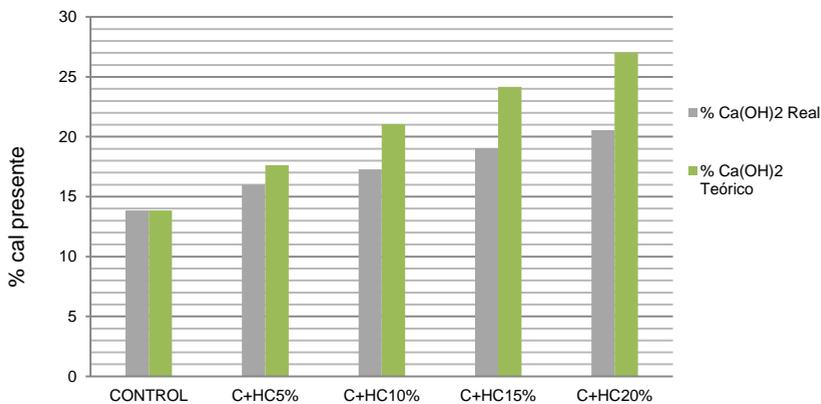
Tabla 4.1.7. % de portlandita presente real y teórica en pastas cemento+HC.

1 días	HC _{ad}	CEM Real (%)	%H ₂ O TOTAL	HC _R	% Ca(OH) ₂ Real	HC _T	% Ca(OH) ₂ Teórico	%H ₂ O-HIDRATOS
C			14,15	2,49	10,24	2,49	10,24	11,66
C+HC5%	1,08	0,95	15,52	2,90	11,92	3,45	14,18	12,62
C+HC10%	2,06	0,91	16,01	3,47	14,27	4,32	17,76	12,54
C+HC15%	2,95	0,87	16,01	3,83	15,75	5,11	21,03	12,18
C+HC20%	3,77	0,83	16,46	4,47	18,24	5,84	24,03	12,02
3 días	HC _{ad}	CEM Real (%)	%H ₂ O TOTAL	HC _R	% Ca(OH) ₂ Real	HC _T	% Ca(OH) ₂ Teórico	%H ₂ O-HIDRATOS
C			17,61	2,97	12,23	2,97	12,23	14,64
C+HC5%	1,08	0,95	18,60	3,35	13,78	3,91	16,07	15,24
C+HC10%	2,06	0,91	18,40	3,73	15,33	4,76	19,57	14,67
C+HC15%	2,95	0,87	18,79	3,82	15,72	5,54	22,76	14,97
C+HC20%	3,77	0,83	19,11	4,54	18,65	6,25	25,69	14,58
7 días	HC _{ad}	CEM Real (%)	%H ₂ O TOTAL	HC _R	% Ca(OH) ₂ Real	HC _T	% Ca(OH) ₂ Teórico	%H ₂ O-HIDRATOS
C			18,76	3,26	13,39	3,26	13,39	15,50
C+HC5%	1,08	0,95	18,77	3,63	14,91	4,18	17,18	15,15
C+HC10%	2,06	0,91	19,48	3,87	15,91	5,02	20,63	15,54
C+HC15%	2,95	0,87	19,12	4,40	18,10	5,78	23,77	14,72
C+HC20%	3,77	0,83	19,31	4,59	18,87	6,49	26,66	14,72
14 días	HC _{ad}	CEM Real (%)	%H ₂ O TOTAL	HC _R	% Ca(OH) ₂ Real	HC _T	% Ca(OH) ₂ Teórico	%H ₂ O-HIDRATOS
C	0		18,99	3,01	12,38	3,01	12,38	15,97
C+HC5%	1,08	0,95	19,38	3,49	14,33	3,95	16,22	15,89
C+HC10%	2,06	0,91	19,49	4,04	16,59	4,79	19,71	15,46
C+HC15%	2,95	0,87	20,09	4,12	16,93	5,57	22,90	15,97
C+HC20%	3,77	0,83	19,69	4,66	19,16	6,28	25,82	15,03
28 días	HC _{ad}	CEM Real (%)	%H ₂ O TOTAL	HC _R	% Ca(OH) ₂ Real	HC _T	% Ca(OH) ₂ Teórico	%H ₂ O-HIDRATOS
C	0		19,25	3,37	13,85	3,37	13,85	15,88
C+HC5%	1,08	0,95	20,64	3,89	15,99	4,29	17,62	16,75
C+HC10%	2,06	0,91	21,09	4,20	17,27	5,12	21,05	16,89
C+HC15%	2,95	0,87	20,67	4,63	19,04	5,88	24,18	16,03
C+HC20%	3,77	0,83	21,05	4,99	20,54	6,58	27,04	16,06

En la tabla 4.1.7 vemos que los resultados de cal presente obtenidos por termogravimetría no corresponden con los calculados teóricamente después de la

adición de cal en pastas de cemento, reduciendo la portlandita generada en su hidratación. Observamos por ejemplo que con la adición del 20% de cal se genera un 6,5% menos de portlandita que respecto al valor teórico calculado. En la figura 4.1.15 podemos ver gráficamente la tendencia del porcentaje de portlandita presente real y teórica a 28 días.

Figura 4.1.15. Comparación gráfica %cal presente real y teórica a 28 días de edad.



A pesar de afectar a la generación de portlandita, el porcentaje de hidratos se mantiene estable, probablemente porque los hidratos formados contienen más calcio y más agua asociada.

4.1.7.- Estudio de propiedades mecánicas de morteros de cemento-hidróxido cálcico.

Para el estudio mecánico en morteros con diferentes porcentajes de cal hidratada, se hicieron probetas prismáticas de 40x40x160 mm³, con una relación agua/binder = 0,5 y en este caso también se utilizó un CEM I 52,5, el árido utilizado fue silíceo. Como podemos ver en la tabla 4.1.8, la adición de cal hidratada provoca que la

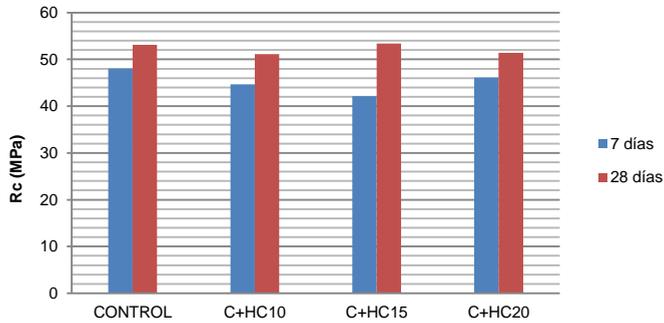
consistencia del mortero sea más seca, por su mayor demanda de agua y por tanto para mantener la relación a/b constante, añadimos un pequeño porcentaje de aditivo superplastificante, entre el 0,2% y el 0,5% en peso con respecto a cemento para conseguir una trabajabilidad aceptable que nos permita rellenar y compactar adecuadamente los moldes.

Tabla 4.1.8. Dosificación de los morteros y su trabajabilidad.

	CEM (g)	HC (g)	H ₂ O (g)	TRABAJABILIDAD (mm)	TRAB. CON ADT. (mm)
CONTROL	450	0	225	167	167
C+HC10	450	45	225	150	159
C+HC15	450	67,5	225	125	132
C+HC20	450	90	225	120	131

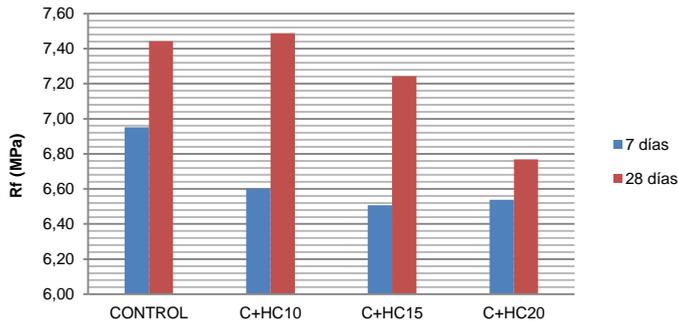
Se obtuvieron datos de resistencia a flexotracción y a compresión para 7 y 28 días de curado. En la figura 4.1.16 se muestran los datos de resistencia a compresión de los morteros: como se puede observar, se obtienen datos muy similares entre ellos a la edad de 28 días, independientemente del porcentaje de adición de cal hidratada. Esto podría ser debido a que los depósitos acumulados de cal son más blandos creando una zona de compresión de resistencia más baja que el resto de la matriz. Los resultados cuadrarían con el porcentaje de hidratos obtenidos en el apartado de termogravimetría, puesto que independientemente del % de cal añadida se mantienen fijos sus hidratos (tabla 4.1.7).

Figura 4.1.16. Resistencia a compresión a 7 y 28 días.



Sin embargo, como se observa en la figura 4.1.17 sí existe una pequeña reducción en las resistencias a flexotracción a 28 días a medida que aumenta el porcentaje de cal hidratada adicionada.

Figura 4.1.17. Resistencia a flexión a 7 y 28 días.



Este comportamiento podría deberse a que los depósitos acumulados de cal crean huecos de material blando que debilitan la matriz, hecho más evidente para mayores porcentajes de adición que provocarían mayores pérdidas resistentes. El debilitamiento de la matriz perjudica más al comportamiento a flexión, puesto que al contrario que en compresión las paredes tienden a separarse rompiendo por los huecos formados por los caliches de hidróxido cálcico.

4.1.8.- Conclusiones parciales.

- Mediante el estudio granulométrico del proceso de molienda, se estableció como tiempo óptimo de molienda 20 minutos. No obstante, tanto los estudios de termogravimetría como de resistencia mecánica, nos indican que el proceso de molienda no mejora significativamente su reacción puzolánica, ya que la CVO es muy reactiva.
- La pasta hidróxido cálcico-puzolana 7:3 curada a 65°C ha conseguido una fijación de cal casi del 100% a 28 días. Este ensayo indica que, tanto la CVO como CVM, a largas edades de curado sería capaz de fijar toda la cal presente.
- Respecto a las pastas de CVO/CVM-cemento, al añadir hidróxido cálcico en polvo, se encuentran problemas de homogeneidad en la matriz.
- La presencia de hidróxido cálcico genera una reserva alcalina adicional en las pastas donde se sustituye un 50% de cemento, alcanzando valores próximos a la cantidad de portlandita liberada por el cemento en estos sistemas.
- Las pastas con C+CV e hidróxido cálcico tienen productos típicos de la reacción puzolánica, como puede ser la gelenita hidratada, la cual se observa en grandes cantidades por SEM.
- Según los datos mecánicos resultantes de las pastas, la adición de hidróxido cálcico en polvo parece empeorar la hidratación del cemento portland.
- La adición de hidróxido cálcico en pastas de cemento produce una reducción de portlandita en la hidratación de este, por otro lado no afecta a la formación de geles hidratados, que seguramente sean más ricos en calcio.

- El comportamiento mecánico a compresión en morteros de cemento-hidróxido cálcico no se ve afectado para los porcentajes de cal hidratada estudiados, sin embargo la reducción de la resistencia a flexión se ve levemente comprometida conforme el porcentaje de adición es mayor.



4.1.9.- Bibliografía.

- [1] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, S. Velázquez, y M. Bonilla, «Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R–lime pastes», *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n.º 7, pp. 1085-1091, 2003.
- [2] J. Payá, J. Monzó, M. . Borrachero, y S. Velázquez, «Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes», *Cement and Concrete Research*, vol. 33, pp. 603-609, 2003.

4.1.- Influencia de la adición de hidróxido cálcico en pastas con elevada sustitución de cemento por ceniza volante.

4.2.- Estudio de la fijación de cal en pastas con la adición de diferentes tipos de hidróxido cálcico.

Son muchas las tipologías de hidróxido cálcico presentes en el mercado, pero dentro de los objetivos del presente trabajo se plantea el uso de una cal apagada CL-90S de uso comercial [1] y habitual en múltiples construcciones.

Por otro lado es conocida la utilización de cal añeja (20 años) en antiguas construcciones y sus magníficas características, Vitruvio (Diez libros de arquitectura)[2] remarca el interés de las cales blancas al ser menos porosas. Dada la dificultad de conseguir cales añejas con 20 años de apagado en reposo se opta por una cal añeja comercial de 4 años.

Para finalizar, pensando en la huella ecológica de las cales y las emisiones de CO₂ que se generan en la producción de éstas, se plantea el uso de un hidróxido cálcico suministrado por la empresa Trenza Metal Área, que es obtenido como subproducto (Geosilex) de la optimización y tratamiento del residuo industrial generado en la fabricación de gas acetileno tras la hidratación del carburo cálcico.

4.2.1.- Planteamiento experimental.

Se propone estudiar la actividad puzolánica en mezclas de cemento, ceniza volante con los tipos de hidróxido cálcico presentados anteriormente (cal comercial (HC), cal añeja (AÑ) y Geosilex (GX)).

Como en estudios previos de termogravimetría en pastas, en este caso también se fabricaron pastillas cilíndricas, a partir de las cuales se iban desprendiendo trozos para su análisis termogravimétrico. En este apartado, la ceniza utilizada fue la ceniza volante presentada en el capítulo de experimental como CVBM, suministrada por la empresa Balalva y molida durante 10 horas.

Para el cálculo de la fijación de cal, se fabricaron pastas de referencia con filler calizo (F) como sustituto de la puzolana y que fueron tratadas como pastas referencia al tratarse el filler de un material considerado inerte.

En la tabla 4.2.1 aparece la nomenclatura y descripción de las pastas ensayadas.

El cemento utilizado sigue siendo un CEM I 52,5 y una relación a/b=0,5, siendo b el binder, calculado como suma de cemento y ceniza volante. Las cantidades de cal añeja y Geosilex se consideran siempre en base seca y su contenido de agua como parte del agua de amasado.

Tabla 4.2.1. Descripción de las series estudiadas (cantidades en gramos).

	CEM I 52,5	FILLER	CVBM	HC	HC AÑEJA	GEOSILEX
C	100	-	-	-	-	-
C+F	50	50	-	-	-	-
C+F+HC	50	50	-	10	-	-
C+F+AÑ	50	50	-	-	10	-
C+F+GX	50	50	-	-	-	10
C+CVBM	50	-	50	-	-	-
C+CVBM+HC	50	-	50	10	-	-
C+CVBM+AÑ	50	-	50	-	10	-
C+CVBM+GX	50	-	50	-	-	10

4.2.2.- Anàlisis termogravimètrico.

El porcentaje de pureza de la cal comercial, cal añeja y Geosilex eran, respectivamente, 86%, 93% y 66% (tanto para AÑ como para GX, el dato es en base seca). El estado que presenta la cal comercial es un material pulverulento, mientras que las otras dos se encuentran en forma de suspensión acuosa, por este motivo se procedió a calcular el porcentaje en agua presente y poder tenerlo en cuenta a la hora de realizar las pastas.

La cal añeja tiene un 48% de agua y el Geosilex un 39%.

En la tabla 4.2.2 podemos ver los porcentajes de cal presente correspondientes a la hidratación del cemento (C), después el porcentaje cuando se sustituye parte de este cemento por filler calizo, además cuando se le adicionan diferentes tipos de cal, el % de cal presente en la pasta con ceniza volante donde ha ocurrido la reacción puzolánica (C+CVBM) y por último el % presente en la pasta donde se ha aportado los diferentes tipos de cales a las mezclas con ceniza volante a 3, 7, 28, 90 y 180 días.

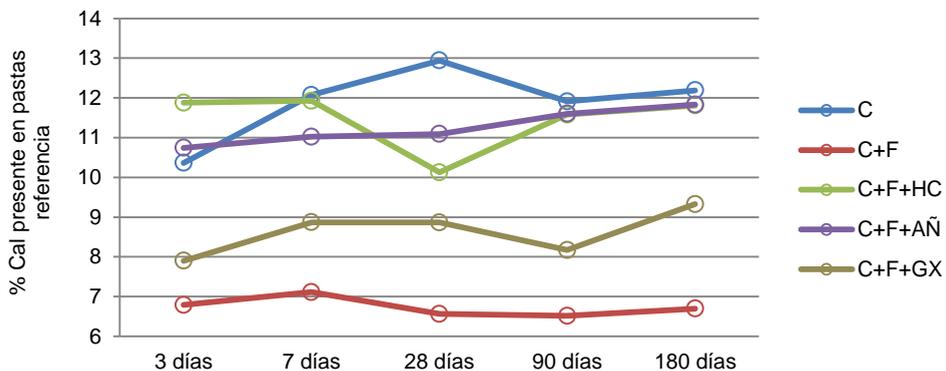
Tabla 4.2.2. Porcentajes de cal presente.

	3 días	7 días	28 días	90 días	180 días
	% Ca(OH) ₂				
C	10,37	12,07	12,94	11,91	12,19
C+F	6,79	7,11	6,56	6,51	6,70
C+F+HC	11,88	11,93	10,13	11,58	11,81
C+F+AÑ	10,74	11,02	11,09	11,60	11,83
C+F+GX	7,90	8,87	8,86	8,17	9,33
C+CVBM	6,44	6,74	4,60	3,13	2,13
C+CVBM+HC	10,64	11,81	6,70	5,63	3,60
C+CVBM+AÑ	11,06	10,76	9,79	7,53	5,33
C+CVBM+GX	8,05	7,65	6,72	4,42	3,94

Cuando tenemos una mezcla con sustitución de cemento por filler (referencia, C+F) y esta misma con la misma sustitución por ceniza volante CVBM (C+CVBM), observamos que a lo largo del tiempo, la mezcla referencia conserva prácticamente constante el porcentaje de cal presente en la pasta, mientras, con la CVBM se observa como dicho porcentaje de cal presente va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de curado como consecuencia del consumo de ésta por la reacción puzolánica.

Comparando los datos registrados de cal presente en el caso de las mezclas referencia con adición de los diferentes tipos de cal (C+F+HC, C+F+AÑ y C+F+GX), se observa a todas las edades un porcentaje de cal presente inferior en el caso de la pasta que contiene el Geosilex: este dato menor es debido al bajo índice de pureza (66%) que contiene esta cal.

Figura 4.2.1. Porcentajes de cal presente en pastas referencia.



Tal y como se explicó en el capítulo anterior, la adición de cal modifica la hidratación del cemento y, por tanto, la producción de portlandita se ve disminuida. En la figura 4.2.1 se representan los porcentajes de cal presente en las pastas control, referencia y la pastas referencia con la adición de un 10% de las diferentes cales estudiadas. Si contamos con que a la pasta referencia se le adiciona un 10% de hidróxido cálcico (contando con su pureza real), deberíamos

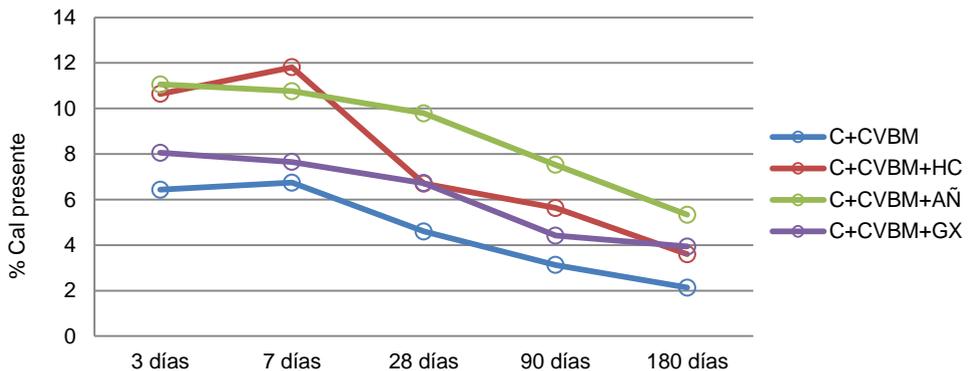
obtener este porcentaje más el de referencia (teórico), cosa que no ocurre: el porcentaje real presente en las pastas referencia con las diferentes adiciones es significativamente menor. De esta forma queda patente también la reducción en la formación de portlandita por la hidratación del cemento.

En la tabla 4.2.3 se muestran los datos de cal presente a 180 días, obtenidos mediante termogravimetría de las pastas y los obtenidos a esta misma edad de forma teórica (suponiendo una hidratación del cemento proporcional a la cantidad del mismo y de acuerdo a la portlandita liberada por la muestra con solo cemento (C)).

Tabla 4.2.3. % de cal presente teórica en pastas referencia a 180 días.

	180 días	180 días
	% Ca(OH) ₂	% Ca(OH) ₂ Teórico
C	12,18	12,18
C+F	6,70	6,09
C+F+HC	11,81	15,30
C+F+AÑ	11,83	16,00
C+F+GX	9,33	13,30

Figura 4.2.2. Porcentajes de cal presente.



En la figura 4.2.2 se observa gráficamente la variación de cal presente debido al consumo de cal en la reacción puzolánica, para los sistemas que contienen CVBM. Aparentemente, las cales HC y GX reaccionan con una mayor extensión que la AÑ, lo que está de acuerdo con la riqueza de dichas cales. También podemos ver que las pastas con cal añeja a 180 días contienen una cal presente superior a la que se observa en mezclas de cemento más ceniza volante molida a 28 días, lo que le dotaría de una mayor reserva alcalina, y sería similar a la que correspondería solamente con la cal liberada por el cemento.

Para el cálculo de cal fijada en este apartado se tiene en cuenta en todo momento el sistema C+F como referencia, de forma que:

$$\%Cal\ fijada = \frac{HC_f - HC_p}{HC_f} \times 100$$

Donde:

HC_f corresponde al porcentaje de cal presente en la muestra de fíller.

HC_p corresponde al porcentaje de cal presente en la muestra de ceniza volante.

Tabla 4.2.4. Fijación de cal.

%HC FIJADA	3 días	7 días	28 días	90 días	180 días
C+CVBM	-24,17	-11,73	28,90	47,53	65,00
C+CVBM+HC	10,43	0,95	33,82	51,40	69,53
C+CVBM+AÑ	-2,92	2,38	11,72	35,14	54,94
C+CVBM+GX	-1,92	13,69	24,18	45,96	57,78

En la tabla 4.2.4 se muestran los datos de fijación de cal a 3, 7, 28, 90 y 180 días, podemos ver cómo a edades tempranas de curado (3 y 7 días), se obtienen en general porcentajes de fijación de cal negativos, lo que demuestra el efecto fíller que realiza la ceniza, facilitando la hidratación del cemento. Esto no ocurre con la

pasta con adición de cal en polvo que reacciona desde el inicio con la CVBM consiguiendo porcentajes de fijación de cal positivos. Para el caso del Geosilex y debido a su bajo índice de pureza, las mezclas que lo adicionan presentan una fijación de cal ligeramente negativa a 3 días, y a partir de los 7 días de curado la fijación es positiva, superando incluso a los valores obtenidos con la cal añeja. Esto puede ser debido a que para una misma cantidad de cal, la adición de Geosilex contiene menor porcentaje de hidróxido cálcico (66%) por lo que es más fácil que se agote rápidamente. En ambas cales, los porcentajes de fijación son inferiores a los obtenidos por la cal comercial a partir de los 28 días de curado, observándose mejor comportamiento en cuanto a fijación de cal en la mezcla con Geosilex respecto a la cal añeja; dicho comportamiento se puede atribuir a su menor tamaño y probablemente a su mayor superficie específica, que facilitan la reacción puzolánica.

Otra manera de ver la eficacia de la ceniza volante molida en su fijación de cal es analizar el valor absoluto de gramos de hidróxido cálcico fijado por gramo de ceniza volante (gHC/gCV). De esta forma obtenemos un medidor de la reactividad de las diferentes muestras con y sin adición de hidróxido cálcico (tabla 4.2.5).

Tabla 4.2.5. Gramo de HC fijado por gramo de CV para las diferentes adiciones de hidróxido cálcico.

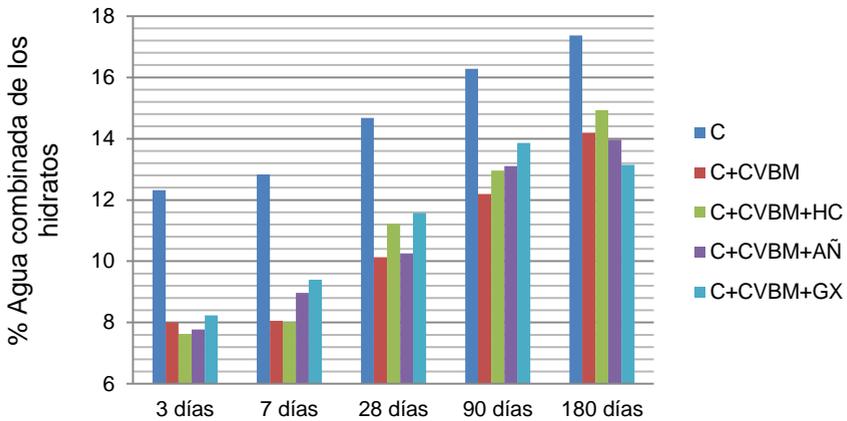
	3 días	7 días	28 días	90 días	180 días
C+CVBM+HC	0,07	0,06	0,18	0,20	0,24
C+CVBM+AÑ	0,08	0,10	0,13	0,17	0,22
C+CVBM+GX	0,08	0,11	0,14	0,18	0,19

Observamos que la tendencia de fijación es similar a los valores obtenidos en la tabla 4.2.4.

En la figura 4.2.3 se representa el porcentaje de agua combinada de los hidratos para las pastas control, pasta con sustitución del 50% de cemento por ceniza

volante y todas las pastas con ceniza volante y las diferentes tipos de cales. Las pastas que adicionan cal añeja y Geosilex presentan un mayor porcentaje de agua combinada de los hidratos respecto a la que adiciona HC, para las edades de curado 3, 7 y 90 días. La pasta con HC consigue los mayores porcentajes de agua combinada, a los 180 días de curado, dato que corrobora el mayor porcentaje de fijación de cal obtenido por dicha pasta y que indicaría una mayor presencia de productos de hidratación.

Figura 4.2.3. Porcentajes de agua combinada de los hidratos.



4.2.3.- Conclusiones parciales.

- Queda demostrado que la adición de un 10% de hidróxido cálcico en pastas referencia con sustitución de cemento por filler al 50% influye la hidratación del cemento portland, pues en el análisis termogravimétrico presenta menor porcentaje de cal presente que en el teórico calculado a 180 días.
- La ceniza volante Balalva molida (CVBM) presenta una alta reactividad. En todas las pastas con puzolana que adicionan cal se obtiene un alto porcentaje de cal fijada y lo más importante es que se mejora su reserva alcalina.
- La pasta de Geosilex se presenta como un buen material a tener en cuenta en morteros que contengan cal, dado su carácter de material reciclado.

4.2.4.- Bibliografía.

- [1] «UNE-EN 459-1:2011 Cales para la construcción. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad», 2011.
- [2] *Vitruvius: The Ten Books on Architecture*. Kessinger Publishing, 2005.

4.3.- Durabilidad en morteros de cemento-ceniza volante molida con adición de diferentes porcentajes de hidróxido cálcico.

La corrosión electroquímica del acero de las armaduras del hormigón es, probablemente, la causa más importante de deterioro, afectando al acero, al hormigón y a la adherencia entre ambos. Las principales causas de la destrucción de la capa pasiva del acero son la disminución de la alcalinidad del hormigón por reacción con sustancias ácidas del medio y la presencia de iones cloruro que pueden penetrar en el hormigón llegando hasta el acero y rompiendo su capa pasiva. La disminución de la alcalinidad da lugar a una corrosión generalizada, mientras que los iones cloruro despasivantes dan lugar a una corrosión localizada con formación de picaduras.

4.3.1.- Planteamiento experimental.

Se propone el estudio del proceso de carbonatación de morteros mediante el análisis del avance del frente de carbonatación con el tiempo. Para ello se realizaron probetas prismáticas de 40x40x160 mm³; de una serie se utilizó para obtener datos de comportamiento mecánico a compresión y otra serie, datos de la cinética del frente carbonatado.

Además se realizó un estudio del seguimiento de los procesos de corrosión de armaduras embebidas en morteros atacados con cloruros, por lo que se realizaron amasadas que se enmoldaron en pequeños tubos de plástico de diámetro 28 mm, cuyo tapón fue previamente perforado mediante broca de diámetro 8 mm, para permitir la fijación de la armadura. Se realizaron dos tipos de ataque con cloruros: externo e interno.

Para el estudio por difracción de rayos X y termogravimetría de sistemas sometidos al ataque con cloruros, se prepararon pastas cilíndricas con las mismas dosificaciones que las utilizadas en la fabricación de los morteros correspondientes.

4.3.2.- Cinética de carbonatación de morteros.

Se inicia el estudio de la cinética de carbonatación en morteros de cemento más ceniza volante molida (CVBM) con adición de diferentes porcentajes de cal en polvo, tras 90 días de curado en cámara húmeda. Para ello, se seleccionó una relación a/b = 0,6 sin considerar en el binder la cal adicionada. En la tabla 4.3.1 se muestra la composición de las matrices utilizadas en los morteros. En este estudio se adicionó cal hidratada en porcentajes del 5-20% con respecto al binder (C+CVBM). Asimismo, se preparó un sistema con sustitución de cemento por filler calizo (al 50%).

Tabla 4.3.1. Composición de las matrices.

	CEM(g)	FILLER(g)	CVBM(g)	HC(g)
C	450	-	-	-
C+F	225	225	-	-
C+CVBM	225	-	225	-
C+CVBM+HC5	225	-	225	22,5
C+CVBM+HC10	225	-	225	45
C+CVBM+HC15	225	-	225	67,5
C+CVBM+HC20	225	-	225	90

Las condiciones de carbonatación fueron las siguientes: Atmosfera generada con una concentración del 100% de CO₂, flujo discontinuo con una descarga diaria, a una temperatura de 20 °C y una humedad entre el 60% y 70%.

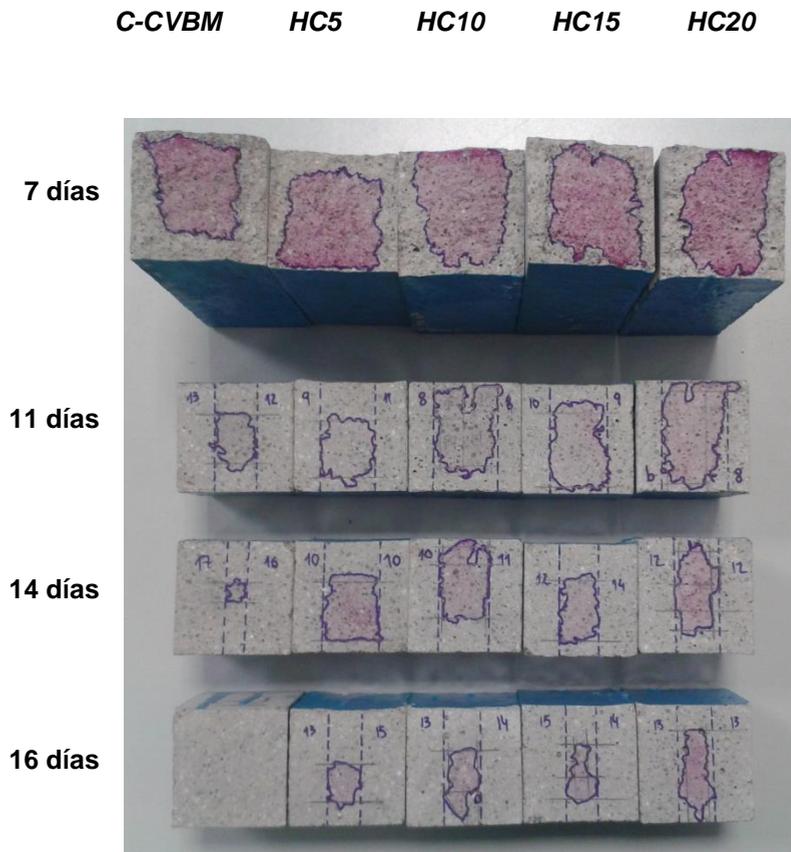
Figura 4.3.1. Frente carbonatado a 7 días, de izquierda a derecha: C, C+F, C+CVBM, C+CVBM+HC5, C+CVBM+HC10, C+CVBM+HC15, C+CVBM+HC20.



Mediante ensayo colorimétrico de fenolftaleína (pulverizado de las probetas con disolución de indicador) se revelaron los frentes de carbonatación. En la figura 4.3.1 podemos ver de izquierda a derecha las muestras de cemento (C), cemento-fíller (C-F), cemento-ceniza volante molida (C-CVBM) y cemento-ceniza volante molida con cuatro porcentajes diferentes de cal adicionada (HC5, HC10, HC15 y HC20). La mezcla de solo cemento no presenta frente de carbonatación. Se aprecia que a 7 días de carbonatación, la mezcla con fíller tiene casi agotada su reserva alcalina, algo a priori esperable, dado que esta mezcla contiene la mitad de cemento. Las demás muestras ofrecen un frente carbonatado muy similar entre ellas a pesar del contenido creciente en hidróxido cálcico de las pastas.

Para edades más avanzadas del ensayo de carbonatación, el frente carbonatado en las muestras control apenas avanza y en el caso de la mezcla con filler a los 11 días de carbonatación ya se ha completado el proceso y no existe frente identificable. En la figura 4.3.2 aparecen las fotos de las cinco muestras con ceniza ensayadas a los 7,11, 14 y 16 días de carbonatación

Figura 4.3.2. Superficie de las muestras carbonatadas a 7, 11, 14 y 16 días.



Para los morteros ensayados se mide el avance del frente de carbonatación por las dos caras carbonatadas y se calcula la superficie que permanece sin carbonatar. El dato de frente de carbonatación corresponde con la media de las

dos medidas tomadas de las dos caras carbonatadas, puesto que las otras dos fueron selladas con pintura epoxi. Los datos medidos a las diferentes edades ensayadas se muestran en la tabla 4.3.2.

Tabla 4.3.2. Datos de frente carbonatado (FRENTE, mm) y superficie sin carbonatar (SUP S/C, mm²).

Días de carbonatación.	7 DIAS	SIN HC	HC5	HC10	HC15	HC20
	FRENTE	13	6	6	6	6
	SUP S/C	784	868	918	896	900
	11 DIAS	SIN HC	HC5	HC10	HC15	HC20
	FRENTE	12,50	10	8	9,50	8,50
	SUP S/C	238	380	511	530	682
	14 DIAS	SIN HC	HC5	HC10	HC15	HC20
	FRENTE	16,50	10	10,50	13	12
	SUP S/C	50	400	375	295	345
	16 DIAS	SIN HC	HC5	HC10	HC15	HC20
	FRENTE	20	14	13,50	14,50	13
	SUP S/C	0	144	188	138	233

Aunque como se puede apreciar en la figura 4.3.2 existe una zona carbonatada por los laterales sellados con pintura epoxy, esto podría ser debido a que el sellado no ha sido del todo correcto y algún poro ha podido quedar sin cubrir permitiendo la entrada de CO₂.

A los 14 días se observa que la muestra C-CVBM tiene una superficie sin carbonatar mucho menor que aquellas que tienen HC, debido al menor contenido en cal de estas muestras. Esta pequeña reserva alcalina se ve agotada a los 16 días de ensayo acelerado.

También podemos observar que independientemente de la adición de HC, a todas las edades se presenta una reserva similar entre ellas, al igual que su frente

carbonatado. Sin embargo si atendemos a la superficie sin carbonatar, en la figura 4.3.2 queda claro que a mayor adición de HC mayor es la superficie coloreada por la fenolftaleína y, por tanto mayor, su reserva alcalina.

El frente de carbonatación (x) se relaciona con el tiempo de exposición, de acuerdo con una simplificación sencilla de la segunda Ley de Fick.

$$x = k \times \sqrt{t} \qquad k = x / \sqrt{t}$$

Donde:

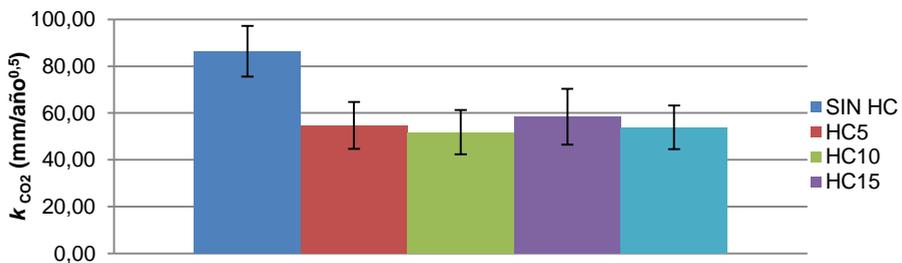
x es el frente en mm.

k es la constante de velocidad ($\text{mm/año}^{0,5}$).

t es el tiempo de exposición en años.

A partir de los frentes obtenidos a diferentes edades de carbonatación y mediante la ecuación presentada podemos obtener la constante de velocidad k (velocidad de carbonatación).

Figura 4.3.3. Velocidad de carbonatación.



En la figura 4.3.3 podemos ver que la variación del porcentaje de adición de HC en los morteros no supone una disminución drástica de su constante de carbonatación, pero si se diferencia claramente cuando en la matriz no se adiciona HC.

Probablemente, para este sistema con relación agua/binder de 0,6, el sellado de poros por parte de la reacción puzolánica no es del todo efectivo frente a la carbonatación. Y por otra parte, la adición de cantidades creciente de cal produce una mayor porosidad, lo que apenas se compensa con el desarrollo de la reacción puzolánica.

4.3.3.- Estudio de la velocidad de corrosión de aceros en morteros carbonatados.

En este apartado se presenta la evolución de los potenciales y la velocidad de corrosión de los aceros embebidos en morteros. Para la ejecución de este ensayo se realizaron pastas y morteros con los siguientes materiales:

- C: 100 % cemento portland.
- C+F: 50 % cemento + 50 % filler calizo.
- C+CVBM: 50 % cemento + 50 % cenizas volantes.
- C+CVBM+HC10: 50 % cemento + 50 % cenizas volantes + 10 % cal.

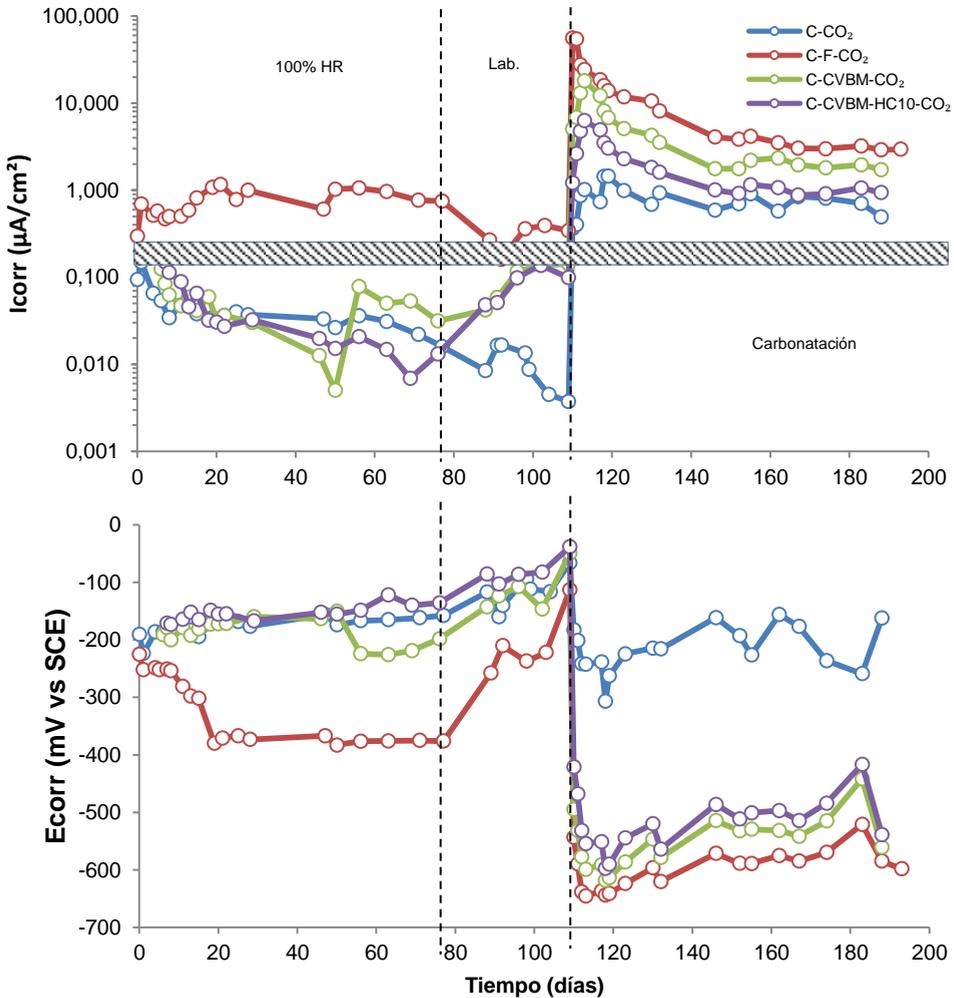
Podemos observar en la figura 4.3.4 que para separar lo que sería una corrosión activa (por encima de $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), de una corrosión despreciable (por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) [1], se ha representado una banda que comprende el intervalo de velocidad de corrosión entre $0,1$ y $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Según [2] son otros los criterios adoptados, pero coinciden en marcar como umbral de inactividad el valor de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Las probetas se sometieron a diferentes condiciones a lo largo del ensayo. La primera etapa fue el curado, y tuvo lugar en cámara húmeda al 100 % HR, durante un período de tiempo de entre 70 y 80 días. Transcurrido este tiempo se sacaron de la cámara húmeda, y se dejaron durante 32 días sometidas a la humedad ambiente del laboratorio. A continuación, se procedió al ataque acelerado en cámara de carbonatación, con una atmósfera generada al ~100 % de CO_2 .

En la figura 4.3.4 se muestran los datos de velocidad y potencial de corrosión para las muestras curadas para las tres etapas: cámara húmeda (100% HR), ambiente de laboratorio (lab) y en cámara de carbonatación.

Los valores que aquí se representan proceden de la media de las medidas tomadas en 4 probetas iguales. Es evidente que en el caso de la matriz C-F presenta problemas de pasivación, pero no se da en todos los electrodos medidos (algunos experimentan corrosión, mientras que otros sí que llegan a pasivar). Este resultado puede deberse a que al diluir tanto la matriz cementante (sólo un 50% de cemento), la concentración de portlandita no es suficiente y con una matriz más porosa no permite cerrarse con el tiempo de curado, por lo que no es fácil de adquirir la pasivación.

Figura 4.3.4. Velocidad de corrosión y potencial de corrosión del acero en las 4 matrices de estudio, sometidas a un ataque por carbonatación.



En la segunda etapa de laboratorio, se observa un ligero desplazamiento de los potenciales de corrosión hacia valores más positivos. No obstante, el potencial de corrosión es un parámetro termodinámico, no cinético, que indica la posibilidad de que se produzca un proceso, pero no informa de su velocidad [3]. Este ligero

ascenso se debe a la mayor difusión de oxígeno, dado que en el laboratorio existe una mayor renovación (concentración) de aire y las condiciones de humedad del mismo son diferentes y la menor humedad del mortero. Según la ecuación de Nernst referente al proceso de oxidación del hierro en medio básico, el aumento de la presión parcial de oxígeno produce un aumento del potencial de corrosión:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{2+}][OH^-]}{P_{O_2}^{1/2}}$$

Según el criterio recogido en la norma ASTM C 876-09 [4], potenciales de corrosión más positivos que el potencial umbral de -275 mV frente al electrodo saturado de calomelanos (ESC) indican baja probabilidad de corrosión de las armaduras en la zona inspeccionada. Potenciales de corrosión inferiores (más negativos) indican una probabilidad superior al 90% de que ocurra la corrosión en estado activo.

En la tercera etapa de proceso de carbonatación acelerada, podemos ver una respuesta inmediata al ataque del dióxido de carbono. Desde el primer día de ataque todos los valores de velocidad de corrosión se colocan en el intervalo de corrosión activa. Todas las matrices responden a la agresividad del ataque, pero la matriz C+F (filler) es la que presenta peor comportamiento. El mortero C (solo cemento) es el que menor velocidad de corrosión sufre en las primeras semanas de carbonatación. Entre las matrices que sustituyen un 50 % de cemento por ceniza volante molida (C+CVBM), aquella que incorpora un 10 % de hidróxido cálcico (C+CVBM+HC10) ofrece velocidades de corrosión algo inferiores, y a largo plazo se sitúa en valores similares a los de la matriz C de solo cemento.

El ordenamiento obtenido es consecuente con los dos parámetros fundamentales que definen la velocidad de corrosión frente a un ataque por carbonatación: la porosidad y la reserva alcalina.

La porosidad no debe ser demasiado distinta entre las diferentes matrices (a excepción del sistema Filler) ya que el principal parámetro que la determina es la relación a/b; Cabría esperar que el mortero C+F tenga una peor microestructura ya que su cantidad de cemento es muy baja.

El otro parámetro a tener en cuenta es la reserva alcalina. Debido a la reacción puzolánica, las matrices con ceniza volante tendrán la barrera química debilitada después de 90 días de curado frente al ataque por carbonatación. Por su parte, el mortero con filler, aunque no contiene ninguna puzolana que consuma reserva alcalina, la cantidad de la misma producida debe ser muy inferior respecto al mortero C, por el menor contenido de cemento. Por último, el mortero con CVBM que ha sido adicionado con un 10% de hidróxido cálcico, presenta un mejor comportamiento respecto del mortero que no lo contiene, lo cual es lógico ya que se produce una mayor resistencia química frente al ataque con CO₂.

4.3.4.- Estudio de la velocidad de corrosión de aceros embebidos en morteros sometidos a un ataque por cloruros externos.

Uno de los aspectos que genera mayores dudas respecto al uso de cenizas volantes, es que estas consumen, en mayor o menor medida, parte del hidróxido cálcico generado en la hidratación del cemento debido a la reacción puzolánica. Por lo tanto, consume la reserva alcalina situada en las paredes de los poros y en la disolución intersticial contenida en el interior de la pasta cementicia.

La reserva alcalina garantiza la estabilidad de la capa pasivante que preserva al acero de refuerzo frente al problema de la corrosión.

A fin de continuar con la caracterización del comportamiento de un acero en las mezclas seleccionadas, se sometió una nueva serie al ataque con agua de mar, a base de sumergir parcialmente las probetas en este medio. Como es conocido, el ion cloruro, al alcanzar la superficie de la capa pasivada del acero produce en

primer lugar una inestabilidad y a continuación la generación de iones Fe^+ . Éstos, debido a su carácter ácido, reaccionan con el agua generando un medio ácido que intensifica el desarrollo de la pila de corrosión.

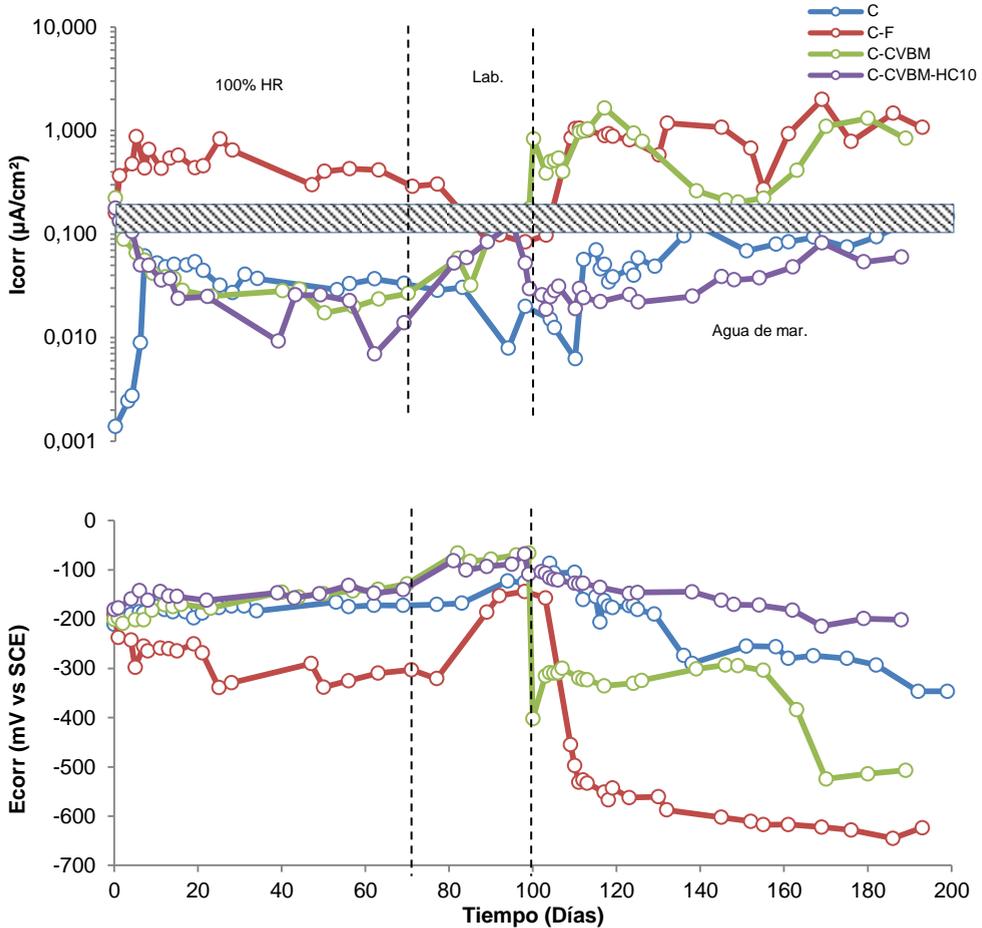
En la figura 4.3.5 se presenta la evolución de los potenciales de corrosión y la velocidad de corrosión de los aceros embebidos en los morteros frente al ataque por cloruros externos.

La etapa inicial de curado en cámara húmeda tuvo una duración entre 70 y 80 días. La siguiente ("Lab.", a la humedad del laboratorio) duró 28 días, y por último el ataque tuvo lugar durante 90 días. Las dos primeras etapas presentan el mismo comportamiento que en la figura 4.3.4 para todos los morteros. Esto era evidentemente predecible, ya que se han sometido probetas de igual composición a idénticas condiciones durante el curado.

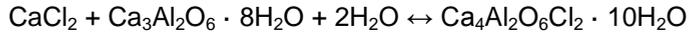
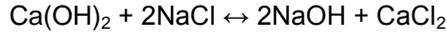
En la tercera etapa, las probetas se sumergieron en una disolución de NaCl 0,5 M, simulando una concentración en cloruros similar a la del agua de mar. Una vez más, la matriz que mayores niveles de corrosión experimenta vuelve a ser el C-F. Esto no resulta extraño, puesto que sin ser sometida a ataque alguno, la matriz ya de por sí no asegura el pasivado del acero embebido en ella, tal y como se explicó anteriormente.

Respecto a las otras tres matrices, podemos ver que el ataque por inmersión en cloruro sódico resulta mucho menos agresivo que el de carbonatación, pues sólo el mortero C+CVBM ha penetrado en la zona de corrosión activa. Esto ha podido ser debido a que durante los inicios del ataque los iones cloruro van penetrando a través del mortero por diversos mecanismos (por succión capilar en los primeros días, y después por difusión, debida a gradientes de concentración).

Figura 4.3.5. Velocidad de corrosión y potencial de corrosión del acero en las 4 matrices de estudio, sometidas a un ataque por cloruros externos.



La pasta de cemento tiene la capacidad de fijar el ion cloruro gracias a su contenido en aluminatos cálcicos hidratados, (formando de sal de Friedel) y el consumo de una determinada cantidad de portlandita. Las ecuaciones del mecanismo mencionado son las siguientes:



En el caso de sustituir cemento por ceniza volante molida, puede que la reacción puzolánica de esta haga que el contenido de portlandita generada, sea insuficiente a partir de un determinado tiempo de exposición. En ese caso se podría revertir el equilibrio de formación de sal de Friedel, y de esta forma se liberarían los cloruros que han sido fijados inicialmente por la matriz, lo que ocasionaría un aumento de la concentración de cloruros libres en la superficie del acero y el consecuente aumento del riesgo de corrosión. Es posible que la matriz C-CVBM haya alcanzado ese límite, por lo que el acero ya no tiene esa barrera protectora y los iones cloruro penetran libremente provocando la despasivación y el inicio del proceso de corrosión.

Las matrices C (solo cemento) y C+CVBM+HC10 son las que mejor comportamiento ofrecen, especialmente la última. Por un lado, puede ser debido a que ambas presentan un gran contenido en aluminatos y por otro, a que ambas desarrollan tanto la reacción hidráulica, en el caso de C, como la puzolánica también, en el caso del C+CVBM+HC10, de manera eficaz. Esto se traduce en una porosidad mejorada y un nivel adecuado de aluminatos en las matrices. Todo esto está en consonancia con la dependencia que tiene la cinética de transporte, de las propiedades del mortero (porosidad) y de la capacidad de fijación por parte de la pasta de material cementante.

4.3.5.- Análisis mediante difracción de rayos X de pastas con cloruros.

En el presente apartado se abordan los análisis efectuados mediante difracción de rayos X en 4 tipos de matrices: C (solo cemento), C+F, C+CVBM y C+CVBM+HC10, cuando se adiciona un 2% de ion cloruro respecto del material

cementante. Se ha realizado el ensayo de 8 muestras diferentes, con el fin de identificar los productos cristalinos presentes en dichas pastas y evaluar de forma cualitativa el proceso de formación de sal de Friedel.

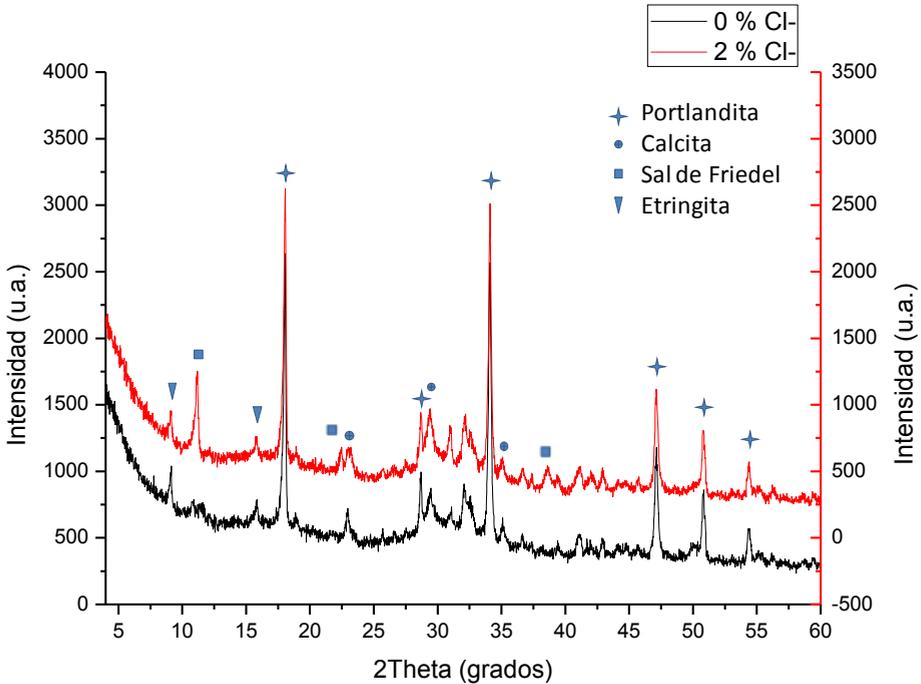
Los difractogramas se han realizado sobre pastas para eliminar los picos debidos al árido silíceo. De esta forma se simplifica la interpretación de las señales registradas por comparación con los patrones de picos conocidos.

C (solo cemento)

En la figura 4.3.6 se muestran los difractogramas obtenidos para las pastas de la matriz C (material cementante constituido por cemento Portland 100 %) con una adición de iones cloruro del 0% y 2%. Puesto que prácticamente todos los picos (excepto el correspondiente a sal de Friedel) coinciden en ambas matrices se han representado las dos curvas sobre un mismo gráfico, con dos escalas diferentes. Nótese que las unidades de la escala sólo tienen valor en términos relativos, pues la intensidad de los picos se mide en unidades arbitrarias. En los difractogramas se han identificado las fases más significativas.

En la pasta Control sin cloruros, el compuesto cristalino más intenso es la portlandita que se genera durante la reacción de hidratación del cemento. También se aprecian señales correspondientes a la etringita y a otra estructura cristalina, atribuida a la calcita. La etringita se forma durante las primeras fases de hidratación del cemento como consecuencia de la presencia del yeso en el clínker (añadido para controlar el fraguado). Por otro lado, no es raro encontrar señales que indican la presencia de la calcita (CaCO_3) acompañando al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ debido a que su carbonatación es sumamente fácil durante la manipulación o simplemente a la presencia de filler calizo en los cementos de tipo CEM I (hasta 5% en peso).

Figura 4.3.6. Difractograma de pasta Control con 0 % y 2 % de cloruros.



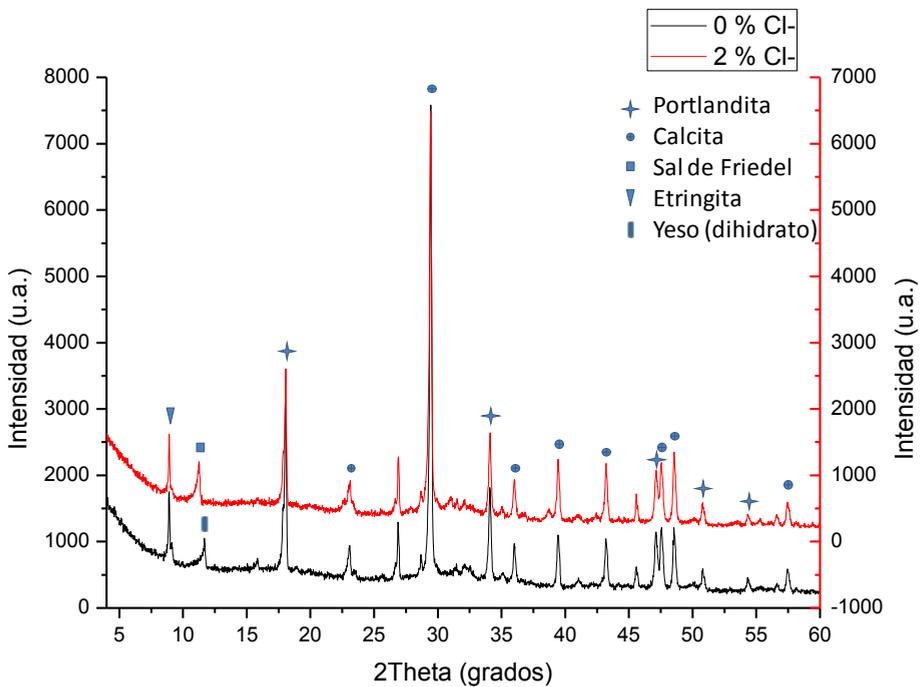
Como elemento claramente diferenciador entre ambas muestras sin y con cloruros se aprecia, en la pasta C un pico asociado a la presencia de la sal de Friedel, en cuya formación se fijan cloruros a la matriz cementante consumiendo parte de la portlandita generada en la hidratación del cemento. Esto último probablemente será más visible en el análisis mediante termogravimetría.

C+F

En la figura 4.3.7 se representan los difractogramas correspondientes a las pastas de C-F con 0 % y 2 % de iones cloruros. Se aprecia, de nuevo y con total claridad la coincidencia de picos para los dos porcentajes de cloruros, a excepción del pico asociado a sal de Friedel. Se intuye su presencia en la matriz que contiene

cloruros con el pico que tiene lugar aproximadamente a $11,2^\circ$, mientras que en la matriz sin cloruros muy cerca, a $11,8^\circ$, se detecta un pico que se entiende no podría corresponder a la sal de Friedel, pues al no contener cloruros no puede darse su reacción de formación. Podría asignarse este pico al yeso (sulfato cálcico dihidratado).

Figura 4.3.7. Difractograma de pasta C-F con 0 % y 2 % de cloruros.

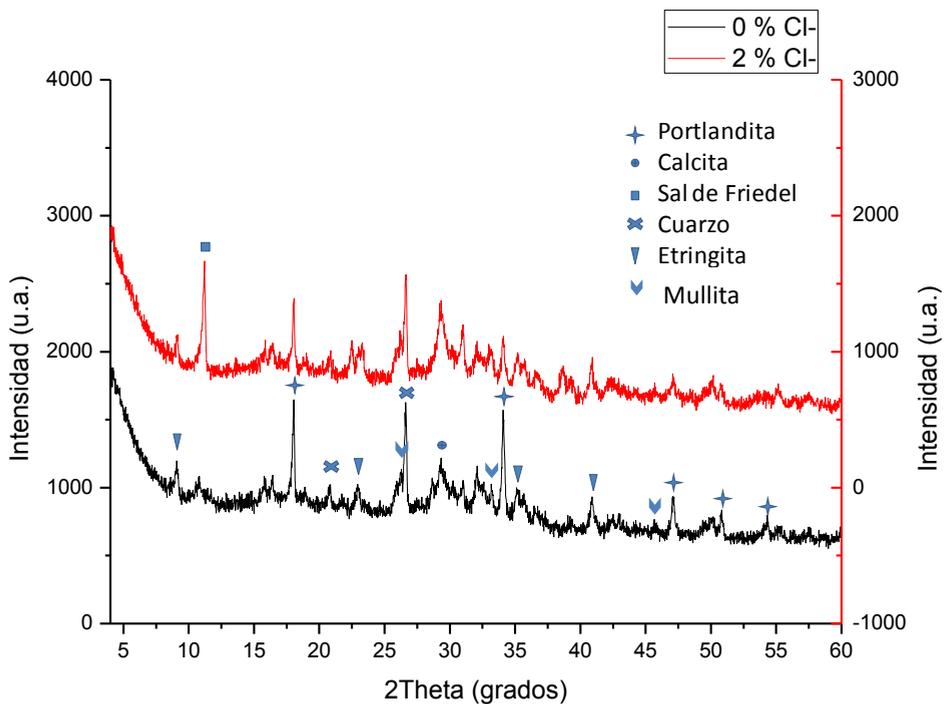


Ambas muestras poseen gran cantidad de calcita; este carbonato cálcico procede del filler calizo empleado como sustitución inerte en el material cementicio estudiado. Se detecta también de forma considerable el contenido en portlandita, aunque no es tan notable como en la pasta Control. Se aprecia también la señal de etringita.

C+CVBM

Los difractogramas correspondientes a la figura 4.3.8 son los obtenidos por las pastas de cemento con una sustitución del 50 % por ceniza volante molida con contenido en cloruros del 0 y 2 % respecto de la masa de cemento.

Figura 4.3.8. Difractograma de pasta C-CVBM con 0 % y 2 % de cloruros.



En estos difractogramas se observan los picos correspondientes a distintas variedades polimórficas del carbonato cálcico, especialmente la calcita, que parece ser la forma más habitual presente tras el proceso de carbonatación. En la presente matriz se han detectado, al igual que en las anteriores, la formación de portlandita, aunque con mucha menor intensidad que en los casos anteriores y menor intensidad aún para la pasta de CVBM que contiene un 2 % de cloruros en relación a la que no los tiene.

Pablo Lorca Aranda

Esto es lógico, y se explica por tres razones: por un lado el contenido en cemento de este material cementante es menor y por tanto también lo es la cantidad de portlandita generada; por otro lado, la evolución de la reacción puzolánica supone un consumo de la ya de por sí disminuida cantidad de portlandita; además, la formación de sal de Friedel consume portlandita en la primera etapa de su mecanismo de formación.

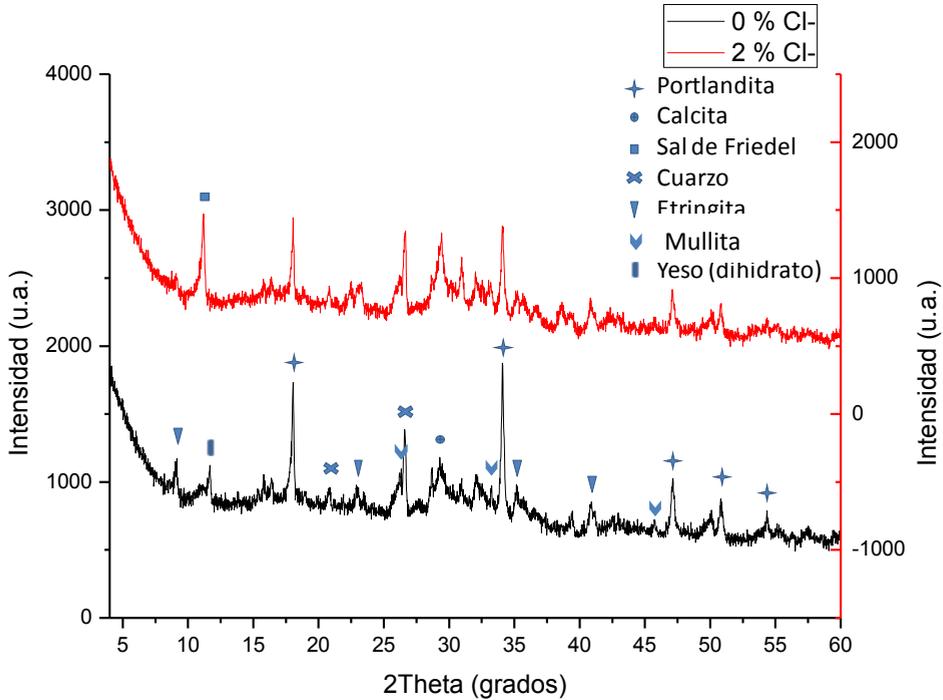
Puesto que se trata de una pasta formada por un alto volumen de ceniza volante molida sería de esperar la presencia minoritaria de mullita, quizá difícil de identificar.

Las menores intensidades detectadas magnifican el ruido de la señal pero, también posibilitan la detección de compuestos cristalinos como el cuarzo y la etringita. La presencia del cuarzo se explica por el elevado porcentaje en sílice que contienen las cenizas volantes en su composición, que aunque eminentemente amorfa, siempre puede contener alguna fracción menor con cierta cristalinidad.

C+CVBM+HC10

Por último se presentan los resultados de las pastas de cemento y ceniza volante molida que incorporan un 10 % de hidróxido cálcico. En la figura 4.3.9 podemos ver los difractogramas de esta matriz C+CVBM+HC10 con adición de cloruros del 0 y 2 % respecto al material cementicio.

Figura 4.3.9. Difractograma de pasta C-CVBM-HC10 con 0 % y 2 % de cloruros.



Los difractogramas obtenidos en esta ocasión son muy similares a los obtenidos para la matriz anterior. Como era de esperar, se observa un mayor contenido en portlandita, evidenciado por mayores intensidades en sus picos. También, como en la matriz C+CVBM, se aprecia un menor contenido de portlandita en aquella pasta que incorpora un 2% de cloruros. Se identifica la señal asignada al yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de forma leve, pero más intensa en la matriz que no contiene cloruros. Se obtuvieron el resto de picos que se indicaron en el apartado anterior: calcita, cuarzo, etringita y mullita. Las intensidades de estos picos no son muy elevadas en ambos casos, pero pueden distinguirse con intensidades muy similares.

4.3.7.- Anàlisis de pastas con cloruros mediante termogravimetría.

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos mediante pruebas termogravimétricas aplicadas a los 4 tipos de matrices estudiadas en este capítulo: C, C+F, C+CVBM, C+CVBM+HC10, con adiciones de iones cloruro del 0 % y 2 % respecto al material cementante. Las muestras se elaboran a partir de pastas en lugar de morteros, a fin de conseguir una mejor identificación de los compuestos resultantes en las reacciones de hidratación y puzolánica, pues la arena que incorporan los morteros no interviene en estas reacciones.

El primer objetivo que se pretende conseguir es, cuantificar la cantidad de portlandita existente en cada tipo de matriz, cuya presencia ha evidenciado, de manera cualitativa, el anterior ensayo de difracción de rayos X. En segundo lugar, detectar la sal de Friedel que habitualmente se genera en las matrices que contienen cloruros, y realizar una estimación cuantitativa de su formación según el tipo de matriz. Por último, trataremos de relacionar la disminución en el contenido en portlandita con la formación de la sal de Friedel.

Las curvas derivadas de los termogramas (DTG) facilitan la interpretación de los procesos que tienen lugar, conociéndose a través de los picos el valor de temperatura a la cual se dan las mayores velocidades de pérdida de masa. Conociendo los intervalos de temperatura en los que tiene lugar la descomposición de determinados productos, puede asociarse la mencionada pérdida de masa al compuesto en cuestión.

En la tabla 4.3.3 se presentan los rangos de temperatura a la cual se pueden presentar los compuestos típicos de mezclas cementicias[5][6][7].

Tabla 4.3.3. Picos DTG característicos para los compuestos de hidratación.

Compuesto	Notación	Temperatura (°C)
C-S-H	<i>a</i>	≈115-120
C₂ASH₈ y C₄AH₁₃	<i>b</i>	≈180-220
Ca(OH)₂	<i>c</i>	≈460-530
Sal de Friedel	<i>d</i>	≈280-330

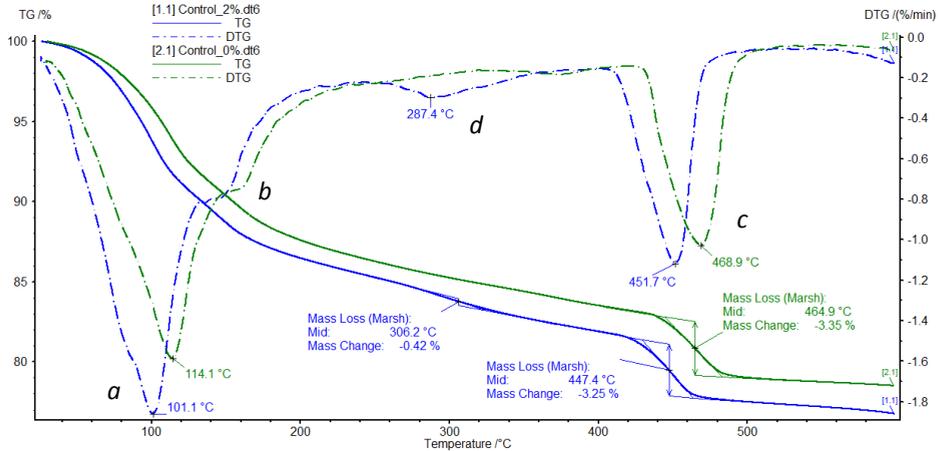
Téngase en cuenta que estos intervalos de temperatura son los aproximados en los ensayos realizados por otros investigadores. Se esperan encontrar picos asociados a los compuestos tabulados, pero las temperaturas podrán variar en función de las condiciones en que se realicen los ensayos (crisol abierto/cerrado, velocidad de calentamiento, atmósfera en la que se desarrolla el proceso, precisión de los equipos empleados, etc.).

En este caso se realizaron en crisoles de alúmina, es por ello que el pico correspondiente a la deshidroxilación de la portlandita aparece en un rango menor de temperaturas que cuando se utiliza el crisol de aluminio sellado.

C (solo cemento)

En la figura 4.3.10 se presenta en color verde las curvas de TG y DTG para la muestra que no contiene cloruros y en color azul las mismas curvas para la muestra con 2 % de cloruros. Puede apreciarse durante los primeros 100 °C una pérdida de masa considerable debida a la humedad de la muestra; para suprimir este efecto, las muestras posteriores se mantuvieron 20 minutos en estufa a 50 °C.

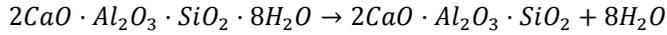
Figura 4.3.10. Curvas TG y DTG de pastas Control con 0 % y 2 % de cloruros.



El cemento en su reacción de hidratación da lugar a silicatos cálcicos hidratados y aluminatos cálcicos hidratados, en menor proporción. Por ello es esperable encontrar los picos correspondientes a la deshidratación de estos compuestos hidratados. Estos son los compuestos característicos de las matrices cementantes y aparecen como pérdidas anteriores a los 300 °C. En este caso se observa claramente un primer pico en torno a 100-115 °C (**a**, figura 4.3.10), que correspondería a la deshidratación de los silicatos cálcicos (C₃S₂H₃). En general, es posible un solapamiento entre los picos correspondientes al gel de S-C-H y la etringita, debido a las temperaturas de deshidratación similares. En cualquier caso, la cantidad de etringita presente siempre será mucho menor que de S-C-H.

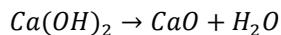


El pico asociado a la descomposición de los aluminatos cálcicos (C₄AH₁₃) y silicoaluminatos cálcicos (C₂ASH₈) del tipo de la gehlenita hidratada es de baja intensidad, pero puede ser apreciado a 160 °C aproximadamente (**b**, figura 4.3.10); ello es debido a que el contenido en aluminato de calcio del cemento portland sin adiciones es bajo.



En orden creciente de temperatura, el siguiente pico detectado sólo se aprecia en la muestra que contiene cloruros a la temperatura aproximada de 290-300 °C. Esta leve pérdida de masa se asocia a la descomposición de la sal de Friedel [8], en cuyo proceso de formación intervienen cloruros, lo que explica que no se halle presente en la matriz sin cloruros.

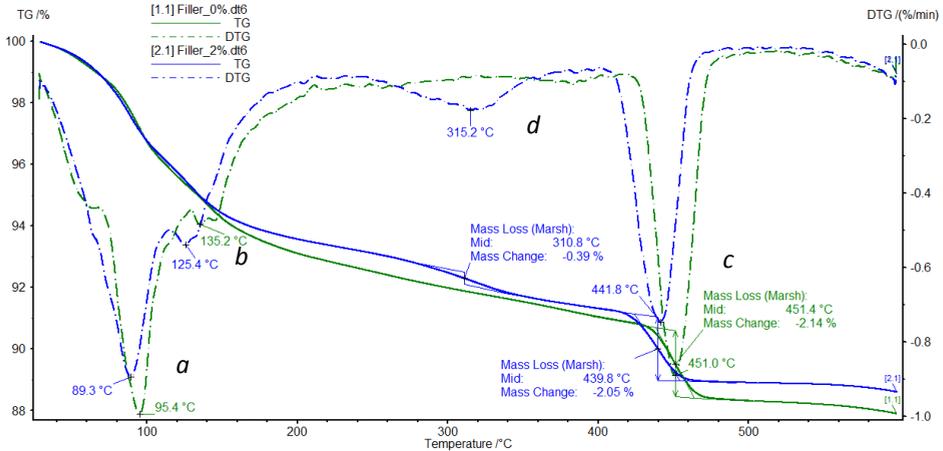
En la zona en la que se produce la descomposición del hidróxido cálcico (en torno a 450 °C) se observan sendos picos en ambas muestras, siendo mayor la pérdida de masa cuantificada para la muestra sin cloruros; esto será debido a que en la primera fase del mecanismo de formación de la sal de Friedel se consume parte de esa portlandita que genera el cemento en su hidratación. Más adelante analizaremos este fenómeno con mayor detenimiento.



C+F

Se presentan en la figura 4.3.11 los termogramas obtenidos para las pastas de Cemento-Fíller con adición de cloruros del 0 y 2 %. Fijándonos en la curva DTG, observamos para las dos muestras un comportamiento análogo al de sus homólogas para la matriz de solo cemento. Se distinguen los picos **a** (S-C-H) y etringita, y **b** (aluminatos cálcicos y silicoaluminatos cálcicos hidratados).

Figura 4.3.11. Curvas TG y DTG de pastas Filler con 0 % y 2 % de cloruros



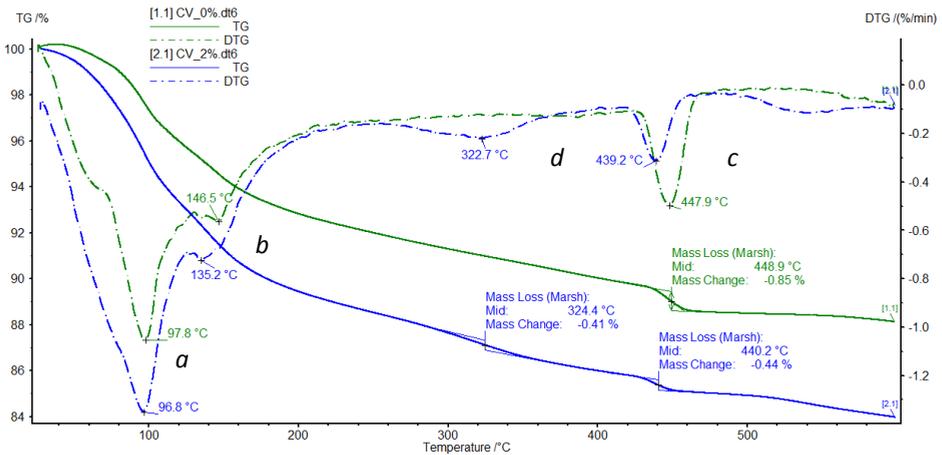
Se aprecia de nuevo, y para las pastas que incluyen cloruros un pico **d**, pérdida de masa que asociamos a la sal de Friedel. Por último, se observa un gran pico **c** que representa la pérdida de masa debida a la descomposición de la portlandita. Las reacciones de descomposición en todos los casos coinciden con las desarrolladas en el apartado anterior.

C+CVBM

La figura 4.3.12 representa las curvas TG y DTG de la matriz que contiene un 50 % de sustitución de cemento por ceniza volante molida. Al ser sometidas las muestras al incremento controlado de temperatura, la respuesta que ofrecen es idéntica a sus homólogas anteriores. Destaca el hecho de encontrar presencia de portlandita, pues a pesar de la gran sustitución de cemento (disminuye la cantidad de portlandita generada) y el consumo de la misma que efectúa la ceniza volante en su reacción puzolánica, resta aún una cierta cantidad. Lo explicado concuerda con la menor pérdida de masa cuantificada para la portlandita en las dos muestras de CVBM (con cloruros y sin ellos). La edad de las muestras en el momento de

analizarse fue de 60 días por lo que es de esperar que a más largo plazo este pico de portlandita decrezca todavía más e incluso llegue a agotarse completamente.

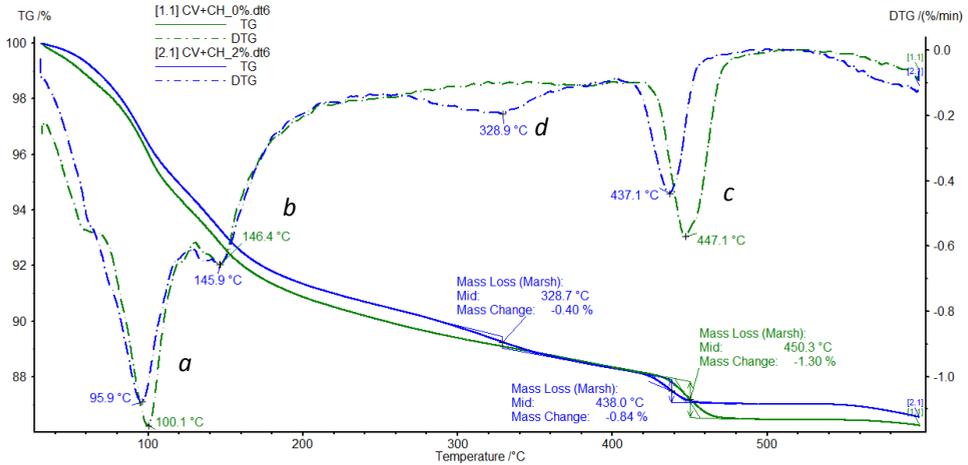
Figura 4.3.12. Curvas TG y DTG de pastas CVBM con 0 % y 2 % de cloruros.



C+CVBM+HC10

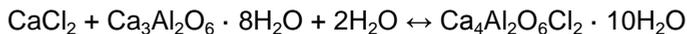
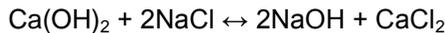
La figura 4.3.13 ofrece los resultados de los termogramas realizados a la pasta C+CVBM+HC10 con adiciones de cloruros del 0 % y 2 % respecto al material cementicio. La principal diferencia observada con respecto al anterior C+CVBM, es el mayor contenido en portlandita (pico **c**) de esta matriz, tanto para la muestra que contiene cloruros como para la que no los incluye. No obstante esta matriz tiene menor presencia de hidróxido cálcico que la matriz C+F, debido a la reacción puzolánica; y también menor cantidad que la presente en la matriz Control, lo que quiere decir que el aporte extra del 10 % Ca(OH)_2 que se adiciona en esta dosificación no supe totalmente el contenido que se obtendría en una pasta con dosificación 100 % de cemento.

Figura 4.3.13. Curvas TG y DTG de pastas C+CVBM+HC10 con 0 % y 2 % de cloruros.



Comparativa entre matrices

A continuación, en la tabla 4.3.4 se presentan las pérdidas de masa aproximadas, asociadas a la portlandita y a la sal de Friedel. Podemos ver que la portlandita presente en las pastas que no contienen cloruros es mayor que en las que contienen un 2 % de cloruros. Esto se corresponde con el mecanismo descrito en las siguientes ecuaciones:



En la primera etapa del proceso de formación el cloruro sódico reacciona con la portlandita, formando cloruro cálcico, producto que en el siguiente paso se convierte en reactivo. En esa primera etapa se consume por tanto una determinada cantidad de portlandita. Teniendo todos los materiales cementantes exactamente la misma dosificación para los casos 0 % Cl⁻ y 2 % Cl⁻, podemos ver

que esa menor cantidad de portlandita está asociada a la formación de la sal de Friedel.

Tabla 4.3.4. Pérdidas termogravimétricas de las pastas estudiadas asociadas a la portlandita y a la sal de Friedel.

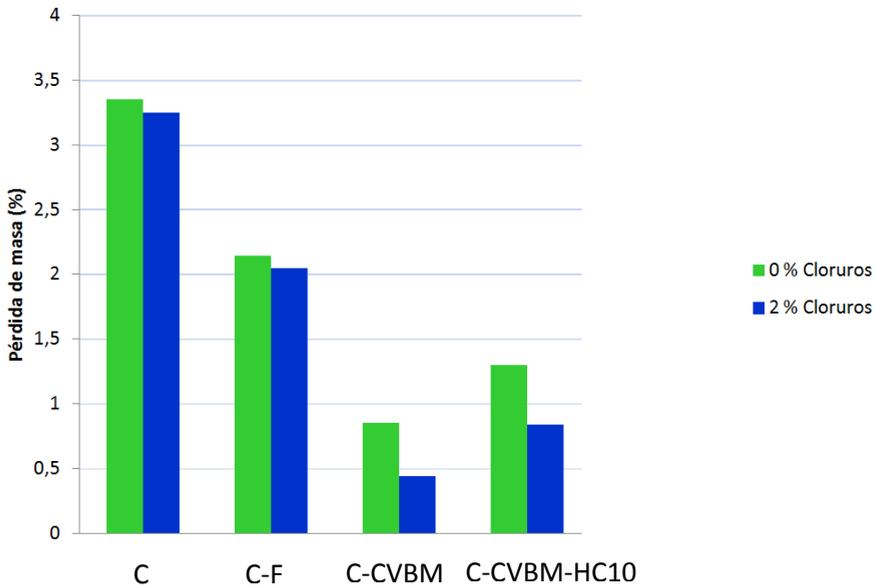
	PERDIDAS (%)		
	Ca(OH) ₂		Sal de Friedel
	0 % Cl ⁻	2 % Cl ⁻	2 % Cl ⁻
C	3,35	3,25	0,42
C+F	2,14	2,05	0,39
C+CVBM	0,85	0,44	0,41
C+CVBM+HC10	1,30	0,84	0,40

Lo explicado puede representarse en forma gráfica (figura 4.3.14). En esta figura se aprecia la diferencia entre las pérdidas asociadas a la portlandita en los 4 tipos de matrices. Observamos cómo la matriz C (100 % cemento) es la que mayor cantidad de portlandita posee, seguida de la matriz C+F. A continuación, con cantidades menores se encuentran la matriz C+CVBM+HC10, lo que resulta lógico pues la dosificación del conglomerante no varía en este caso. En último lugar, se sitúa la matriz C+CVBM; como cabía esperar. Se sabía que esta matriz debía contener portlandita, ya que esta había sido detectada en el ensayo de difracción de rayos X, y se esperaba que su contenido fuese el menor, puesto que:

1. El cemento (cuya reacción genera portlandita) ha sido sustituido en un 50 % por ceniza volante.
2. La ceniza volante en su reacción puzolánica consume portlandita.
3. No incluye portlandita adicional en su dosificación como sucede en la matriz C+CVBM+HC10.

Como se ha comentado anteriormente, la edad de las pastas es todavía corta en comparación con el tiempo necesario para que la ceniza volante desarrolle completamente la reacción puzolánica; según esta observación es predecible que el contenido en portlandita continúe disminuyendo en el tiempo e incluso pueda llegar a agotarse.

Figura 4.3.14. Pérdidas termogravimétricas asociadas a la portlandita.



4.3.8.- Estudio de propiedades mecánicas en morteros.

Con el objetivo de conocer el comportamiento mecánico a compresión de las diferentes series planteadas en el presente capítulo, se realizaron diferentes amasadas de morteros con una relación a/b = 0,5 y curadas a 28, 90 y 180 días. El estudio se realizó a estas edades contando con el carácter evolutivo de la ceniza volante a largo plazo.

Tabla 4.3.5. Dosificación de los morteros y trabajabilidad.

	CEM (g)	FILLER (g)	CVBM (g)	HC (g)	ARIDO (g)	AGUA (g)	ASIENTO (mm)
C	450	0	0	0	1350	225,00	164
C+F	225	225	0	0	1350	225,00	154
C+CVBM	225	0	225	0	1350	225,00	180
C+CVBM+HC5	225	0	225	22,5	1350	225,00	161
C+CVBM+HC10	225	0	225	45	1350	225,00	152
C+CVBM+HC15	225	0	225	67,5	1350	225,00	141
C+CVBM+HC20	225	0	225	90	1350	225,00	131 (151)*

*Con adición de plastificante.

En la dosificación planteada en la tabla 4.3.5 podemos ver, que la adición de HC no se tiene en cuenta en el cálculo de la relación agua/material cementante y todos los morteros contienen la misma cantidad de agua. También se presentan los resultados de trabajabilidad de los diferentes morteros. La sustitución de cemento por fíller produce una reducción en su asiento, sin embargo, si esta misma sustitución se realiza por CVBM, a pesar de estar molida, ésta le confiere una mayor fluidez y trabajabilidad, puesto que aún existen partículas esféricas.

Cuando se añade HC a la mezcla C+CVBM, se presenta una reducción de su trabajabilidad de 10 mm por cada incremento del 5% de HC, excepto en la primera adición que respecto aquella que no la adiciona pierde 20 mm de trabajabilidad; estos datos se corresponden con los resultados obtenidos por Nochaiya [9]. Seguramente la cal confiere una mayor cohesión entre partículas, además de absorber parte del agua de amasado.

En mezclas con una adición del 20% de HC se obtenían morteros con una trabajabilidad muy baja, poco moldeable y difícil de enmoldar y compactar (131 mm), por este motivo se decidió añadir 2g de superplastificante de la marca comercial Glenium, y así obtener una trabajabilidad similar a la mezcla con un 10% de HC (151 mm)*.

Los valores medios de resistencia a compresión de los morteros aparecen reflejados en la tabla 4.3.6.

Tabla 4.3.6. Resultados mecánicos a compresión (MPa), relación a/b=0,5 y tiempo de curado de 28, 90 y 180 días.

	28d	90d	180d
C	67,42	73,96	76,68
C+F	24,73	30,60	30,73
C+CVBM	38,61	54,23	65,89
C+CVBM+HC5	37,94	53,72	68,31
C+CVBM+HC10	38,67	54,13	69,58
C+CVBM+HC15	39,15	53,27	68,79
C+CVBM+HC20	40,19	56,77	69,62

En esta última tabla podemos ver que el dato resistente de la mezcla con sustitución de cemento por filler (C+F) se reduce a aproximadamente un poco menos de la mitad respecto a la de solo cemento (C), dato esperado pues esta mezcla contiene la mitad de cemento y el filler actúa como un inerte. Cuando la sustitución se realiza por un 50% de ceniza volante molida, vemos que a edades tempranas la reacción puzolánica ya se ha iniciado aunque no se ha llevado a cabo en gran extensión: se obtiene una resistencia un poco superior a la mitad de la resistencia que corresponde al mortero con solo cemento. Sin embargo, a largo plazo (180 días), conseguimos resultados muy superiores a los obtenidos por el mortero con filler.

Apréciase la diferencia perceptible en las mezclas de C+CVBM y C+CVBM+HC. Parece que el contenido en Ca(OH)_2 adicionado a la segunda influye positivamente en la reacción puzolánica, y por tanto en la adquisición de resistencia, a partir de los 90 días. Esto guarda relación con la hipótesis de que en morteros C+CVBM, la portlandita generada en la hidratación del cemento es

insuficiente para permitir la continuidad de la reacción puzolánica a partir de un determinado momento. Este defecto de portlandita se suple en la matriz C+CVBM+HC con la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y sus beneficios son apreciables en el largo plazo. Observando la tendencia, cabría intuir nuevos incrementos de resistencias en ensayos a mayores edades.

Observamos que a las primeras edades (28 y 90 días) la adición de hidróxido cálcico en matrices de cemento-ceniza volante molida no aporta grandes cambios sobre la matriz que no la adiciona, excepto en el caso del 20% de adición en la que desde los primeros días de ensayo se obtienen resultados de mejora y lo mismo sucede a largo plazo (180 días) con el resto de adiciones de cal.

Tabla 4.3.7. Resistencia relativa en tanto por 1 respecto la matriz puzolánica que no adiciona HC.

	Resistencia relativa		
	28 días	90 días	180 días
C+CVBM+HC5	0,98	0,99	1,04
C+CVBM+HC10	1,00	1,00	1,06
C+CVBM+HC15	1,01	0,98	1,04
C+CVBM+HC20	1,04	1,05	1,06

En la tabla 4.3.7 se ve representado lo explicado anteriormente, calculando la mejora aportada por los morteros que contienen HC frente al que contiene solo ceniza volante, en tanto por 1, observando mejoras entre el 4% y el 6% para los 180 días de curado.

En la tabla 4.3.8 se muestran los resultados de flexión obtenidos por los morteros ensayados.

Tabla 4.3.8. Resultados mecánicos a flexión (MPa), relación a/b=0,5 y curados a 28, 90 y 180 días.

	28d	90d	180d
C	8,41	8,56	8,17
C+F	6,70	6,83	6,13
C+CVBM	8,93	9,12	9,50
C+CVBM+HC5	6,96	9,49	10,7
C+CVBM+HC10	7,00	10,15	11,5
C+CVBM+HC15	7,65	9,84	11,2
C+CVBM+HC20	6,72	10,38	11,5

Podemos ver claramente que la resistencia a flexión en mezclas con sustitución de cemento portland por ceniza volante molida es excelente, obteniendo los mejores resultados a todas las edades. Sin embargo, aquellas que adicionan hidróxido cálcico solo mejoran a largo plazo, 90 días. La disminución de resistencia a flexión a edades cortas de estas mezclas respecto a la C+CVBM puede ser debida a que las partículas de hidróxido cálcico provocan una serie de discontinuidades en la matriz que son más sensibles a los efectos de flexo-tracción, seguramente por no haber reaccionado con la ceniza volante y no haberse consumido una parte importante de la cal añadida.

4.3.9.- Conclusiones parciales.

Una vez evaluada la influencia de la incorporación de grandes sustituciones de cemento portland por adiciones tanto inertes (caso del Fíller) como activas (cenizas volantes) en morteros armados ante los clásicos ataques químicos (carbonatación e ingreso de cloruros), se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Se obtienen mejoras en el frente de carbonatación acelerada cuando se adiciona hidróxido cálcico a las mezclas de cemento-ceniza volante molida.
- Mediante la adición de diferentes porcentajes de hidróxido cálcico no se intuyen grandes cambios entre ellas en el frente carbonatado, sin embargo su reserva alcalina si es mayor conforme aumenta la adición.
- Ante un ataque por carbonatación acelerada, el acero presenta velocidad de corrosión activa en todos los morteros. En este sentido, la adición de hidróxido cálcico a los morteros de ceniza volante molida actúa beneficiosamente, obteniéndose niveles de corrosión que se asemejan a los del mortero de solo cemento, el cual responde mejor a este tipo de ataque.
- Ante un ataque por cloruros externos, la matriz que incorpora ceniza volante molida y cal ofrece niveles de corrosión más bajos que los ofrecidos por cualquier otro mortero, incluido el de solo cemento. Esta mayor resistencia al ingreso de cloruros se debería, por un lado al refinamiento de los poros a que da lugar la reacción puzolánica, y por otro, a su capacidad de fijación de cloruros mediante la formación de sal de Friedel.
- La adición de los diferentes porcentajes de Ca(OH)_2 contribuye a evitar la pérdida de reserva alcalina, beneficiando la continuidad de la reacción

puzolànica y manteniendo el pH en niveles que aseguren el correcto pasivado.

- Los morteros con ceniza volante molida presentan resistencias a compresión iniciales por debajo del mortero de solo cemento; no obstante, en el largo plazo experimentan una notable evolución.
- La adición de un 20% de HC aporta ligeras mejoras resistentes a compresión desde los primeros días de ensayo respecto del mortero de C+CVBM.
- La resistencia a flexión a corto plazo en morteros que adicionan HC se ve comprometida por la discontinuidad de la matriz debido a las partículas de cal que aún no han reaccionado con la ceniza volante molida. A largo plazo mejoran los resultados considerablemente, pues se ha iniciado la reacción puzolànica rellenándose todos los huecos y generando una matriz más compacta, y produciendo resistencias a flexión claramente superiores al mortero con solo cemento.

4.3.10.- Bibliografía.

- [1] C. Andrade y J. A. González, «Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements», *Materials and Corrosion*, vol. 29, pp. 515–519, 1978.
- [2] J. P. Broomfield, «Corrosion of Steel in Concrete», en *Uhlig's Corrosion Handbook*, R. W. Revie, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 633–647.
- [3] S. Ahmad, «Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review», *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, pp. 459-471, 2003.
- [4] G01 Committee, «Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete», ASTM International, 2009.
- [5] A. V. Soin, L. J. J. Catalan, y S. D. Kinrade, «A combined QXRD/TG method to quantify the phase composition of hydrated Portland cements», *Cement and Concrete Research*, vol. 48, pp. 17-24, 2013.
- [6] A. Gameiro, A. Santos Silva, R. Veiga, y A. Velosa, «Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing», *Thermochimica Acta*, vol. 535, pp. 36-41, 2012.
- [7] M. A. Serry, A. S. Taha, S. A. S. El-Hemaly, y H. El-Didamony, «Metakaolin—lime hydration products», *Thermochimica Acta*, vol. 79, pp. 103-110, sep. 1984.
- [8] U. Birnin-Yauri y F. . Glasser, «Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding», *Cement and Concrete Research*, vol. 28, n.º 12, pp. 1713-1723, 1998.
- [9] T. Nochaiya, W. Wongkeo, K. Pimraksa, y A. Chaipanich, «Microstructural, physical, and thermal analyses of Portland cement–fly ash–calcium hydroxide blended pastes», *J Therm Anal Calorim*, vol. 100, pp. 101-108, 2010.

4.4.- Estudio de la eficacia del tratamiento de humectación y sonicado del hidróxido cálcico.

En el estudio de adición de hidróxido cálcico (HC) en pastas de cemento y ceniza volante observamos que con esta adición se generaban una serie de caliches de cal que falseaban los datos termogravimétricos y dada su condición de material más blando que el resto de la matriz una vez endurecida, también podían llevar a error en el ensayo mecánico a compresión y del mismo modo a edad temprana afectaría a su comportamiento a flexión.

Además, en el caso de las puzolanas [1][2], es conocida las mejoras de reactividad producidas por la obtención de un material más fino, por lo que se propuso comprobar si la disminución del tamaño de partícula del hidróxido cálcico podría llevarnos también a este tipo de mejoras.

4.4.1.- Planteamiento experimental.

Por este motivo se propone analizar la adición de HC tratado previamente de dos formas:

- Tratamiento de humectación (HCA).
- Tratamiento de sonicado (HCS).

El tratamiento de humectación consistía en la agitación durante 2 horas del total de HC a usar en la amasada de pasta o mortero y el 90% del agua de amasado, dejando el resto de agua (un 10%) para la limpieza y arrastre del resto de material en el recipiente.

El procedimiento experimental de sonicación de la cal es el siguiente:

- se añade toda la cal en polvo a utilizar junto con un 90% del agua de amasado, el agua utilizada está previamente enfriada para conseguir que la temperatura de la sonda de ultrasonidos no se caliente rápidamente.
- el recipiente que contiene la cal se introduce en un recipiente que contiene agua y enfriadores de hielo para tratar de mantener una temperatura baja durante el proceso de sonicación y así reducir la posibilidad de evaporación de parte del agua de amasado.

En la figura 4.4.1 se muestra un esquema del proceso de sonicado.

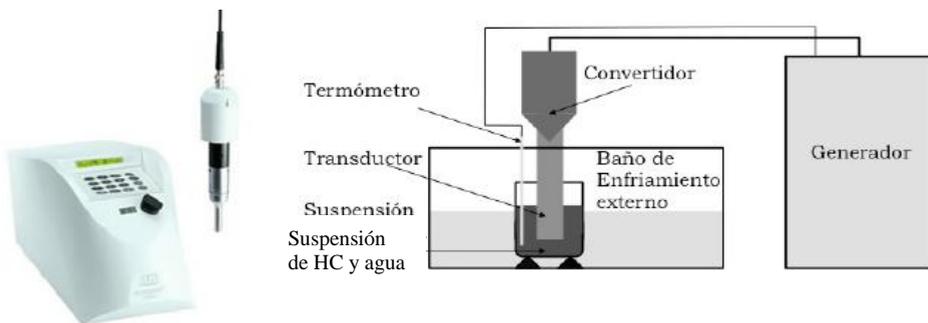


Figura 4.4.1. Proceso de sonicado.

4.4.2.- Anàlisis granulomètric.

En la tabla 4.4.1 se muestra la distribución granulométrica y tamaño medio de partícula de la cal origen y tras los tratamientos explicados en el apartado anterior, adicionando un 10 y un 20% de cal respecto a la masa de binder.

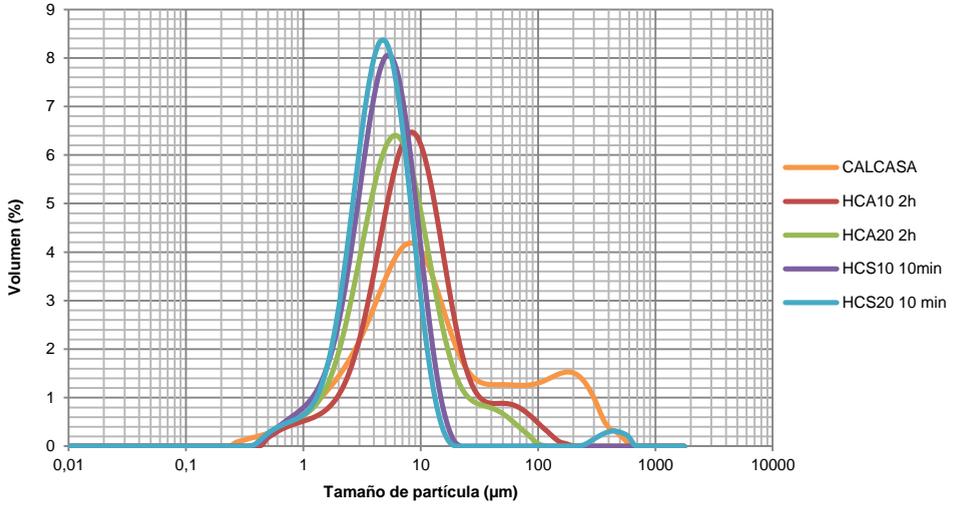
Podemos ver que el material origen presenta un tamaño de partícula bastante grueso y que con la agitación y sonicado se obtiene una considerable reducción del tamaño de partícula. Otro dato relevante es el percentil 90, mientras que para la cal origen (calcasa) el 90% de partículas están por debajo de 163 μm , en el tratamiento de agitación el percentil 90 está por debajo de las 29 μm y por debajo de 10 μm en el caso del tratamiento de sonicación. Estos datos del sonicado nos dan una idea del gran potencial de la técnica de sonicación, puesto que en un tiempo de 10 minutos se consiguen resultados similares e incluso mejores que los obtenidos con dos horas de agitación en agua.

Tabla 4.4.1. Principales datos granulométricos.

	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	diámetro medio (μm)
CALCASA	2,28	10,82	163,51	47,96
HCA10 2h	2,24	6,44	19,75	10,06
HCA20 2h	2,94	8,81	29,17	14,73
HCS10 10 min	1,99	5,10	10,29	5,72
HCS20 10 min	2,04	4,76	9,66	13,03

En la figura 4.4.2 podemos ver representado gráficamente sus curvas granulométricas y como se consigue un refinamiento de las partículas más gruesas entre 40-800 μm . Se observa un desplazamiento mayor hacia la izquierda en el caso del tratamiento de sonicado.

Figura 4.4.2. Distribución granulométrica.



Mediante una reducción de partícula tan importante se conseguirá una mejor distribución en las mezclas estudiadas, además de una mayor superficie específica de la cal.

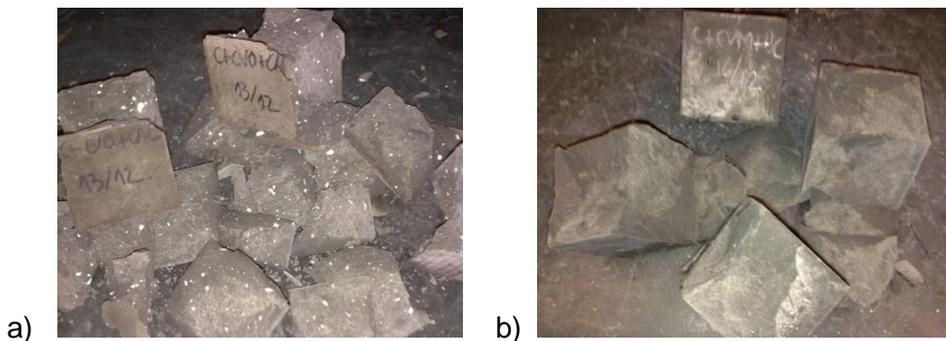
4.4.3.- Análisis termogravimétrico en pastas con cal humectada.

Analizados los datos obtenidos en las pastas con adición de cal (apartado 4.1) y tal y como se muestra en la figura 4.4.3 a), donde se observan las aglomeraciones de cal o caliches, es posible que los datos no sean del todo fiables. Asimismo, la heterogeneidad en la distribución del HC no favorece el desarrollo de la reacción puzolánica. Por este motivo, se plantea realizar pastas de cemento con ceniza volante de Compostilla y con la cal humectada por separado (HCA), en agitación durante 2 horas, tal y como se planteaba en el apartado de granulometría. De esta

forma se obtiene una mayor finura de este reactivo y una mejor distribución de las partículas de cal en la mezcla.

Del mismo modo, a la hora de mezclar los materiales se agita en la amasadora cal humectada y ceniza volante, y después se añade el cemento, con el objetivo de intentar poner en contacto íntimo los reactivos del proceso puzolánico.

Figura 4.4.3. a) con adición de cal. b) con adición de cal Humectada (HCA).



En la figura 4.4.3 se puede observar claramente la mejora a nivel macroscópico de la distribución del hidróxido cálcico en la mezcla después del tratamiento de humectación.

En la tabla 4.4.2 se presentan comparados los contenidos de hidróxido cálcico calculados para las pastas con adición de 10% de cal sin tratar (HC) y humectada (HCA), a diferentes edades de curado. Se puede observar como el porcentaje de cal consumido es ligeramente superior a 90 días para la cal humectada respecto a la cal sin tratar, tanto con la ceniza original como molida. Esta mejora, seguramente se puede atribuir a la mejor distribución granulométrica de los componentes de la mezcla que favorecería la reacción puzolánica. También hemos podido observar a largo plazo el efecto de la molienda de la ceniza volante, la cual junto a la mayor finura de la cal nos aporta una mayor fijación de portlandita.

Tabla 4.4.2 % de cal presente y fijada en pastas de cemento-ceniza-cal: HC cal comercial; HCA cal humectada durante 2 horas en suspensión agitada.

7 días	%H2O TOTAL	%H2O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O-HIDRATOS
C+CVO+HC	12,35	2,54	10,44	14,42	9,81
C+CVM+HC	10,98	1,96	8,07	33,80	9,02
C+CVO+HCA	12,17	2,17	8,90	27,00	10,00
C+CVM+HCA	12,82	2,14	8,81	27,74	10,68
28 días	%H2O TOTAL	%H2O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O-HIDRATOS
C+CVO+HC	12,39	2,00	8,21	37,90	10,39
C+CVM+HC	12,72	1,57	6,45	51,23	11,15
C+CVO+HCA	12,82	1,93	7,92	40,07	10,90
C+CVM+HCA	14,11	1,88	7,72	41,64	12,24
90 días	%H2O TOTAL	%H2O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O-HIDRATOS
C+CVO+HC	14,56	1,31	5,36	56,20	13,25
C+CVM+HC	15,91	1,26	5,17	57,76	14,65
C+CVO+HCA	14,20	1,18	4,84	60,44	13,02
C+CVM+HCA	15,33	0,95	3,89	68,25	14,39

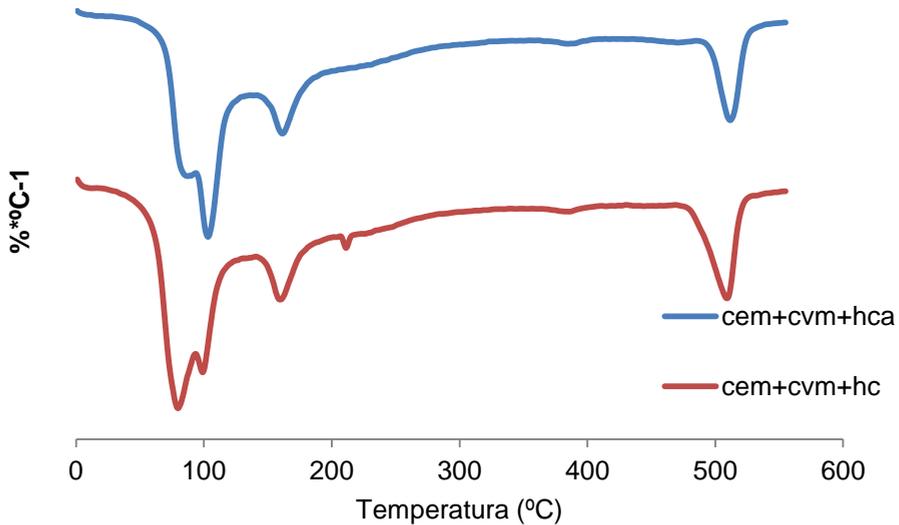
Con la dispersión de los caliches de cal se consigue que ésta tenga mayor superficie de contacto con la ceniza volante y, por tanto, mayor posibilidad de reaccionar.

A edad temprana, 7 y 28 días, se observa que el efecto de la molienda y la adición de HCA mejoran la formación de hidratos respecto la adición de HC en polvo, siendo muy similares a 90 días.

En la figura 4.4.4 se muestran las curvas DTG a los 90 días de curado con la cal en su estado original y humectada.

Los productos de hidratación observados son muy similares en ambos casos, la única diferencia apreciable es el menor tamaño del pico correspondiente a la deshidroxilación de la portlandita en la pasta con la cal humectada, este pico es menor debido al mayor consumo de cal en estas pastas respecto a la pasta con la cal original.

Figura 4.4.4. Curva DTG CEM+CVM+HCA y CEM+CVM+HC a 90 días.



4.4.4.- Análisis termogravimétrico en pastas con cal sonicada.

Como se ha comentado en el apartado de estudio granulométrico, se consiguen menores tamaños de partícula al sonicar. Este menor tamaño repercutirá en una mejor dispersión de partículas y, por lo tanto, en la obtención de una matriz más refinada y una distribución de la cal más homogénea. Para el amasado de las pastas del presente apartado se siguieron los mismos pasos explicados para el caso de la cal humectada (HCA).

En la figura 4.4.5 podemos ver la buena distribución que se obtiene al sonicar la cal, puesto que no somos capaces de observar ningún caliche de cal.

Figura 4.4.5. Adición de cal Sonicada (HCS).



En la tabla 4.4.3 se muestran los datos de cal presente y cal fijada entre los tratamientos de humectación y sonicado. Podríamos decir que a pesar de obtener dos materiales de gran finura, respecto al tamaño de origen, no existen grandes diferencias en los porcentajes de cal presente y por tanto cal fijada, sin embargo el hecho de sonicar el HC nos da a medio y largo plazo un mayor porcentaje de hidratos.

Tabla 4.4.3. % de cal presente y fijada en pastas de cemento-ceniza-cal: HCA cal humectada durante 2 horas en suspensión agitada y HCS sonicada 10 min.

7 días	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O-HIDRATOS
C+CVM+HCA	12,82	2,14	8,81	27,74	10,68
C+CVM+HCS10	11,76	2,33	9,60	21,30	9,42
28 días	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O-HIDRATOS
C+CVM+HCA	14,11	1,88	7,72	41,64	12,24
C+CVM+HCS10	15,40	1,82	7,50	43,28	13,57
90 días	%H ₂ O TOTAL	%H ₂ O HC	% Ca(OH) ₂	%HC FIJADA	%H ₂ O-HIDRATOS
C+CVM+HCA	15,33	0,95	3,89	68,25	14,39
C+CVM+HCS10	16,60	1,08	4,44	66,39	15,52

4.4.5.- Estudio de propiedades mecánicas en morteros.

Para un análisis más centrado en las propiedades mecánicas de las pastas estudiadas en el apartado anterior, se propone la ejecución de morteros normalizados con una relación $a/b = 0,5$ y curados a 28, 90 y 180 días. La dosificación de los morteros empleados se muestra en la tabla 4.4.4. En este caso y puesto que no se disponía de más ceniza volante procedente de la Central de Compostilla, se procedió utilizando ceniza volante molida suministrada por Balalva (CVBM).

Tabla 4.4.4. Dosificación de morteros.

	CEM (g)	CVBM (g)	HC (g)	ARIDO (g)	AGUA (g)	ASIENTO (mm)
C+CVBM	225	225	0	1350	225	180
C+CVBM+HCA10	225	225	45	1350	225	132
C+CVBM+HCA20	225	225	90	1350	225	131
C+CVBM+HCS10	225	225	45	1350	225	137
C+CVBM+HCS20	225	225	90	1350	225	128

Como se ha comentado en otros casos, el uso de HC en este tipo de mezclas, en el que no se contempla la cal como parte del binder para el cálculo del agua de amasado, provoca una importante reducción en la trabajabilidad de los morteros. Para suplir esta pérdida de trabajabilidad se utilizó superplastificante Sikament 5720 en una cantidad no superior al 0,5% respecto al peso de binder, aumentando el asiento y facilitando su compactación. En la tabla 4.4.5 aparecen los datos medios de resistencia a compresión para los morteros a las edades de curado escogidas.

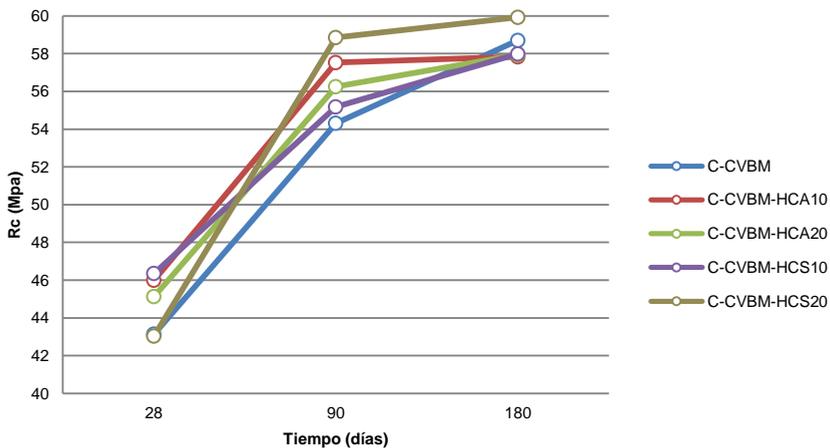
Tabla 4.4.5. Resistencia a compresión (MPa) a 28,90 y 180 días.

	28	90	180
C+CVBM	43,13	54,31	58,70
C+CVBM+HCA10	45,99	57,52	57,83
C+CVBM+HCA20	45,12	56,25	57,93
C+CVBM+HCS10	46,35	55,18	57,98
C+CVBM+HCS20	43,03	58,85	59,92

Podemos ver que se trata de una ceniza muy reactiva pues a 28 días la mezcla C+CVBM alcanza más de la mitad de resistencia que alcanzaría un mortero de solo cemento (CEM I 52,5R).

La adición de HC agitado o sonicado no mejora sustancialmente las propiedades mecánicas a compresión de los morteros, sin embargo existe una pequeña mejora cuando se hace uso de la cal sonicada (HCS20) a largo plazo sobre el mortero sin HC y con HCA20. Además como se ha comentado en otras ocasiones, a pesar de no obtener grandes mejoras mecánicas, si conseguimos una mayor reserva alcalina (de acuerdo con los datos de termogravimetría).

Figura 4.4.6. Representación gráfica de resultados a compresión.



4.4.6.- Porosimetría por intrusión de mercurio en morteros.

Parte de las muestras de mortero curadas a 90 días, realizadas anteriormente, fueron analizadas mediante porosimetría de mercurio. Previo al ensayo de porosimetría se secaron los trozos en la estufa a 60°C durante 24h. Las variables introducidas en los morteros son las que se muestran en el apartado 4.4.4.

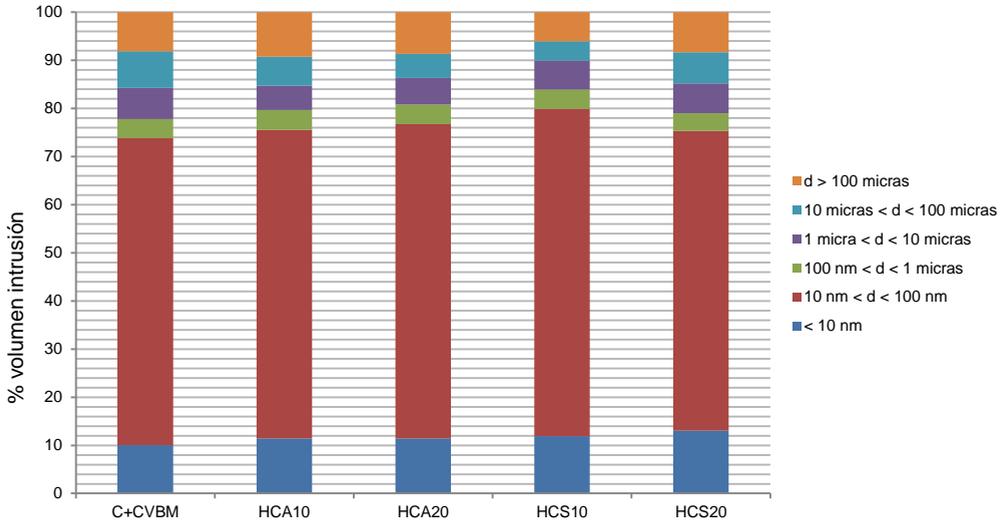
Las dimensiones de los trozos son aproximadamente de 1 cm³ y las muestras fueron tomadas de la parte interior del mortero para evitar superficies afectadas por lixiviación y zonas carbonatadas.

Los resultados de porosimetría ofrecidos en este apartado se han realizado con un único replicado de cada muestra. Según datos bibliográficos de Laskar y col. [3], para que los resultados sean totalmente representativos es necesario efectuar porosimetrías en un número más elevado de replicados. No obstante, dado que las condiciones de trabajo de laboratorio están más controladas que las que se pueden encontrar en trabajos de campo, el número aquí empleado es suficiente para mostrar las diferencias entre los distintos morteros.

El estudio de la distribución del tamaño de poro se realizó teniendo en cuenta la siguiente escala de diámetros: <10 nm, 10-100 nm, 100 nm-1 µm, 1-10 µm, 10-100 µm and >100 µm [4][5].

Los valores de las contribuciones a la porosidad total se muestran en la figura 4.4.7 para las muestras preparadas con la adición de cal tratada y para los porcentajes estudiados.

Figura 4.4.7. % distribución tamaño de poros normalizado a 90 días.



Para todas las mezclas analizadas, el mayor % de volumen de intrusión de mercurio se da en el rango de 10 nm a 100 nm. Podemos ver que la distribución de poros es muy similar entre todas las muestras, pero si prestamos mayor atención, observamos que la adición de cal humectada y sonicada favorece el refinamiento de la red porosa en el rango de <10 nm. Del mismo modo que la adición de HCS10 hace aumentar el tamaño de poros entre 10 nm y 100 nm respecto al resto de mezclas, reduciendo de forma considerable los poros de mayor tamaño (10 μm -<100 μm y >100 μm).

Tabla 4.4.6. Datos de porosimetría intrusión de mercurio para morteros curados a 90 días.

	C+CVBM	HCA10	HCA20	HCS10	HCS20
Total Volumen Intrusión (mL/g)	0,06	0,07	0,08	0,07	0,08
Intrusión acumulada(mL/g) (fin extrusión)	0,04	0,02	0,02	0,04	0,05
% Hg retenido en muestra	65,64	20,67	19,50	60,91	63,24
Porosidad total %	13,86	15,30	16,13	14,71	16,25

En la tabla 4.4.6 se muestran los principales datos recogidos del ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio. A partir del dato de % de mercurio retenido en cada muestra podemos apreciar cuanto más tortuosa es su red porosa. De esta forma podemos ver que la adición de HCA con 10% y 20% hace que se reduzca el porcentaje de mercurio retenido, indicando que su red porosa es menos tortuosa, esto podría ser debido a un mayor tamaño de partícula de la cal.

Por el contrario, con la adición de estos mismos porcentajes de cal, pero en este último caso sonicada (HCS 10 y 20) obtenemos una matriz con mayor tortuosidad, similar a la observada para C+CVBM y una porosidad total también similar a esta última para el caso del 10%. Seguramente las mezclas que adicionan cal con cualquiera de sus tratamientos, resultan ser algo más porosas debido a que todavía existen partículas de cal sin reaccionar con la ceniza volante y sus poros no se han terminado de densificar con los productos de hidratación. Por otra parte, al tratarse de una adición (y no sustitución) la cantidad de pasta en los morteros es mayor para los sistemas que adicionan cal con respecto al sistema C+CV. Como la porosidad de los morteros está íntimamente relacionada a la cantidad de pasta, podemos decir que la porosidad de la pasta para los sistemas con cal es menor o similar que para el sistema sin cal.

4.4.7.- Conclusiones parciales.

Una vez analizada la eficacia de los tratamientos de hidróxido cálcico en pastas y morteros, podríamos concluir que:

- Mediante los diferentes tratamientos obtenemos una importante reducción del tamaño de partícula respecto el hidróxido cálcico origen, superior al 70%.
- A través del tratamiento sonicado se mejora en un 50% aproximadamente respecto el tratamiento de humectación por agitación.
- Los tratamientos de humectación por agitación y sonicado del hidróxido cálcico, ayudan a obtener un material más fino y así obtener una mejor distribución de partícula, mejorando la reacción puzolánica y a su vez densificando la matriz.
- Con el efecto del sonicado se obtiene una mayor fijación de hidróxido cálcico y un mayor porcentaje de productos de hidratación.
- La adición de HC tratado previamente no aporta grandes diferencias mecánicas a los morteros a las edades de 28 y 90 días de curado.
- Sin embargo la adición del 20% de hidróxido cálcico sonicado aporta ya desde los 90 días una mejora de resistencia a compresión, además de una mayor reserva alcalina con respecto al sistema que no contiene hidróxido cálcico adicionado (C+CV).
- Mediante la adición del 10% de HCS se obtiene un mortero con una porosidad total menor y una red porosa más tortuosa, similar a la muestra sin hidróxido cálcico.

4.4.8.- Bibliografía.

- [1] J. Monzó, D. Martínez-Velandia, J. Payá, y M. V. Borrachero, «Effect of sonication on the reactivity of silica fume in Portland cement mortars», *Advances in Cement Research*, vol. 23, pp. 23-31, 2011.
- [2] J. Payá, M. V. Borrachero, D. Martínez-Velandia, y J. Monzó, «Granulometric activation of densified silica fume (CSF) by sonication», *Advances in Cement Research*, vol. 20, pp. 129-135, 2008.
- [3] M. A. I. Laskar, R. Kumar, y B. Bhattacharjee, «Some aspects of evaluation of concrete through mercury intrusion porosimetry», *Cement and Concrete Research*, vol. 27, pp. 93-105, 1997.
- [4] J. M. Ortega, A. Albaladejo, J. L. Pastor, I. Sánchez, y M. A. Climent, «Influence of using slag cement on the microstructure and durability related properties of cement grouts for micropiles», *Construction and Building Materials*, vol. 38, pp. 84-93, 2013.
- [5] J. M. Ortega, I. Sánchez, y M. A. Climent, «Influencia de diferentes condiciones de curado en la estructura porosa y en las propiedades a edades tempranas de morteros que contienen ceniza volante y escoria de alto horno», *Materiales de Construcción*, vol. 63, pp. 219-234, 2012.

4.5.- Estudio de durabilidad de pastas con adición de hidróxido cálcico sonicado frente al ataque de cloruros.

La durabilidad de las estructuras de hormigón es la consecuencia de una serie de factores tanto intrínsecos como relacionados con el medio en el que están expuestas dichas estructuras; ambos aspectos deben tenerse en cuenta para que se mantenga el tiempo de vida útil de las estructuras.

Generalmente un mortero u hormigón de alta resistencia o de buena calidad deberá tener una baja porosidad y una buena capacidad de resistencia frente al ataque de agentes agresivos, lo que asegura el mantenimiento de sus propiedades. Uno de estos agentes agresivos suele ser la exposición a los cloruros. El estudio de la velocidad de transporte de cloruros a través de la estructura porosa de un material cementante endurecido aporta principalmente información en dos frentes: por un lado, nos permite conocer la velocidad de difusión de los cloruros, parámetro relacionado con la porosidad y permeabilidad del material, y por otro lado, averiguar el tiempo que tardarían los cloruros en llegar a la armadura, en el caso de tener hormigón armado, y de producir su despasivación y corrosión posteriores.

4.5.1.- Planteamiento experimental.

Se plantea realizar un estudio sobre el transporte de cloruros por difusión natural en pastas de cemento (CONTROL), cemento con sustitución de un 50% por ceniza volante molida (C+CVBM) y una tercera pasta en la que al sistema con ceniza volante se le incorpora un 10% de hidróxido cálcico sonicado (C+CVBM+HCS10). Se ha seleccionado esta última adición debido al mejor comportamiento presentado por este porcentaje de adición de hidróxido cálcico sonicado en anteriores apartados del presente estudio.

Se realizaron pastas en moldes trapezoidales (mediante una cubitera) para obtener un gran número de especímenes a ensayar (ver figura 4.5.1). La relación agua/binder utilizada fue de 0,5 para todas las pastas, sin tener en cuenta el porcentaje de hidróxido cálcico sonicado añadido como parte del binder y se curaron previamente bajo agua y en cámara húmeda hasta 90 días de curado, para asegurar que la reacción puzolánica se desarrolle suficientemente. Pasado este tiempo se sumergieron en una disolución de NaCl 1 M y se ensayaron a 2, 7, 14, 28, 60 y 90 días, obteniéndose el porcentaje de cloruros libres y totales, siguiendo la norma UNE-83-827-94 [1]

Figura 4.5.1. Moldes de cubitera.



Se realizó un proceso de protección de las piezas con cera siguiendo un proceso similar al realizado por Arandigoyen y Álvarez [2]. Se procedió a cubrir con cera todas las caras de la pieza menos aquella que iba a estar en contacto con la solución de NaCl. Para ello se sujeta las piezas con una pinza y se sumerge en cera caliente tal y como se muestra en la figura 4.5.2. Se repite el procedimiento para asegurar que no quede ningún poro por cubrir. Adicionalmente se repasan las piezas con un pincel para evitar zonas defectuosas. Posteriormente se almacenan para su secado. Una vez secas se colocan en una disolución de cloruro sódico, la cual cubre los 15 primeros milímetros de la probeta.

Figura 4.5.2. Proceso de protección de las piezas con cera.

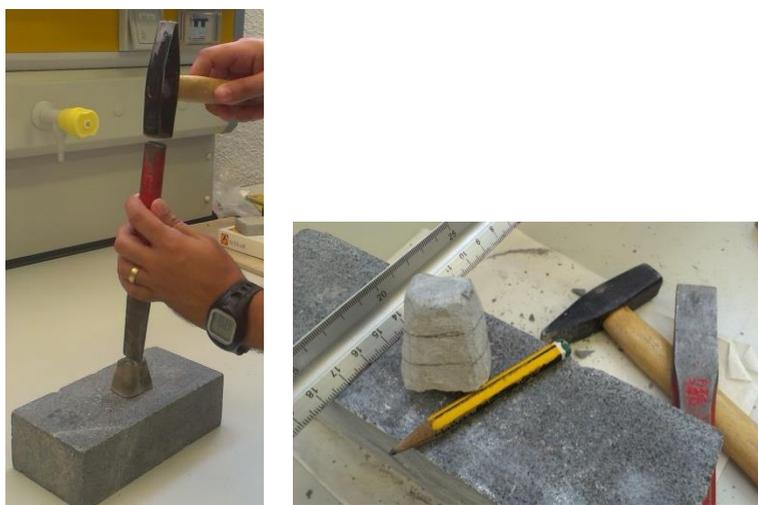


Para cada edad de ensayo, se extrajeron 2 probetas, se lavaron superficialmente con agua desionizada, se secaron y se cortaron longitudinalmente de forma que quedaran dos partes lo más homogéneas posible. Para que los restos de cera no contaminaran la muestra se extraían los residuos superficiales de las probetas con una amoladora quedando la superficie como se muestra en la figura 4.5.4, y posteriormente se analizaron mediante el uso de dos técnicas para determinación de cloruros que se describen después.

Figura 4.5.3. Pastas de cemento sumergidas en NaCl 1 Molar.



Figura 4.5.4. Rotura en dos de la probeta.



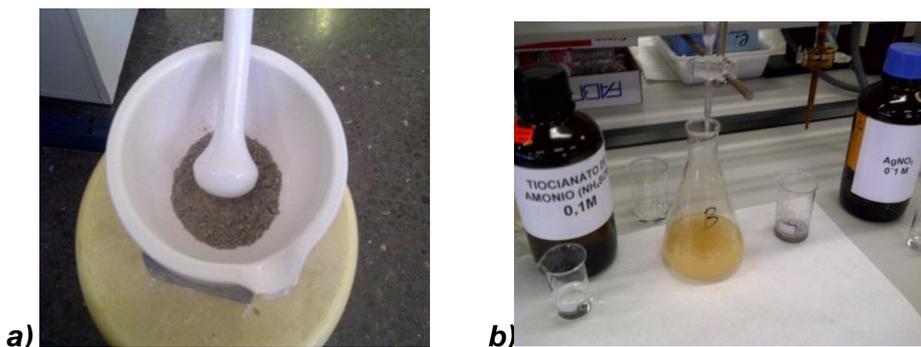
1ª técnica: Determinación de cloruros (norma UNE 83 827-94).

Se muele el primer centímetro de una de las semiprobetas con un mortero cerámico (figura 4.5.5 a). La muestra debe pasar por el tamiz de 250 μm , posteriormente se seca la muestra en estufa a 60°C durante 1 hora.

Transcurrida esta hora se deja enfriar la muestra hasta alcanzar la temperatura ambiente, se determina el contenido en cloruros según la norma UNE 83 827-94

[1], la valoración se hace por duplicado para cada una de las dos muestras extraídas (figura 4.5.5 b).

Figura 4.5.5. a) Muestra triturada, b) Muestra valorada.



2ª técnica.

Con la 2ª semiprobeta se procedió a valorar el frente de penetración de cloruros a través de la matriz por medio de los métodos descritos por Maultzsch y Collepari [3]. Dichos métodos consisten en identificar el cambio de color que se produce en la matriz cementante al rociar la superficie de rotura con una disolución de AgNO_3 0,1M.

La pulverización con nitrato de plata (AgNO_3) se realiza sobre la superficie recién cortada, ayudándose en muchos casos de un indicador (fluoresceína) para clarificar la superficie contaminada. Es una técnica, por tanto, cuyo principal objetivo es la detección de la presencia de cloruros libres y la profundidad de la penetración de estos cloruros en matrices cementicias.

En el presente trabajo se optó por revelar las muestras directamente con nitrato de plata, pues la detección del frente de cloruros era claramente visible y no era necesaria la ayuda de un indicador.

4.5.2.- Difusión de cloruros.

Cloruros totales.

Como habíamos comentado anteriormente se elaboraron probetas de pasta de cemento (CONTROL), sustitución de un 50% de cemento por ceniza volante molida (C+CVBM) y también de esta última con adición del 10% de hidróxido cálcico sonicado (C+CVBM+HCS10); dichas pastas se sumergieron 15 mm en un recipiente con una solución de NaCl 1M y otra con agua del grifo, las cuales se ensayaron tal y como se describió en apartado 4.5.1.

Para la edad de 90 días y debido a que el frente de cloruros había sobrepasado el primer centímetro se decidió analizar el contenido de cloruros en el segundo centímetro. Hasta el final del tratamiento las muestras estuvieron sumergidas en la misma disolución inicial para intentar no influir en el proceso natural de difusión. En todas las edades se realizaron dos ensayos de dos probetas distintas.

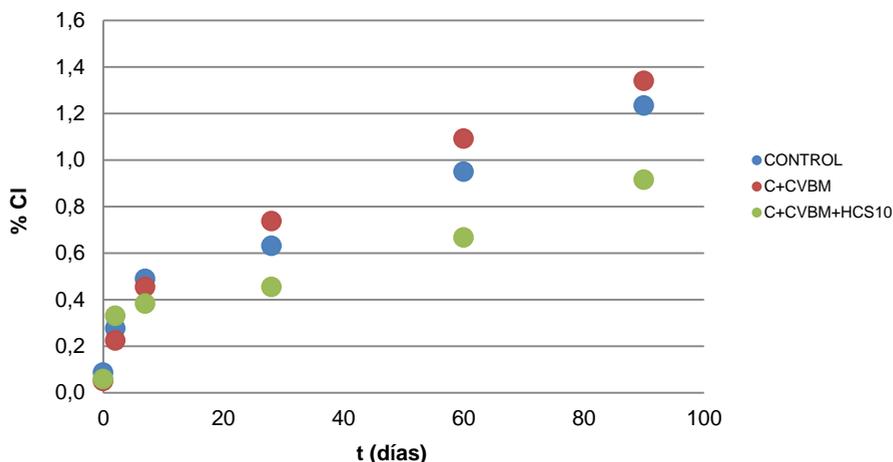
Tabla 4.5.1. Contenido de Cl% totales en pastas sometidas a difusión en NaCl 1M.

Días	CONTROL	C+CVBM	C+CVBM+HCS10
0	0,085	0,050	0,058
2	0,277	0,223	0,330
7	0,489	0,454	0,383
28	0,631	0,737	0,454
60	0,950	1,092	0,666
90	1,234	1,340	0,915

Estos resultados se representan en la figura 4.5.6 para observar mejor su evolución.

En la tabla 4.5.1 sólo se exponen los datos de probetas sumergidas en NaCl, porque los resultados de las probetas sumergidas en agua muestran que su contenido en cloruros se sitúa siempre por debajo del 0,1%

Figura 4.5.6. Representación gráfica de la evolución del % Cl totales en pastas.



Podemos ver en la figura 4.5.6 que las probetas de solo cemento y aquellas con sustitución parcial por ceniza volante tienen un contenido muy similar en cloruros a todas las edades ensayadas, siendo ligeramente mayor para las que solo tiene un 50% de cemento. Esto puede ser debido a que el alto porcentaje de sustitución de cemento haga que se trate de un material más poroso, y por lo tanto, se vea favorecido el transporte de cloruros.

A partir de la edad de 7 días de inmersión en cloruros, la pasta que contiene el hidróxido cálcico sonicado presenta un contenido en cloruros totales claramente inferior a las otras dos pastas, lo que pone de manifiesto el beneficio de añadir hidróxido cálcico sonicado al sistema con altas sustituciones de cemento por ceniza volante.

La velocidad de difusión en pastas de cemento portland y cemento con sustitución por ceniza volante es mayor que en pastas con la adición de hidróxido cálcico sonicado, durante prácticamente todo el tiempo de estudio.

Determinación de Cloruros libres

Para el análisis del contenido de cloruros libres se procedió a realizar la determinación según la norma UNE 83-827-94 [1] en los apartados correspondientes a cloruros solubles en agua. Tras varias repeticiones de ensayos para determinar el contenido de cloruros libres en pastas de cemento, se observaron ciertas precipitaciones irregulares durante la introducción del nitrato de plata y valores del porcentaje de cloruros superiores al contenido de cloruros totales. Se decidió por lo tanto modificar el procedimiento descrito por la norma para este apartado. Es necesario, para obtener un buen resultado, que una vez filtrada la muestra disuelta en agua (antes de agregar el AgNO_3) se añada una pequeña cantidad de ácido nítrico concentrado (alrededor de 2ml) para disminuir de esta forma el pH alcalino que presenta la muestra.

La determinación de cloruros libres se realizó solo a la edad de 90 días y siempre teniendo en cuenta el primer y segundo centímetro de las muestras

Como podemos ver en la tabla 4.5.2 una vez obtenido el contenido total y analizado el porcentaje de cloruros libres, podemos deducir por diferencia el porcentaje que se encuentra combinado químicamente, siendo este último por tanto estimativo.

Tabla 4.5.2. Contenido de Cl% libres en pastas sumergidas en NaCl 1M durante 90 días.

		% Cl Totales	% Cl libres	% Cl combinados
a	CONTROL 1cm	1,234	0,918	0,316
	CONTROL 2cm	0,489	0,280	0,209
b	C+CVBM 1 cm	1,340	1,306	0,034
	C+CVBM 2 cm	0,383	0,355	0,028
c	C+CVBM+HCS10 1 cm	0,915	0,744	0,170
	C+CVBM+HCS10 2 cm	0,206	0,106	0,099

Como hemos comentado anteriormente, las pastas CONTROL y C+CVBM tienen un contenido de cloruros totales más alto que la pasta C+CVBM+HCS10, sin embargo, obtenidos los porcentajes de cloruros libres podemos ver que éstos, en la pasta C+CVBM, son muy similares a los totales, lo que indicaría un bajo contenido de cloruros combinados en este tipo de sistemas. Esto podría ser debido a la baja presencia de portlandita, deficiencia que podría haber desfavorecido la formación de Sal de Friedel. La alta sustitución de cemento por ceniza volante y su reacción puzolánica provocan la reducción de portlandita y a pesar de tener un alto contenido de aluminatos que podría favorecer la fijación de cloruros (sal de Friedel) éstos no aparecen combinados.

En el caso de la pasta que incorpora hidróxido cálcico sonicado, se obtiene una mayor fijación de cloruros respecto a la pasta con ceniza volante y cemento, esto es debido al aporte extra de hidróxido respecto a esta última pasta que haría que la formación de sal de Friedel fuera mayor.

Determinación del frente de cloruros.

Con el objetivo de comprobar la efectividad del método de pulverización con nitrato de plata y conocer el frente de cloruros en pastas en las diferentes matrices estudiadas, se procedió a revelar las muestras. En la figura 4.5.7a se muestra el frente de cloruros registrado para las tres mezclas a la edad de 28, 60 y 90 días.

En dicha figura se observa la aparición de dos colores, claramente diferenciados: una franja en la zona inferior de la probeta, coincidiendo con el frente de cloruros y el resto de la probeta, donde el contenido en cloruros es inferior al límite detectado. Cuando el contenido en cloruros es muy elevado, el producto que se forma predominantemente es el AgCl (s), de color blanco (figura 4.5.7b). En ausencia de cloruros, o cuando el contenido de los mismos es muy bajo, el AgNO_3 produce, en la matriz de cemento, Ag_2O de color marrón por la reacción con los OH^- de la matriz. Estas tonalidades de color en el revelado son estables siempre y

cuando las probetas hayan estado y se mantengan protegidas de la luz ambiente (figura 4.5.7b).

Si la probeta ha estado expuesta a la luz ambiente, el color del frente de cloruros es más oscuro que el del resto de la probeta (ver figura 4.5.7a). Esto es debido a la fotodegradación del cloruro de plata formado, que consiste en la reducción de la plata del cloruro de plata por medio de la luz ambiental, descomposición del AgCl con pérdida de cloro y formación de la plata metálica, de color inicialmente violeta y finalmente negro, según la siguiente reacción:



La parte libre de cloruros permanece idéntica al caso anterior, solo que se observa el efecto inverso (parte con cloruros más oscura que el resto de la probeta)

Podemos ver una clara correspondencia entre estos datos y los obtenidos por cálculo volumétrico (%Cl totales).

También podríamos decir que el frente central de la probeta C+CVBM+HCS10 es muy similar en las tres edades estudiadas y que desde las primeras edades se produce una barrera física que evita la difusión de iones a través de la matriz. Esto no ocurre en las mezclas CONTROL y C+CVBM puesto que conforme avanza el tiempo también lo hace su frente de cloruros.

Figura 4.5.7a. Frente de cloruros revelado con AgNO_3 y expuestas a la luz ambiente del laboratorio.

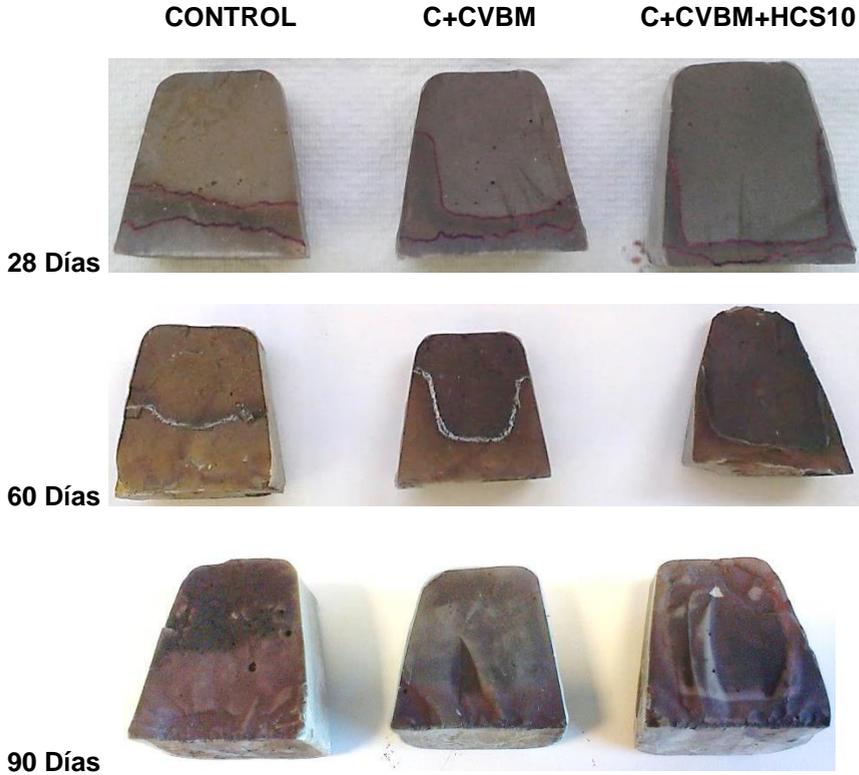
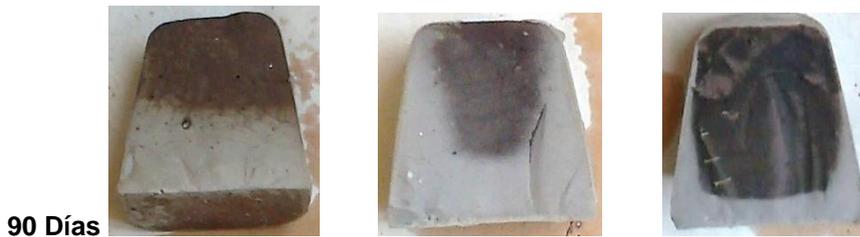


Figura 4.5.7b. Frente de cloruros a 90 días revelado con AgNO_3 y protegidas de la luz ambiental del laboratorio.

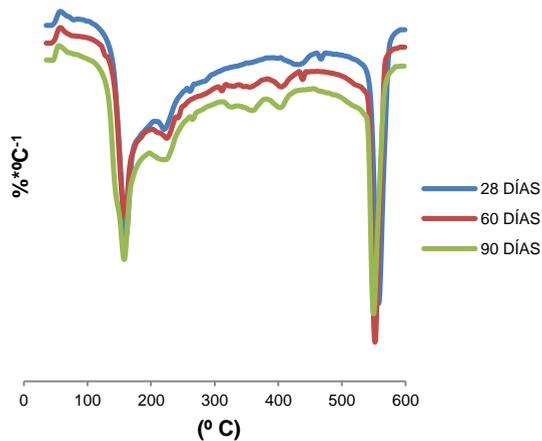


4.5.3.- Análisis mediante termogravimetría de pastas con cloruros.

Mediante el análisis termogravimétrico se pretende identificar las formaciones de Sal de Friedel en las diferentes mezclas de estudio tras el ataque de una solución de NaCl 1M.

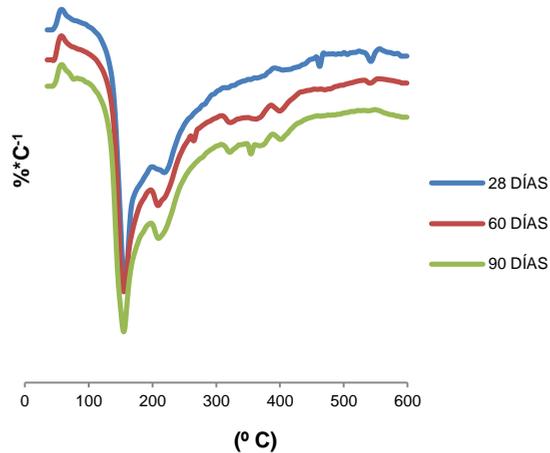
En la figura 4.5.8 se puede apreciar las curvas DTG de las pastas CONTROL. Se identifica que a medida que aumenta el tiempo de exposición, aumenta el área relacionada con el pico atribuido a los aluminatos cálcicos hidratados (200 °C – 220 °C) y un leve pico sobre los 350 °C relacionado con la formación de Sal de Friedel.

Figura 4.5.8. Curvas DTG pasta de cemento sumergida en NaCl 1M durante 28, 60 y 90 días.



Además, para la curva DTG correspondiente a 90 días de inmersión podemos identificar una pequeña reducción del pico de portlandita (11% cal presente), respecto a edades anteriores (11,63% a 28 días), debido al consumo de dicha portlandita en la formación de la sal de Friedel.

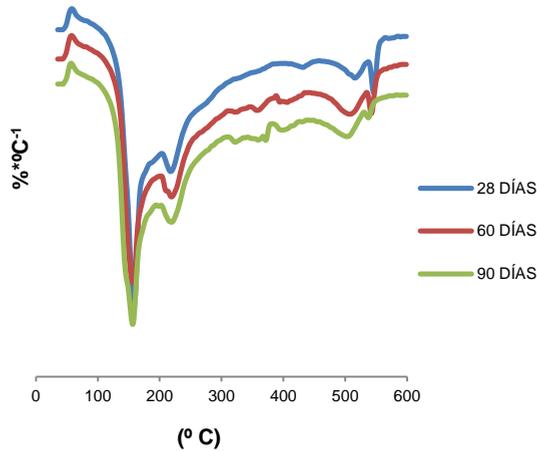
Figura 4.5.9. Curvas DTG pasta de cemento y ceniza volante molida sumergida en NaCl 1M durante 28, 60 y 90 días.



En la gráfica 4.5.9 se observan las curvas análogas para el sistema C+CVBM. En este caso, a los 28 días la pasta no contiene prácticamente portlandita, y no se detecta todavía sal de Friedel. A los 90 días aparecen signos de la presencia de sal de Friedel en pequeñas cantidades, lo que puede estar de acuerdo con la menor formación de compuestos que fijan cloruros. De este modo, en este sistema los cloruros presentes están como cloruros libres.

Finalmente, en la figura 4.5.10 se muestran las curvas DTG para la mezcla en la que se adiciona un pequeño porcentaje de hidróxido cálcico sonicado. En este caso, el área relacionada con el pico de aluminatos aumenta claramente y puesto que dispone de mayor reserva alcalina, el pico de portlandita disminuye en el tiempo de exposición, favoreciendo la formación de Sal de Friedel.

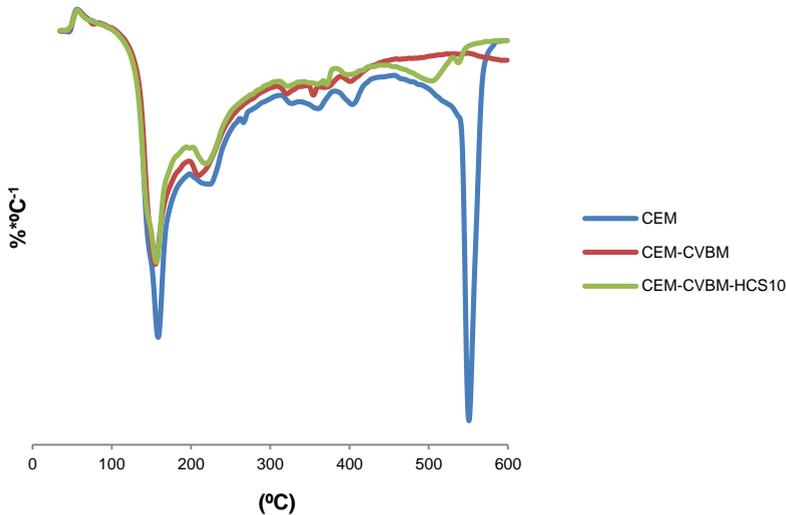
Figura 4.5.10. Curvas DTG pasta de cemento, ceniza volante molida e hidróxido cálcico sumergida en NaCl 1M durante 28, 60 y 90 días.



Los datos obtenidos tienen mucha relación con los hallados en las volumetrías de cloruros.

Como se ha comentado anteriormente, las probetas fueron curadas 90 días antes de ser sumergidas en una disolución de NaCl 1M. A los 28 días de estar sumergidas en disolución de cloruros no se observa la presencia de Sal de Friedel, no es hasta los 60 días de estar sumergido en la disolución de cloruro sódico cuando comienza a observarse la aparición del hombro en el pico de la deshidroxilación de la portlandita (525 °C) y la presencia de la aparición del pico correspondiente a la Sal de Friedel, aproximadamente a los 350 °C, siendo muy leve en todas las mezclas.

Figura 4.5.11. Curvas DTG para pastas CONTROL, C+CVBM y C+CVBM+HCS10 sumergidas en NaCl 1M durante 90 días (1 cm).



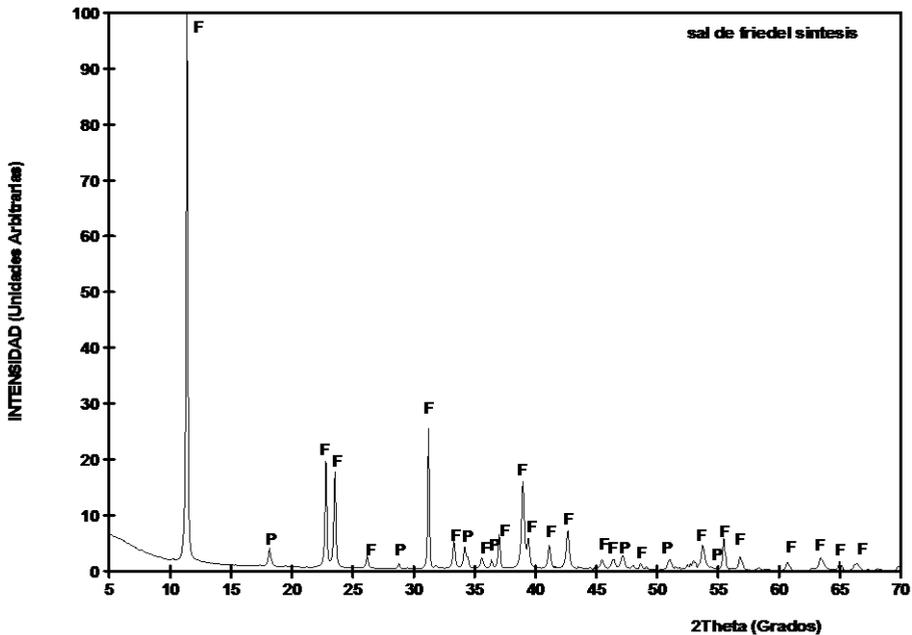
En la figura 4.5.11 se muestra a modo de comparación las curvas DTG correspondiente al primer centímetro extraído de las probetas de pasta sumergidas durante 90 días. Se puede concluir de forma cualitativa que la mayor presencia de aluminato tricálcico (C_3A) en la muestra de solo cemento (CONTROL) y con ayuda de la portlandita, se obtiene una mayor fijación de cloruros en forma de sal de Friedel.

Es difícil de diferenciar, pero también podemos ver una débil formación de sal de Friedel en la muestra de C+CVBM, débil, como se ha comentado en otras ocasiones debido a la falta de presencia de portlandita, necesaria para la fijación de cloruros.

4.5.4.- Análisis mediante difracción de rayos X de pastas con cloruros.

Se procedió a analizar las pastas por difracción de rayos X para tratar de corroborar la presencia de cloruros combinados en forma de Sal de Friedel.

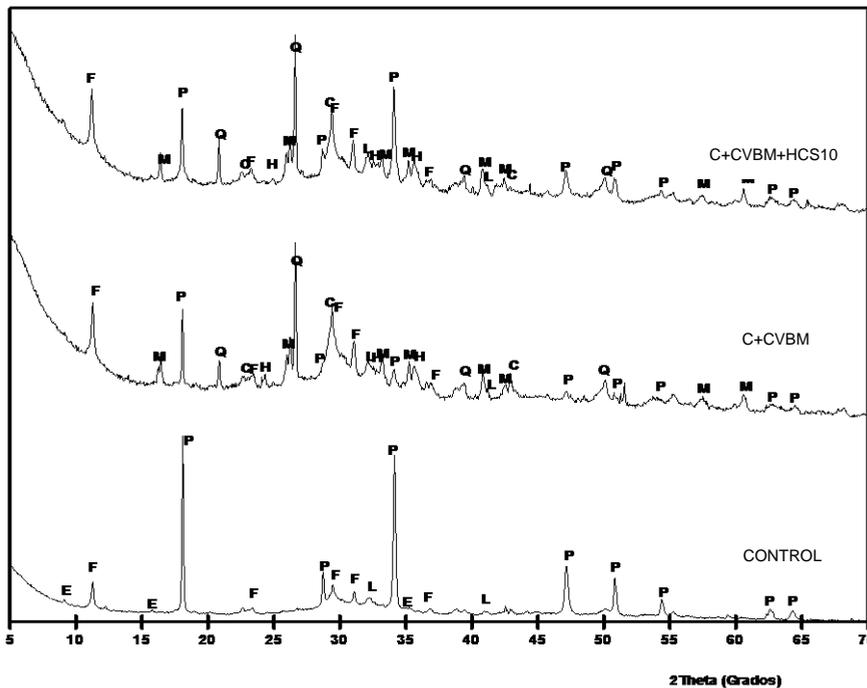
Figura 4.5.12. DRX de Sal de Friedel sintetizada.



Para facilitar la localización de los picos de intensidad relacionados con la Sal de Friedel, se optó por sintetizar ésta a partir de cloruro cálcico, óxido de aluminio e hidróxido cálcico en un reactor durante 6 horas a 65°C. Después se dejó enfriar y se filtró, para a continuación secarlo en estufa a 60°C. El material obtenido se analizó por difracción de rayos X y el patrón se muestra en la figura 4.5.12. Los picos identificados corresponden claramente a (F) Sal de Friedel y trazas de hidróxido cálcico (P).

Posteriormente, se analizaron las tres muestras objeto del presente apartado, muestra A (CONTROL), muestra B (C+CVBM) y muestra C (C+CVBM+HCS10). El patrón obtenido a partir de la Sal de Friedel sintetizada, nos ayuda a localizar claramente la formación de Sal de Friedel (F) (figura 4.5.13).

Figura 4.5.13. Difracción de rayos X de las muestras CONTROL, C+CVBM Y C+CVBM+HCS10 tras 90 días sumergidas en NaCl 1M.



Analizados los datos de la difracción de rayos X de las diferentes muestras, podemos decir que, el CONTROL de solo cemento presenta una mayor presencia de productos cristalinos: muestra como componente mayoritario la Portlandita (P), con trazas de formación de Sal de Friedel (F) y en menor grado Etringita (E) y Larnita (L). Las muestras C+CVBM y C+CVBM+HCS10 son algo más amorfas que la anterior, ya que se observa una desviación en la línea base en el intervalo 20-

35° de 2 θ . Estas dos muestras tienen un pico intenso de Cuarzo (Q) debido a la presencia de ceniza volante, pues este mineral forma parte mayoritariamente de esta puzolana. Analizando estas dos últimas muestras por separado, podemos concluir que la muestra C+CVBM contiene como materiales secundarios portlandita (P), Mullita (M) y hematites (H) estos dos últimos, componentes originarios de la ceniza volante. Por último, decir que la Sal de Friedel (F) se encuentra como componente minoritario. Si se compara con el DRX de la muestra de CONTROL podría pensarse que para C+CVBM se ha producido mayor cantidad de sal de Friedel: pero esto no es así ya que la presencia de grandes cantidades de portlandita bien cristalizada en la muestra CONTROL hacen que se minimicen las intensidades de otros picos.

La muestra C+CVBM+HCS10, contiene como componente mayoritario la formación de Portlandita (P), debido a la adición de hidróxido cálcico sonicado. Al igual que la muestra C+CVBM y como mineral típico de las cenizas volantes, contiene como componente secundarios Mullita (M) y Hematites (H). En este caso, el pico principal de la sal de Friedel aparece como elemento minoritario.

4.5.5.- Conclusiones parciales.

A partir de los datos obtenidos de las diferentes técnicas y analizados los resultados, podríamos concluir que:

- El uso de la cera es un procedimiento adecuado para el correcto recubrimiento de las probetas para el ensayo de cloruros.
- El análisis de los cloruros totales muestra que las pastas con adición de hidróxido cálcico sonicado presentan un contenido en cloruros totales muy inferior a las otras dos pastas analizadas, lo que indica el beneficio que aporta dicha adición frente al ataque por cloruros.
- La concentración de cloruros libres es mayor en pastas sin adición de hidróxido cálcico sonicado.
- Por diferencia entre el contenido de cloruros totales y libres podemos conocer aquellos que se encuentran combinados. La presencia de hidróxido cálcico sonicado favorece la fijación de cloruros.
- El frente de cloruros es menor en todas las edades ensayadas en la muestra con adición de hidróxido cálcico sonicado.
- Los ensayos de termogravimetría muestran la combinación química de cloruros en las diferentes matrices. La sal de Friedel se muestra a partir de 60 días de exposición.
- Mediante al análisis mineralógico por difracción de rayos X constatamos cualitativamente la presencia de Sal de Friedel en las diferentes pastas.

4.5.6.- Bibliografía.

- [1] AENOR, «UNE 83827:1994 EX Morteros. Métodos de ensayo. Morteros frescos y endurecidos. Determinación del contenido de cloruros solubles.», 1994.
- [2] M. Arandigoyen y J. I. Álvarez, «Proceso de carbonatación en pastas de cal con distinta relación agua/conglomerante», *Materiales de Construcción*, vol. 56, 2008.
- [3] V. Baroghel-Bouny, P. Belin, M. Maultzsch, y D. Henry, «AgNO₃ 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», *Materials and Structures*, vol. 40, pp. 759-781, 2007.

4.6.- Estudio de la durabilidad en morteros frente al ataque externo de sulfatos.

Tal y como se ha expresado en muchas ocasiones el hormigón es el material más utilizado en la actualidad para la construcción de estructuras en la ingeniería civil y la edificación. El estudio de su comportamiento frente al paso del tiempo, con su consiguiente ataque por agentes químicos, físicos y biológicos, comprometen su durabilidad, y por lo tanto, limitan el uso adecuado de dichas estructuras durante su periodo de vida útil [1][2].

Dentro de los estudios de durabilidad, uno de los casos habitualmente objeto de estudio es el comportamiento de las estructuras de hormigón frente al ataque de sulfatos.

Los materiales de base cemento Portland son susceptibles de ser atacados por sulfatos de diferente naturaleza, como por ejemplo Na_2SO_4 , MgSO_4 o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, en mayor o menor medida en función del contenido en aluminato tricálcico (C_3A) que el cemento portland tenga en su composición.

4.6.1.- Planteamiento experimental.

En este apartado se estudiará el ataque de sulfatos y cómo éstos afectan a morteros de cemento, cemento con sustitución por ceniza volante molida y otros dos morteros donde al sistema ceniza volante y cemento se le adiciona hidróxido cálcico en polvo (HC) o hidróxido cálcico sonicado (HCS). El uso de los dos tipos de cales se realiza para comprobar si existen diferencias claras entre estas dos maneras de adicionar el HC.

En el caso de ataque externo es importante tener en cuenta la relación a/c o a/b de los morteros, puesto que cuanto mayor sea esta relación, mayor porosidad tendrán dichos morteros y por tanto los iones sulfatos tendrán mayor capacidad de difusión a través de su matriz; además, los morteros serán más vulnerables a las tensiones internas que pueda causar la formación de etringita.

Figura 4.6.1. Probetas 28,5 x 2,56 x 2,56 cm³.



Para el estudio de la variación de la longitud de las probetas de mortero, se siguió la norma ASTM C1012-04 [3]. Estos ensayos consistieron en la medición de la variación de la longitud de probetas de mortero en el tiempo, inmersas en

diferentes soluciones: agua desionizada, Na_2SO_4 10%, MgSO_4 5% y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M. En el caso del sulfato sódico (Na_2SO_4) se dobló la concentración con respecto a la norma, para intentar acelerar el proceso de actuación.

Se fabricaron 3 probetas prismáticas de $28,5 \times 2,56 \times 2,56 \text{ cm}^3$ para cada una de las disoluciones de estudio, con una relación $a/b = 0,5$ para todas ellas; para las probetas que contienen cal, no se considera dicho aporte de cal como parte del binder. Una vez endurecidas, las probetas se desmoldaron y se curaron durante 90 días en una solución de agua saturada con cal y, posteriormente, se sumergieron en las distintas disoluciones agresivas y en agua, para realizar el seguimiento de la expansión de las probetas a lo largo del tiempo.

Determinación de la expansión mediante reloj comparador

Este procedimiento tradicional de evaluación de expansión/retracción de probetas de mortero fue empleado para medir el porcentaje de expansión de probetas frente al ataque externo de sulfatos.

Este procedimiento se realizó conforme a lo establecido en la norma ASTM C1012-04 [3].

El equipo de medición consta de un soporte de acero con dos apoyos sobre la misma vertical donde introducir la probeta de mortero de dichas dimensiones. El apoyo superior está comunicado a un reloj comparador digital que amplifica la medición de la probeta ya que las diferencias a observar en esta clase de ensayo son inferiores al milímetro (figura 4.6.2).

El cálculo de las expansiones fue realizado por el propuesto por la norma ASTM C1012-04 [3]:

$$\Delta L = \frac{L_x - L_i}{L_g} \cdot 100$$

Donde:

ΔL = Cambio de longitud a edad x en %

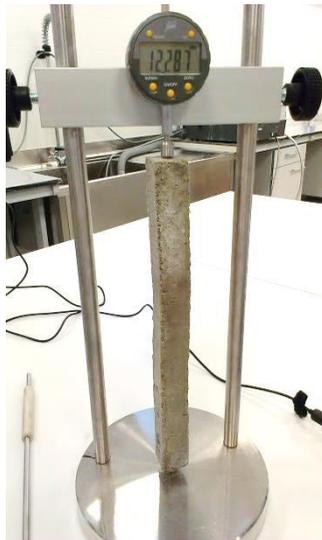
L_x = Lectura de la probeta con reloj comparador a edad x

L_i = Lectura inicial antes de la inmersión de la probeta con el reloj comparador (referencia)

L_g = Factor de referencia, donde se ha utilizado 285mm para su cálculo

Las expansiones obtenidas, como se pueden extraer de la ecuación, son de carácter acumulativo y expresadas en tanto por ciento. Los ensayos se llevaron a cabo desde 0 a los 265 días. Las disoluciones se renovaron cada 90 días, utilizando 730 ml de solución por muestra de 178 ml³, las medidas se tomaron a 0, 7, 14, 21, 111, 168 y 265 días comprobando el pH de la disolución.

Figura 4.6.2. Reloj comparador digital.

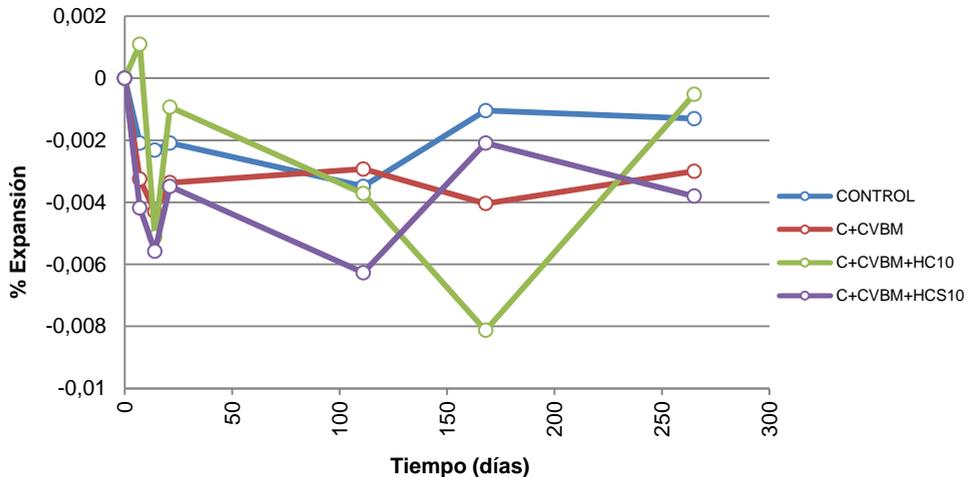


4.6.2.- Análisis del proceso de expansión.

Sumergidas en agua.

En la figura 4.6.3 podemos ver, como era de esperar, que no se han producido comportamientos notables. Todos los morteros se han comportado del mismo modo y las diferencias han oscilado entre el 0,001% y -0,008%. Esta variación mínima se encuentra dentro de los límites del error experimental.

Figura 4.6.3. Evolución de la expansión de morteros sumergidos en agua.



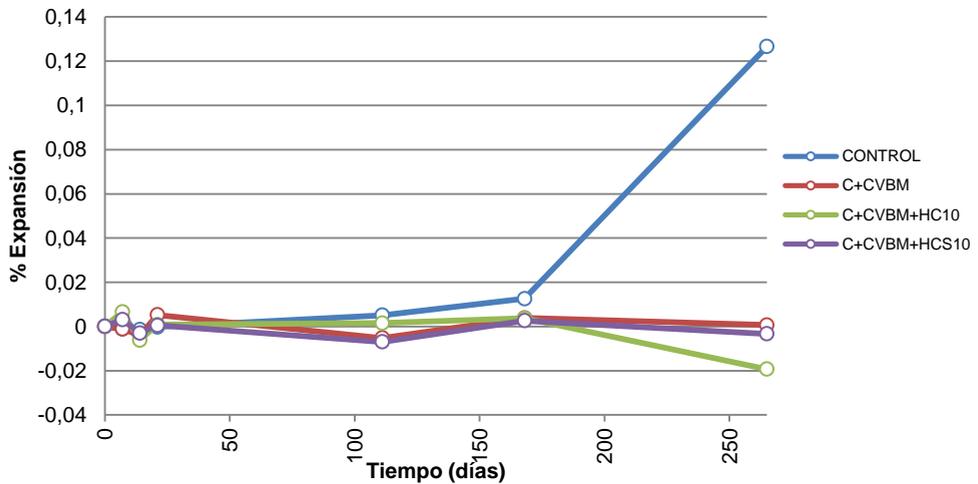
Sumergidas en solución de sulfato de sodio 10% (Na_2SO_4).

En la figura 4.6.4 observamos que tras 168 días y haber doblado la concentración de sulfato sódico al 10% respecto el 5% que indicaba la norma, no se han producido expansiones de gran importancia. Hasta este momento no se podría decir qué una matriz se comporta mejor que el resto ante este tipo de ataque externo y los morteros muestran un patrón similar entre ellos. Es a partir de esta edad que, la muestra CONTROL de solo cemento, inicia un gran proceso expansivo, alcanzando a los 265 días de ensayo una expansión próxima al 0,13%.

Esto es debido a la mayor presencia de aluminatos cálcicos hidratados, susceptibles de reaccionar con los iones sulfato procedentes del ataque externo. Lo que es evidente es que para las muestras con adición de cal, no se observan expansiones: a pesar de la existencia de hidróxido cálcico disponible y que el porcentaje de aluminio aportado por la ceniza volante es relevante, no existe ningún tipo de expansión. Parece que los productos de reacción formados a partir de la alúmina de la ceniza volante por la reacción puzolánica son menos susceptibles al ataque de los sulfatos que los formados en la hidratación del cemento. En este caso, para el largo intervalo de tiempo estudiado, no se observa ninguna incompatibilidad.

Los porcentajes de expansión varían entre el 0,13% para el caso del mortero CONTROL y el -0,02% de morteros con sustitución de cemento por ceniza volante y adición de hidróxido cálcico.

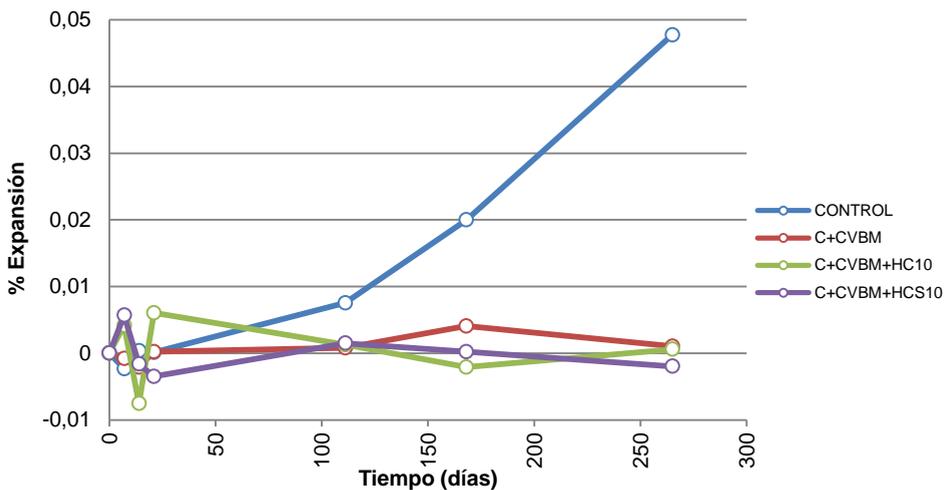
Figura 4.6.4. Evolución de la expansión de morteros sumergidos en Na_2SO_4 10%.



Sumergidas en solución de sulfato de magnesio 10% (MgSO₄).

En la figura 4.6.5 se muestran los datos de expansión referentes a la inmersión de los diferentes morteros en sulfato magnésico. Podemos ver que al igual que en el caso del sulfato de sodio las probetas con CVBM y con adición de cal siguen una evolución similar al proceso de expansión de las que se han sumergido en agua desionizada. Del mismo modo, los porcentajes de expansión han variado entre el 0,047% y el -0,007. Sin embargo el mortero CONTROL, sufre un proceso de expansión a partir de los 111 días de inmersión con un porcentaje del 0,007 hasta el 0,047% medido a los 265 días.

Figura 4.6.5. Evolución de la expansión de morteros sumergidos en MgSO₄.



Cabe destacar que en los recipientes donde se sumergían las probetas de expansión bajo la solución de sulfato de magnesio se encontró una suspensión blanquecina, debido a una fuerte lixiviación de portlandita, que reaccionaba con el sulfato de magnesio formando una especie de papel mojado de aspecto (ver figura 4.6.6).

Figura 4.6.6. Formación de producto de lixiviación/reacción en la solución.

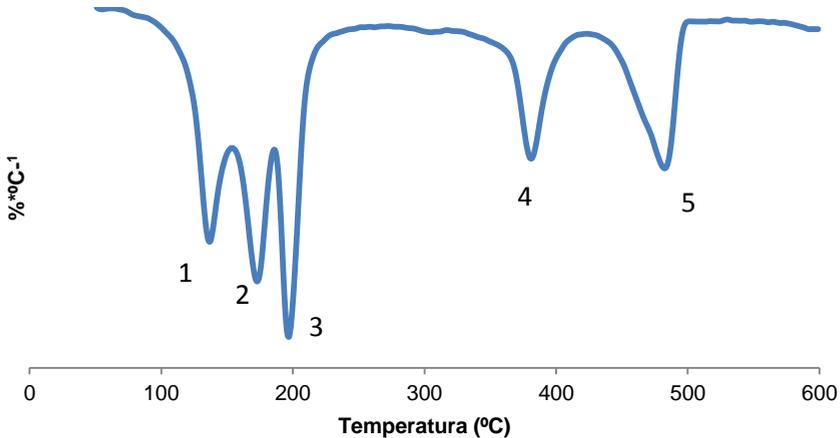


Esto no ocurría en el caso de C+CVBM, seguramente por disponer de la mitad cemento y, por tanto, menor porcentaje de portlandita, además, menor porque previamente ha reaccionado con la ceniza volante en el proceso de curado previo, disminuyendo su reserva alcalina.

Para analizar este comportamiento se filtró dicha solución y el precipitado se secó y se analizó por termogravimetría.

En el análisis termogravimétrico mostrado en la figura 4.6.7, se observan cinco picos claramente diferenciados.

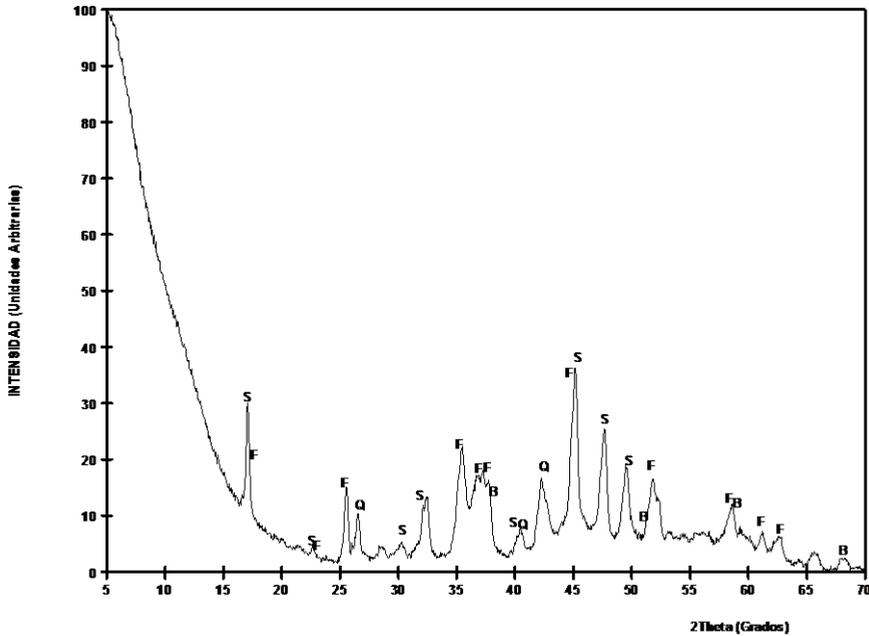
Figura 4.6.7. Curva DTG del sólido procedente de la suspensión formada en la solución de sulfato de magnesio en contacto con las probetas de mortero.



Para tratar de explicar este comportamiento se le realizó un DRX a dicha muestra (figura 4.6.8).

Como compuesto mayoritario se encuentra un hidroxido sulfato de magnesio hidratado (S), $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Probablemente, este compuesto es el responsable de la presencia de varios picos en la curva DTG (figura 4.6.7). Los picos a menor temperatura (1, 2 y 3) pueden asociarse a la deshidratación escalonada de este compuesto, mientras que los picos a mayores temperaturas (4 y 5) se asocian al agua de constitución del hidróxido. En un principio, podría atribuirse alguno de los picos a temperaturas bajas a la presencia de sulfato cálcico dihidrato, pero el DRX permite descartar esa hipótesis. También se detecta como compuesto secundario un silicato de magnesio, la forsterita (F, Mg_2SiO_4), procedente de la descomposición de los S-C-H, por intercambio de calcio por magnesio. Por último se han encontrado trazas de cuarzo (Q, SiO_2) atribuido al árido usado en la preparación de mortero y brucita (B, $\text{Mg}(\text{OH})_2$), formada por intercambio de calcio por magnesio sobre la portlandita.

Figura 4.6.8. Difracción de rayos X del sólido procedente de la suspensión formada en la solución de sulfato de magnesio en contacto con las probetas de mortero.



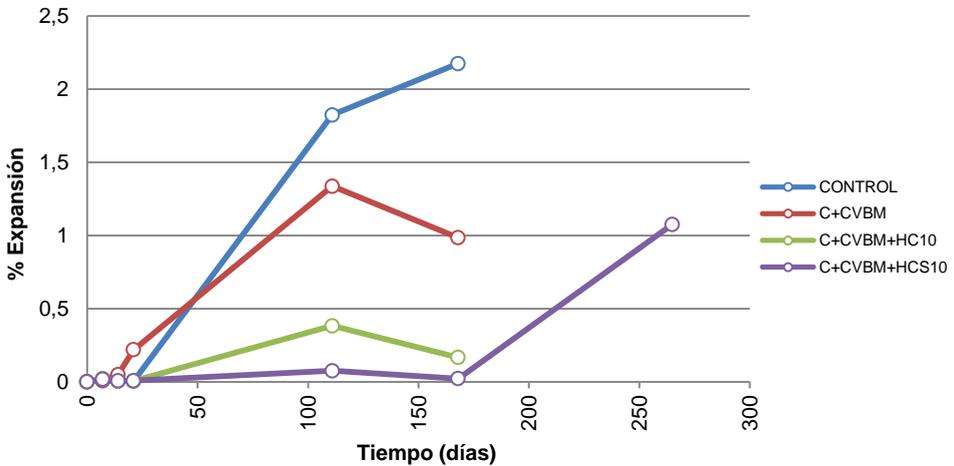
La formación del hidroxosulfato de magnesio hidratado se debe fundamentalmente a la lixiviación del hidróxido cálcico y a la formación en disolución de esa sal magnésica, de acuerdo con el proceso:



Sumergidas en solución de sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$.

La solución utilizada en este último caso, presenta dos tipos de ataque, el primero es un ataque ácido por el ion amonio y el segundo un ataque por sulfatos (precursor de compuestos expansivos).

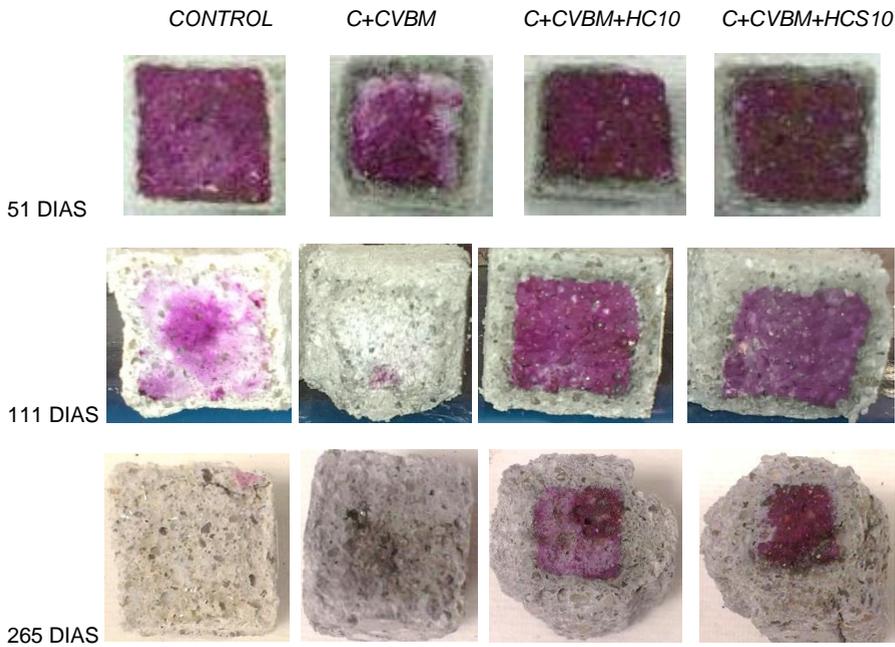
Figura 4.6.9. Evolución de la expansión en el tiempo $(NH_4)_2SO_4$.



Tal y como se puede apreciar en el gráfico anterior, figura 4.6.9, se comienzan a detectar expansiones superiores al 0,1% a partir de los 21 días para el caso de los morteros de C+CVBM. Podemos ver también que a partir de los 51 días los morteros CONTROL desarrollan una expansión prácticamente lineal prolongada hasta los 168 días, alcanzando un 2,17%. Cuando se le adiciona cal en polvo (HC10), estos morteros desarrollan una leve expansión por encima del 0,1%, a partir de los 60 días, alcanzando el 0,38% a los 111 días. Sin embargo, el uso de cal sonicada nos aporta una importante mejora respecto al resto de dosificaciones, pues su expansión a 111 días es de 0,07%, muy por debajo del resto, incluso a largo plazo.

A la edad de 265 días se produce una gran expansión generalizada de los morteros ensayados, pudiendo sólo llegar a registrar datos de la muestra que adiciona hidróxido cálcico sonicado (HCS10) del 1,07%, pues el resto de probetas eran imposible de introducir en el reloj comparador.

Figura 4.6.10. Comprobación del pH mediante el método colorimétrico de fenolftaleína.

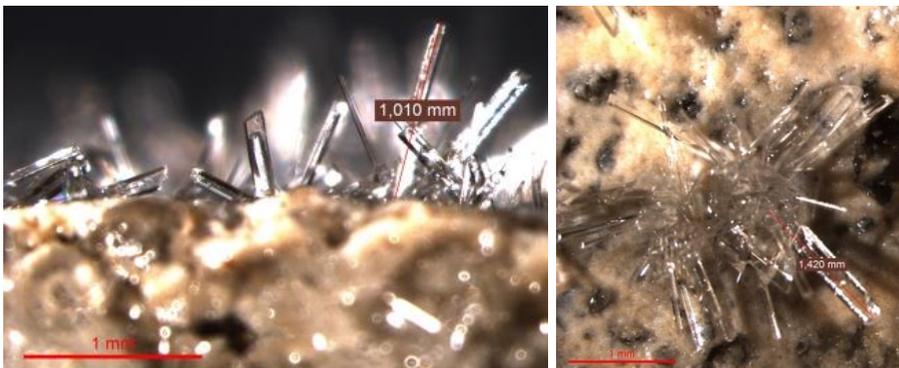


En la figura 4.6.10 podemos identificar mediante el revelado de fenolftaleína el grado de ataque de estas probetas por el efecto ácido de la solución de sulfato de amonio. Podemos observar que a los 51 días todas las muestras presentan un frente de pH más estrecho en todo el perímetro, sin embargo cuando el ensayo avanza y los sulfatos penetran en la matriz se producen tensiones internas de expansión por formación de cristales de yeso y/o etringita, que permite la entrada de la solución modificando el pH. Se observa que las probetas de solo cemento (CONTROL) y de sustitución de cemento por ceniza volante (C+CVBM) se ven seriamente alteradas a 111 días de ensayo, perdiendo gran parte de su reserva alcalina. A esta misma edad las muestras que adicionan hidróxido cálcico siguen conservando una importante reserva alcalina. Sin embargo, a la edad de 265 días de ensayo todas las probetas se encuentran muy dañadas externa e internamente

con la total neutralización de la matriz, para el caso de la muestra CONTROL y de C+CVBM. Las muestras que adicionan hidróxido cálcico mantienen una importante zona con un $\text{pH} > 9$. Todo esto nos lleva a corroborar que nos encontramos con una mezcla densa y compacta con un comportamiento muy estable en el tiempo.

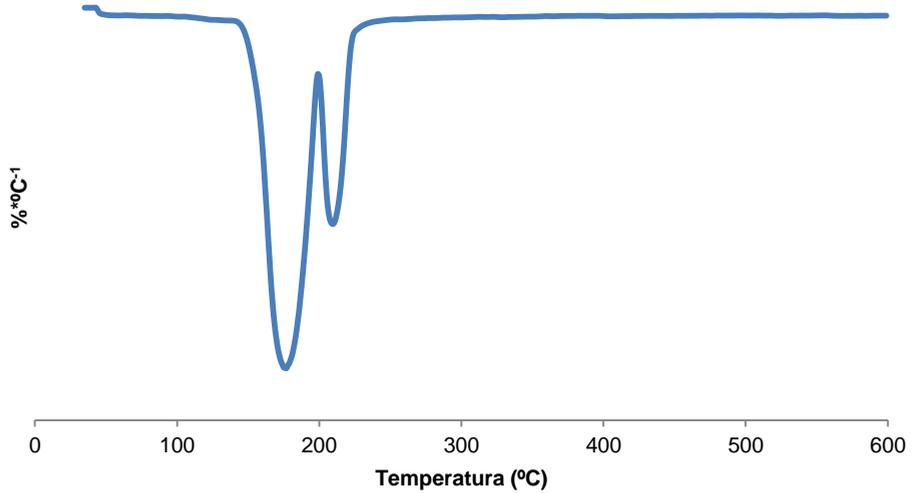
En trabajos anteriores del grupo [4] también se observó la formación de cristales producto de la reacción del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la disolución agresiva, tal y como se muestra en la figura 4.6.11. Estos cristales se forman superficialmente a primeras edades y a largo plazo se forman internamente, sobre todo en las matrices CONTROL y C+CVBM. Las probetas que adicionan cal, ya sea en polvo o sonicada, a pesar de formarse superficialmente, este tipo de cristales no ocurren en el interior de la probeta hasta haber superado los 168 días de ensayo. Esta información se correspondería con la figura 4.6.9 (% Expansión).

Figura 4.6.11. Formación de cristales observados en probetas sumergidas en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5M.

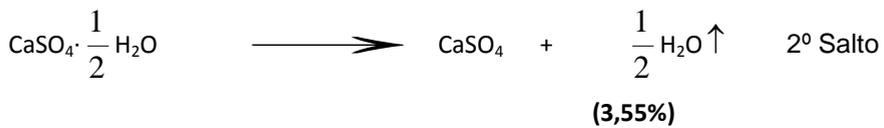
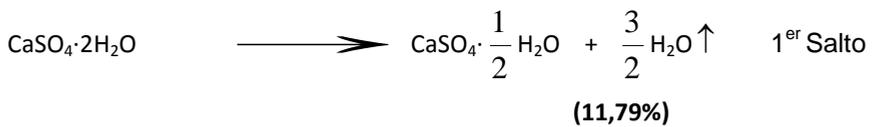


Se verificó también, la identidad de los mismos por termogravimetría. El termograma obtenido se presenta en la figura 4.6.12. Los resultados del registro termogravimétrico, muestran dos pérdidas de peso producidas entre 160 °C y 200 °C; asociados a dos picos en la curva DTG ambos saltos son atribuidos a la pérdida de H_2O en la deshidratación del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en dos etapas [5].

Figura 4.6.12. Curva DTG de cristales observados en la superficie de una probeta de solo cemento.



La pérdida de peso total, corresponde a la cantidad de agua que se elimina en la deshidratación del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tal como podemos observar, la relación 3:1 entre los dos saltos corrobora que la muestra que analizamos era $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



4.6.3.- Conclusiones parciales.

De los resultados obtenidos podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Como era de esperar, las probetas de diferentes morteros sumergidas en agua desionizada, se han comportado de forma similar a todas las edades.
- A tiempos largos de inmersión en una disolución agresiva como el sulfato de sodio (Na_2SO_4) se observa una mayor expansión de las muestra CONTROL, siendo más estables el resto de dosificaciones, con expansiones por debajo del 0,01%.
- Para el caso de la disolución de sulfato de magnesio (MgSO_4) la probeta CONTROL es la que presenta mayor expansión, ya desde los 100 días de inmersión aproximadamente, mientras que el resto de muestras no presenta este comportamiento de expansión en todo el tiempo de ensayo. El comportamiento de la probeta de cemento podría ser debido a la mayor presencia de aluminatos cálcicos hidratados, susceptibles de combinarse con los sulfatos de la disolución que producirían expansiones.
- Cuando la solución utilizada es de sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), se dan condiciones de mayor agresividad, tanto por sulfatos como por la acidez del catión amonio. En esta situación se obtiene una expansión temprana (21 días) superior al 0,1% para el caso de la probeta con ceniza volante (C+CVBM). Esto mismo ocurre con el mortero CONTROL de solo cemento, pero a partir de los 51 días, evolucionando hasta el final del ensayo.
- En términos generales la adición de cal mejora los resultados de expansión de morteros con sustitución de cemento por ceniza volante molida. El tratamiento de sonicado sobre la cal, permite que los morteros que la adicionan no desarrollen una expansión superior al

0,1% a todas las edades, excepto para el sulfato de amonio que comienza a expandir a partir de los 168 días de ensayo.

- Mediante el revelado con fenolftaleína observamos el daño importante de las matrices del CONTROL y C+CVBM; el efecto de expansión ha permitido la entrada del sulfato de amonio a su interior agotando su reserva alcalina. Sin embargo, aquellas que adicionan cal que ha reaccionado con la ceniza volante, cerrando su red porosa, evitan la formación de cristales de yeso expansivos en la matriz y el ataque ácido en su interior.

4.6.4.- Bibliografía.

- [1] Fernandez Canovas, Manuel, *Hormigón*, - ed. 8ª Colegio de Ingenieros de Caminos. 2007.
- [2] P.-C. Aïtcin, *Binders for Durable and Sustainable Concrete*. Psychology Press, 2007.
- [3] C01 Committee, «Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution», ASTM International, 2004.
- [4] Isabel Girbés Clari, «Evaluación del uso de subproductos industriales de carácter puzolánico en conglomerantes de cemento Pórtland. Influencia de su utilización sobre la durabilidad de los materiales.», Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València. 2004.
- [5] M.V. Borrachero, J. Payá, M. Bonilla y J. Monzó, «The use of thermogravimetric analysis technique for the characteritaton of construction materials. The gypsum case.», *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 91, pp. 503-509, 2008.

4.7.- Influencia de la adición de hidróxido cálcico en el principio y final de fraguado.

El tiempo de fraguado de los cementos es una de las características físicas y mecánicas de cumplimiento obligatorio de los mismos en la instrucción española RC-08 [1] y normas UNE 196.

El fraguado está relacionado con la pérdida de plasticidad que sufre la pasta de cemento con la hidratación en estado fresco. La velocidad de fraguado viene limitada por las normas, estableciendo un periodo de tiempo, a partir del amasado, dentro del cual debe producirse el principio y fin del fraguado. Este proceso es evaluado por medio del ensayo de la aguja de Vicat, norma UNE-EN 196-3 [2], que mide el inicio y fin del fraguado a partir de la medida de las penetraciones de una aguja cada cierto tiempo .

El límite inferior que marcan las normas para el comienzo del fraguado es corto y puede resultar insuficiente para muchas obras de hormigón, en las que las distancias de transporte sean grandes. Debe comprobarse, en tales casos, que el principio de fraguado del cemento se aleja del mínimo admitido, especialmente si la temperatura ambiente supera a la normalizada del ensayo [1]

4.7.1.- *Planteamiento experimental.*

Siguiendo las instrucciones de la norma UNE-EN 196-3 [2] y para conocer cómo influye la adición de hidróxido cálcico en el fraguado de pastas de cemento, se plantea trabajar sobre las diferentes pastas mostradas en la tabla 4.7.1.

Tabla 4.7.1. Relación de pastas (g).

	CEM	CVBM	HC	TOTAL
CONTROL	500			500
C+CVBM	250	250		500
C+CVBM+HC10	250	250	50	550
C+CVBM+HC20	250	250	100	600
C+CVBM+HCS10	250	250	50	550
C+CVBM+HCS20	250	250	100	600

A continuación se medirá el agua de consistencia normal, los tiempos de inicio y final de fraguado y la estabilidad de volumen.

4.7.2.- *Consistencia normal.*

La pasta de cemento de consistencia normal presenta una resistencia específica a la penetración de una sonda normalizada. El agua necesaria para la preparación de dicha pasta se determina por medio de sucesivos ensayos de penetración en pastas con diferentes contenidos de agua [2].

Se realiza el ensayo según establece el procedimiento de la norma.

En la tabla 4.7.2 se muestran los contenidos de agua necesaria obtenidos para conformar una pasta de consistencia normal, y las relaciones agua/sólido, donde el sólido, se tiene en cuenta la adición de hidróxido cálcico.

Tabla 4.7.2. Contenido de agua en consistencia normal y relación agua/sólido.

	Agua (g)	a/s
CONTROL	141	0,28
C+CVBM	136	0,27
C+CVBM+HC10	170	0,31
C+CVBM+HC20	197	0,33
C+CVBM+HCS10	177	0,32
C+CVBM+HCS20	203	0,34

Podemos ver que mediante la sustitución del 50% de cemento por ceniza volante molida se requiere de un contenido de agua levemente inferior a la pasta de solo cemento, debido a la forma esférica de una parte importante de la ceniza, que a pesar de estar molida, favorece la trabajabilidad. Tal y como hemos visto en apartados anteriores, en la fabricación de morteros, el uso del hidróxido cálcico provoca un mayor consumo de agua. Para hallar la consistencia normal de pastas en las que se le adiciona cal en polvo (HC), es necesaria una mayor cantidad de agua, aumentando dicha cantidad cuanto mayor es la proporción de cal adicionada. El uso de cal tratada mediante Sonicador (HCS) hace aumentar ligeramente el contenido de agua respecto a la que presenta la cal en polvo (HC), seguramente porque este tratamiento dispersa las partículas de cal y aumenta su superficie en contacto con el agua.

4.7.3.- Principio y final del fraguado.

Conocido el contenido de agua de consistencia normal para cada una de las pastas, se realizaron pastas siguiendo el método de ensayo de la norma UNE-EN 196-3 [2]. Para hallar el inicio de fraguado se utilizó una Aguja de Vicat automática, modelo Vicatronic (figura 4.7.1).

Figura 4.7.1. Aparato de Vicat (automático).



Para el ensayo de final de fraguado se utilizó la aguja de Vicat manual (ver figura 4.7.2) y sólo se determina que se ha llegado al final de fraguado cuando la aguja solamente marca el punto central.

Figura 4.7.2. Aguja Vicat para final de fraguado.



En la tabla 4.7.3 se muestran los resultados del ensayo de inicio y fin de fraguado y podemos observar que todas las mezclas superan el tiempo mínimo de inicio

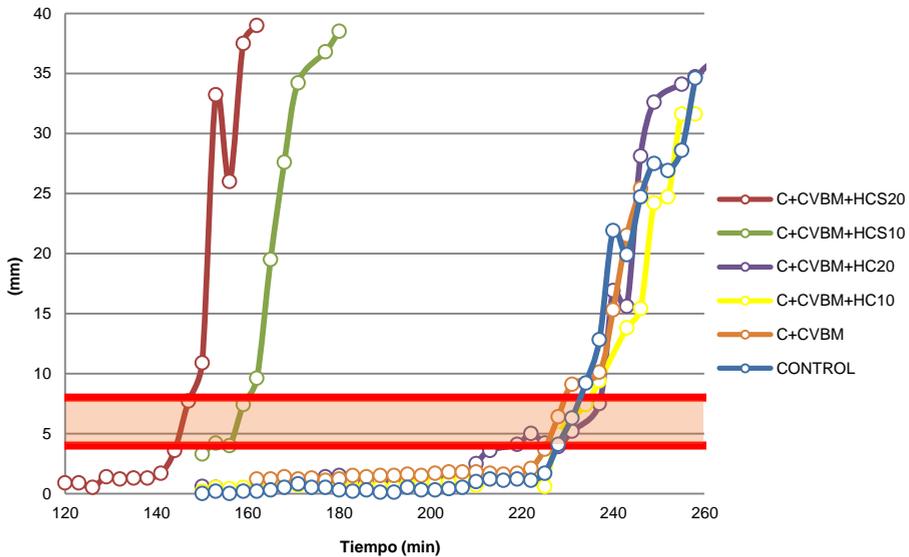
marcado por la Instrucción RC-08, que se establece en 40 o 60 minutos en función de la característica del cemento.

Tabla 4.7.3. Tiempo de inicio y fin de fraguado.

	INICIO F. (min)	FIN F. (min)	DIF. (min)
CONTROL	231	262	31
C+CVBM	228	266	38
C+CVBM+HC10	228	280	52
C+CVBM+HC20	231	335	104
C+CVBM+HCS10	159	201	42
C+CVBM+HCS20	147	198	51

Podemos destacar que los tiempos de inicio de fraguado son muy similares en las cuatro primeras pastas analizadas, pero se diferencian en el tiempo final de fraguado. Las pastas de cemento y C+CVBM mantienen tiempos muy similares de inicio y fin de fraguado, sin embargo, cuando se le adiciona 10% y 20% de HC a la pasta que contiene la ceniza volante, se consigue retrasar su final de fraguado, más cuanto mayor es la proporción de adición de HC, llegando a 335 minutos en el caso de la pasta que adiciona un 20% de cal en polvo. Por el contrario, con el uso de cal sonicada (HCS) obtenemos una aceleración del proceso de fraguado, adelantándose tanto su inicio como el final, tal y como se observa en la figura 4.7.3, donde se representan los tiempos de inicio de fraguado en el intervalo marcado por las dos franjas rojas. Esto puede ser debido a un fenómeno de nucleación que favorece la conexión de los hidratos en las primeras horas, al tener disponible desde los primeros momentos hidróxido cálcico con una superficie específica mayor.

Figura 4.7.3. Representación gráfica del ensayo de inicio fraguado.



4.7.4.- Estabilidad de volumen.

Los ensayos de estabilidad de volumen tienen por objeto mostrar, a corto plazo, el riesgo de expansión tardía que puede tener un cemento fraguado debida a la hidratación del óxido de calcio y/o del óxido de magnesio libres.

Para el análisis de estabilidad de volumen sobre las pastas estudiadas en el presente capítulo, se realizó el ensayo de las agujas de Le Chatelier [2] (figura 4.7.4), el cual consiste en un pequeño molde cilíndrico abierto por una generatriz y terminado por unas agujas para ampliar la expansión. Una vez relleno el molde con la pasta de cemento, se mantiene durante 24 horas en cámara húmeda; en ese momento se mide la separación entre las puntas de la aguja, como valor inicial (A). Posteriormente se mide el aumento de la distancia de las dos puntas de las agujas después de sumergir el molde en agua en ebullición, durante 3 horas (distancia B); finalmente se repite la medición con el sistema a temperatura ambiente (distancia C).

Según la instrucción RC-08 [1], la expansión de cualquier tipo de cemento no debe ser superior a 10 mm.

Figura 4.7.4. Agujas de Le Chatelier.



A partir de la pasta realizada para el estudio de inicio y fin de fraguado, una pequeña parte se destinaba a rellenar el cilindro de las agujas de Le Chatelier y se sumergía en agua directamente (ver figura 4.7.5 a). Los valores obtenidos para las distintas pastas se muestran reflejados en la tabla 4.7.4.

Figura 4.7.5. Agujas de Le Chatelier sumergidas en agua.

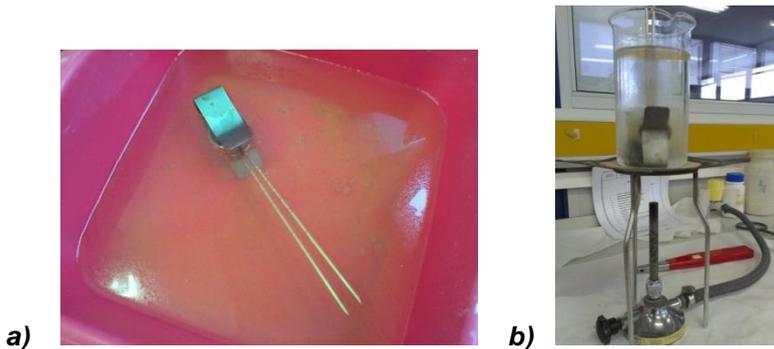


Tabla 4.7.4. Estabilidad de volumen (mm).

	A	B	C	C-A
CONTROL	14,00	15,23	15,47	1,47
C+CVBM	10,25	10,27	10,38	0,13
C+CVBM+HC10	5,85	7,83	8,15	2,30
C+CVBM+HC20	5,67	6,63	6,47	0,80
C+CVBM+HCS10	6,66	8,62	8,65	1,99
C+CVBM+HCS20	4,48	4,87	5,76	1,28

A = Distancia entre agujas tras 24h sumergidas en agua.

B = Distancia entre agujas tras el proceso de ebullición.

C = Distancia entre agujas tras haberse enfriado.

A partir de los valores mostrados en la tabla 4.7.4 podemos concluir que cumplen con la especificación de no superar los 10 mm. Todas las pastas sufren una expansión similar, excepto una, la muestra que no adiciona cal, lo cual puede ser debido a una menor presencia de óxido de calcio.

4.7.5.- Conclusiones parciales.

De los resultados obtenidos podemos concluir que:

- Para la obtención de una pasta de consistencia normal en pastas con adición de cal, se necesita mayor cantidad de agua, ésta aumenta a medida que lo hace el porcentaje de adición y en mayor medida para la cal sonicada frente a la cal en polvo. El inicio de fraguado es similar en todas las muestras, excepto cuando se adiciona cal sonicada, para la que se adelanta drásticamente el proceso.
- La adición de un alto porcentaje de cal en polvo produce un retraso importante en el final de fraguado, como era de esperar. Esto último no ocurre cuando se añade cal sonicada, adelantándose también el final de fraguado.
- Respecto a la estabilidad de volumen, podemos decir que todas las pastas cumplen con la especificación de no superar los 10 mm de expansión.

4.7.6.- *Bibliografía.*

- [1] Ministerio de Fomento, Instrucción RC-08. 2008.
- [2] AENOR, «UNE-EN 196-3:2005 “Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.”», 2005.

4.8.- Estudio de hormigón de alta resistencia con sustitución de cemento por alto volumen de ceniza volante molida y adición de hidróxido cálcico.

Se denomina hormigón de alta resistencia (HAR) a aquel cuya resistencia característica a compresión en probeta cilíndrica de 15 por 30 cm sea superior a los 50 MPa y hasta los 100 MPa [1].

En España, la utilización de este tipo de hormigones es todavía escasa, pero está aumentando progresivamente debido a la gran aplicabilidad que tiene este tipo de hormigón, por ejemplo en la fabricación de los pilares de edificios de gran altura. En los países con tradición en este tipo de construcciones, mientras hace unas décadas los pilares se hacían en su mayor parte de acero laminado, en la actualidad, la mayoría se construyen con HAR.

La composición de un HAR es similar a la de un hormigón convencional, sin embargo, según la EHE-08 [1] [2] se deben de tener en cuenta diversos factores:

- Se debe aumentar la dosificación de cemento entre 400 y 500 Kg/m³.
- Utilizar cementos tipo I, de clase resistente 42,5 o superior
- Usar humo de sílice como adición o sustitución de cemento portland.
- La relación agua/cemento no debe ser mayor a 0,40.
- Estas condiciones incluyen la adición de aditivos superplastificantes.
- Respecto al árido a emplear, es fundamental para la resistencia final, además del tamaño máximo y la granulometría, su composición mineralógica y la forma de los granos. Para conseguir las mejores resistencias, una buena adherencia pasta-árido y un hormigón dócil, se necesita un tamaño máximo de árido entre 12 y 16 mm.

Por todo lo comentado anteriormente, se desprende que los hormigones de alta resistencia son a la vez hormigones de elevada durabilidad. Son hormigones con mucho cemento que protege la armadura de la corrosión, compactos por la granulometría, la baja relación agua/cemento y el humo de sílice, y por tanto todo esto último los hace resistentes al ataque de agentes agresivos.

4.8.1.- Planteamiento experimental.

Fuera de los límites establecidos por la EHE y ya comentados en la introducción al presente capítulo, tras conocer los buenos resultados obtenidos por la matriz ternaria cemento-ceniza volante-cal se plantea realizar hormigones de alta resistencia (HAR) con sustitución de cemento portland de tipo CEM I 52,5 (CONTROL) por un 50% de ceniza volante molida (CVBM), y adición de hidróxido cálcico sonicado (HCS).

En la tabla 4.8.1 se presentan los datos de las diferentes dosificaciones empleadas en la fabricación de los distintos hormigones.

Las cantidades están expresadas en kilos por metro cúbico. Los áridos utilizados sólo la arena rodada tenía un grado de humedad a tener en cuenta, este era del 3%. Este dato se tendrá en cuenta a la hora de calcular el valor de agua total presente en la mezcla además de la parte de agua asociada a la formación del superplastificante añadido.

Tabla 4.8.1. Dosificación de los hormigones (Kg/m³).

Dosificación	CONTROL	C+CVBM	C+CVBM+ HCS10	C+CVBM+ HCS20
Arena rodada 0/4	1111	1111	1111	1111
Grava 4/7	370	370	370	370
Grava 7/12	370	370	370	370
CEM I 52,5	450	225	225	225
CVBM	-	225	225	225
HCS10	-	-	45	-
HCS20	-	-	-	90
Agua	180	180	180	180
Viscocrete 5720	2,04	2,04	3,15	6,11
agua/binder	0,40	0,40	0,40	0,40
Agua total	215	215	216	218
agua total/binder	0,48	0,48	0,48	0,49

No se pretendió realizar un estudio exhaustivo con la dosificación del árido, únicamente lo que se pretendía era obtener un buen manejo y docilidad del material que nos permitiera colocarlo bien en el molde, por lo que el tamaño máximo elegido fue de 12 mm.

Si representamos la dosificación en Kg/m³, tenemos 450 Kg/m³ de cemento en la mezcla del hormigón control, mientras que cuando se sustituye cemento portland por ceniza volante molida se utilizan 225 Kg/m³ y las que adicionan hidróxido cálcico lo hacen con un 10% y 20% respecto del total del binder (C+CVBM).

Siguiendo las indicaciones de la EHE-08 [1], consideramos una relación $a/b=0,40$ teniendo en cuenta, como en todos los casos estudiados hasta el momento, que la adición de cal no se contabiliza en el binder.

También, y para mejorar la trabajabilidad de los hormigones, se utilizó superplastificante Viscocrete 5720 de Sika, obteniendo valores de cono de Abrams de $15\text{ cm} \pm 2\text{ cm}$ (ver figura 4.8.1).

Dentro del agua total se tiene en cuenta, el agua añadida de amasado más el agua en forma de humedad atrapada en los áridos (3%) y la parte de agua que contiene el producto superplastificante (82%).

Figura 4.8.1. Ensayo de cono de Abrams.



Dentro del programa experimental se enmoldaron probetas cúbicas de $100 \times 100 \times 100\text{ mm}^3$ de lado, curadas en cámara húmeda al 95% y $20\text{ }^\circ\text{C}$ durante 28, 90, 180 y 300 días. Se obtuvieron 3 datos de resistencia a compresión por edad y dosificación; también se utilizaron probetas de este tipo para realizar el ensayo de absorción de agua por capilaridad [3][4] a partir de la edad de 90 días. Adicionalmente, se enmoldaron probetas cilíndricas de $150 \times 300\text{ mm}^3$ curadas en

las mismas condiciones para ensayarlas a 90 y 300 días y obtener datos de compresión y módulo elástico; además, sobre ese tipo de probetas se realizó el ensayo de permeabilidad al agua [4]. Por último, se enmoldaron probetas cilíndricas de $100 \times 200 \text{ mm}^3$, una por cada dosificación, las cuales se cortaron en discos de 50 mm de espesor, dedicando 2 discos para el ensayo de migración de cloruros en estado no estacionario [6] y otro para el ensayo de carbonatación acelerada, todo tras 90 días de curado.

4.8.2.- Estudio de propiedades mecánicas.

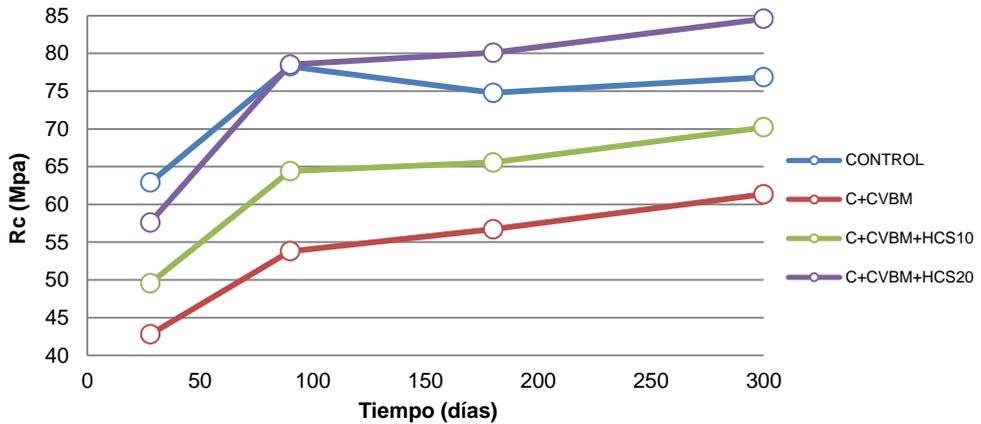
En este apartado se presentan datos de resistencia a compresión de probetas cúbicas y cilíndricas, además de resultados de módulo elástico.

En la figura 4.8.2 se muestran los datos de resistencia a compresión de probetas cúbicas de $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ de lado a 28, 90, 180 y 300 días de curado.

Desde las primeras edades podemos observar en la figura 4.8.4 cómo las probetas que adicionan hidróxido cálcico sonicado desarrollan mejores resistencias que las probetas con un 50% de sustitución de cemento por ceniza volante. Además la dosificación que adiciona un 20% de hidróxido cálcico sonicado desarrolla de 28 a 90 días una pendiente de evolución resistente superior incluso al control de solo cemento. La adición de este 20% de hidróxido cálcico en estado sonicado favorece en gran medida el desarrollo de la reacción puzolánica consiguiendo datos de resistencia superiores al control a partir de 180 días de curado. Según la definición de hormigón de alta resistencia, tanto para el hormigón control como para aquellos que adicionan hidróxido cálcico sonicado superan el valor de 50 MPa a los 28 días de curado y, por lo tanto, podrían considerarse como tal. A partir de los 90 días, las probetas control han alcanzado su mayor resistencia, manteniéndose sobre los 75 MPa a edades más largas. En los casos que sustituyen un 50% de cemento por ceniza volante molida, las resistencias son inferiores a los hormigones control pero la matriz continúa

evolucionando a largas edades de curado como consecuencia de la reacción puzolánica. La reacción puzolánica entre la cal y la ceniza volante hace que las muestras que contienen el aporte extra de cal tengan una mayor evolución en dicha reacción, y continúan evolucionando entre los 180 y 300 días de curado.

Figura 4.8.2. Datos de resistencia a compresión a 28, 90, 180 y 300 días sobre probetas cúbicas de hormigón.



En la tabla 4.8.2 se muestran las mejoras resistentes en tanto por uno de las muestras que adicionan hidróxido cálcico sonicado respecto de los hormigones C+CVBM.

Tabla 4.8.2. Resistencia relativa en tanto por 1 de probetas cúbicas.

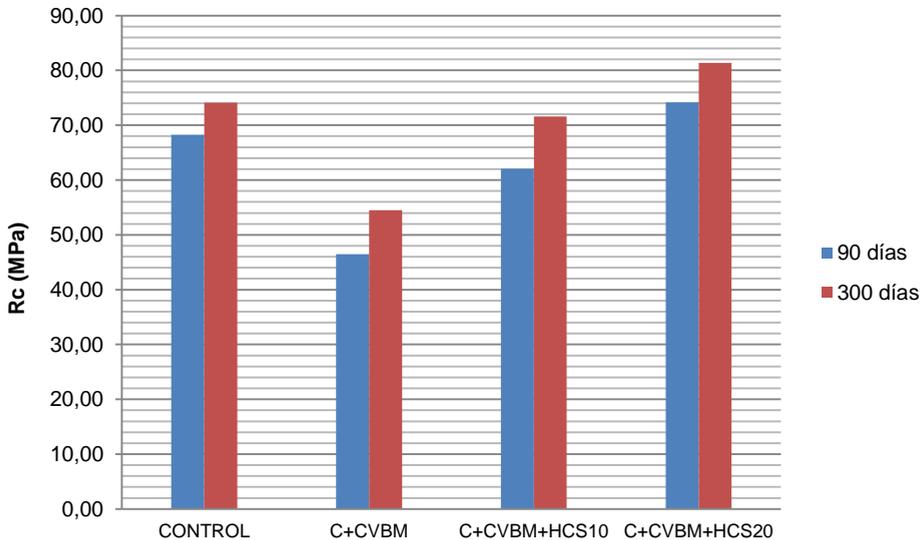
	28d	90d	180d	300d
C+CVBM+HCS10	1,16	1,20	1,16	1,14
C+CVBM+HCS20	1,35	1,46	1,41	1,38

Se observa que la tendencia es similar a todas las edades de curado, diferenciándose en que a mayor porcentaje de adición de hidróxido cálcico

sonicados mejores son los resultados de resistencia obtenidos. A largo plazo se consiguen mejoras resistentes del 15% y el 40% aproximadamente para las muestras que adicionan el 10% y el 20% de HCS, respectivamente.

A continuación, en la figura 4.8.5 se grafican los valores de resistencia a compresión ensayadas sobre probetas cilíndricas a 90 y 300 días de curado.

Figura 4.8.3. Datos de resistencia a compresión a 90 y 300 días sobre probetas cilíndricas.



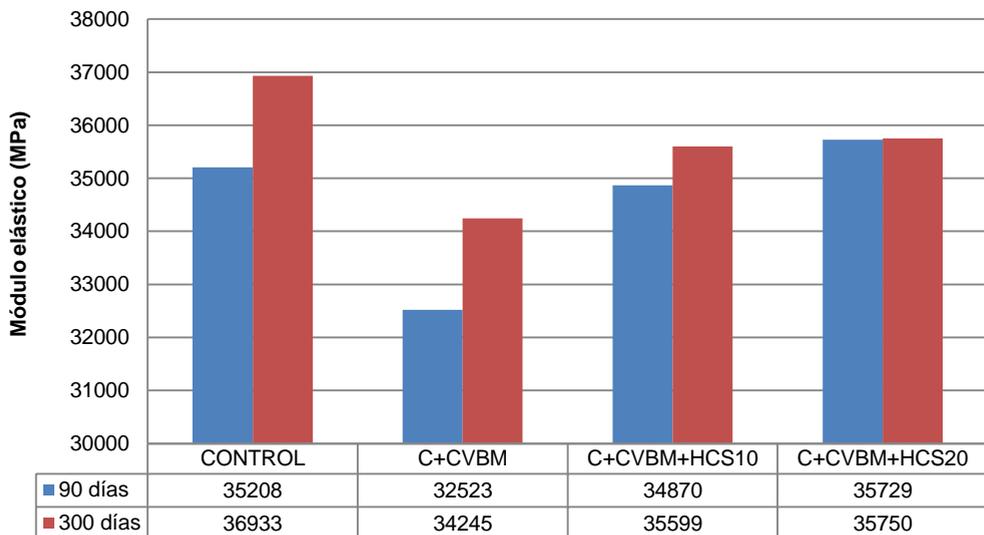
De los datos recogidos en la figura 4.8.3 sobre muestras cilíndricas, observamos un comportamiento similar en las resistencias a compresión que para las probetas cúbicas, siendo estas últimas algo superiores debido probablemente a la diferencia de forma. Una vez más se corrobora el buen comportamiento que presentan los hormigones con adición de hidróxido cálcico sonicado. El aporte extra de cal en forma de suspensión sonicada favorece el desarrollo de las resistencias mecánicas de las muestras que la contienen. Cuando se añade el

20% de hidróxido cálcico sonicado se consiguen resistencias superiores a 80 MPa a los 300 días de curado.

Previo al ensayo de resistencia a compresión se obtuvieron datos de módulo elástico, estos datos se muestran en la figura 4.8.4.

Las muestras que adicionan hidróxido cálcico sonicado presentan un módulo elástico superior a aquellas que sustituyen cemento por ceniza (C+CVBM), mejorando su compacidad a 90 y 300 días. Los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango de hormigones de alta resistencia [7].

Figura 4.8.4. Datos de Módulo Elástico a 90 y 300 días.



4.8.3.- Estudio de capilaridad y permeabilidad.

ENSAYO DE CAPILARIDAD.

El coeficiente de absorción de agua por capilaridad (k) del hormigón endurecido se determina mediante la medida periódica de la ganancia de peso de una probeta en contacto con una lámina de agua de 5 mm de altura.

Previo al ensayo, las probetas son preparadas según condiciones marcadas en la norma UNE-83966 [3], ver figura 4.8.5a, y posteriormente se inició el ensayo según norma UNE-83982 [4], ver figura 4.8.5b.

Figura 4.8.5. Acondicionamiento para ensayo de absorción de agua por capilaridad a 90 días de curado.

a)

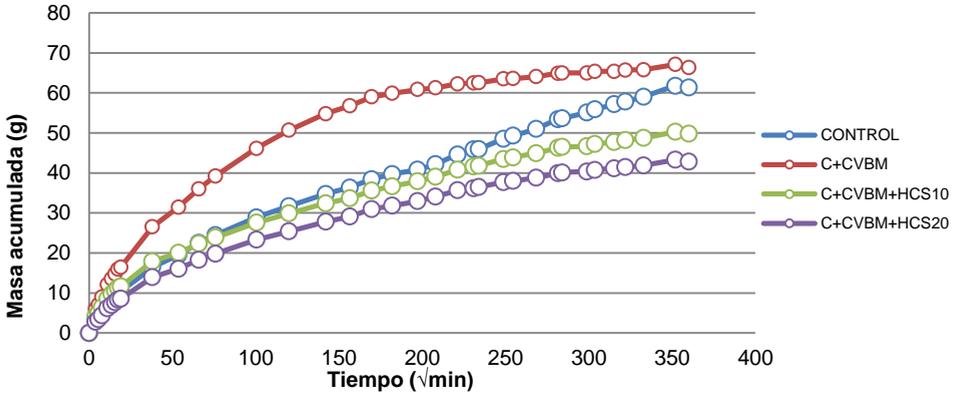


b)



En la figura 4.8.6 se muestra la evolución de ganancia de peso de las diferentes dosificaciones en el tiempo. Observamos que la dosificación de C+CVBM es la primera en saturarse y su gráfica se ajusta a la mostrada por el Método de Fagerlund [4] siendo fácil suponer el tiempo de saturación de la probeta. Sin embargo para el resto de dosificaciones no concuerdan claramente con el anterior método, de modo que se decide tomar para todas ellas el tiempo de saturación correspondiente al momento en que dos medidas distanciadas no más de 24h existe una diferencia de peso entre ellas menor al 0,1%.

Figura 4.8.6. Ganancia de peso tras 91 días de ensayo.



De forma que con éste último criterio y con ayuda de las expresiones siguientes, obtendremos el coeficiente de absorción capilar (K).

$$K = \frac{\delta_a \cdot \varepsilon_e}{10 \cdot \sqrt{m}} \quad \varepsilon_e = \frac{Q_n - Q_0}{A \cdot h \cdot \delta_a} \quad m = \frac{t_n}{h^2}$$

Donde:

K es el coeficiente de absorción capilar ($\text{kg/m}^2 \text{min}^{0.5}$)

δ_a es la densidad del agua (se considera el valor de 1 g/cm^3)

ε_e es la porosidad efectiva del hormigón (cm^3/cm^3)

m es la resistencia a la penetración del agua por la absorción capilar (min/cm^2)

Q_n es el peso de la probeta al alcanzar la saturación ($t=t_n$) (g)

Q_0 es el peso de la probeta antes de empezar el ensayo ($t=0$) (g)

A es la sección de la probeta (cm^2)

h es el espesor de la probeta (cm)

t_n es el periodo de tiempo necesario para alcanzar la saturación (min)

Los resultados obtenidos en el presente apartado tienen mucha relación con los datos reportados en el apartado 4.4.4 de porosimetría de mercurio en morteros, en el que se conseguían mejores valores para los morteros que adicionaban hidróxido cálcico sonicado, de acuerdo con Barbhuiya et al [8].

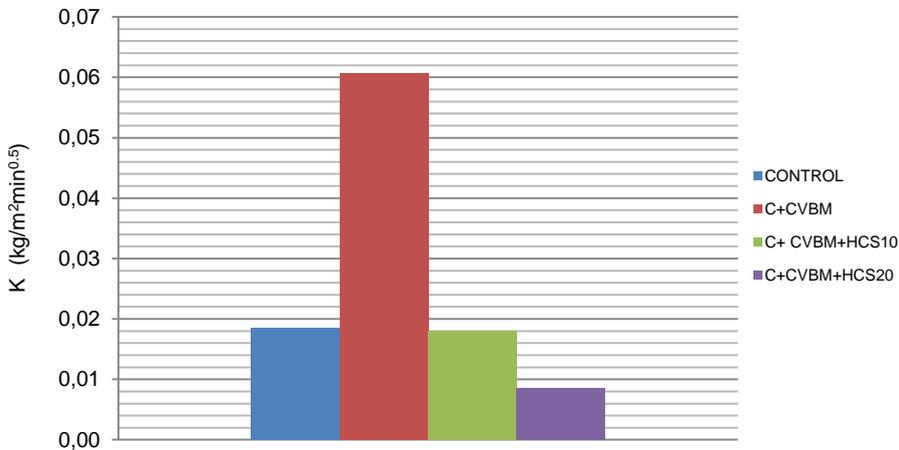
En la tabla 4.8.3 se listan los resultados obtenidos relacionados con la absorción capilar de los diferentes hormigones. Observamos que la dosificación que sustituye cemento por ceniza volante molida obtiene el mayor valor de penetración del agua por la absorción capilar, siendo el menor valor para aquella que adiciona el 20% de cal sonicada. Esto es debido al criterio anteriormente utilizado, ya que de esta forma el tiempo de saturación t_n es mayor para la muestra (C+CVBM) y menor para (C+CVBM+HCS20).

Tabla 4.8.3. Resultados de absorción capilar.

	t_n (min)	m (min/cm ²)	ϵ_e (cm ³ /cm ³)	K (kg/m ² min ^{0.5})
CONTROL	5760	57,6	0,02445	0,0186
C+CVBM	14400	144,0	0,05065	0,0608
C+CVBM+HCS10	5760	57,6	0,02385	0,0181
C+CVBM+HCS20	2880	28,8	0,01605	0,0086

En este estudio sobre la absorción, la dosificación C+CVBM presenta el mayor coeficiente de absorción capilar (figura 4.8.7), siendo el CONTROL y C+CVBM+HCS10 similares; sin embargo, cuando se le adiciona a este último un 10% más de hidróxido cálcico sonicado (HCS20) se obtiene una reducción de este coeficiente superior al 50%, y del 85% respecto de la sustitución sin adición de cal sonicada (C+CVBM).

Figura 4.8.7. Coeficiente de absorción capilar.



ENSAYO DE PERMEABILIDAD UNE-EN 12390-8 [5]

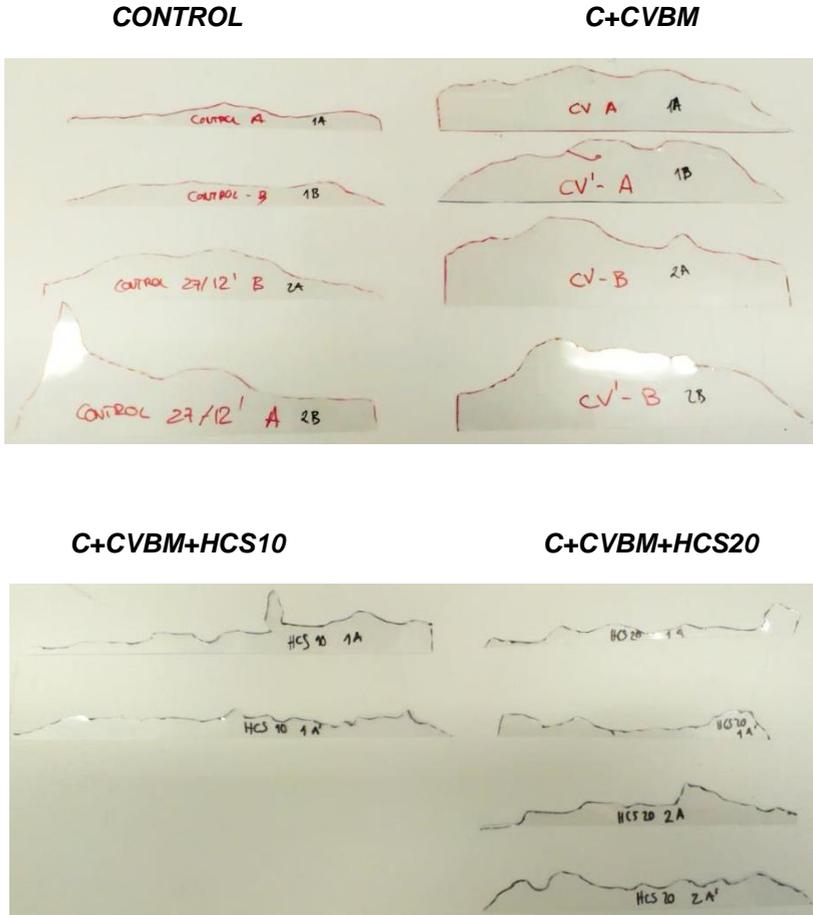
Esta norma especifica el método para determinar la profundidad de penetración de agua bajo presión en hormigones endurecidos que han sido curados en agua. La técnica aplica agua a presión a la superficie del hormigón endurecido. A continuación se divide la probeta por rotura en dos mitades y se mide la profundidad de penetración del frente de agua.

Se utilizó papel de acetato para marcar la superficie atrapada por el frente de humedad. Posteriormente, y conocido el peso y superficie de una hoja entera de acetato, mediante una simple regla de tres y utilizando el peso de cada una de las superficies grafiadas, se obtiene el área real humedecida.

Los resultados se muestran en la figura 4.8.8.

El ensayo de permeabilidad al agua bajo presión nos muestra un frente medio de humedad superior en la muestra de sustitución de cemento por ceniza volante (C+CVBM). La muestra con 20% de adición de hidróxido cálcico sonificado (C+CVBM+HCS20) presenta el menor frente medio de humedad.

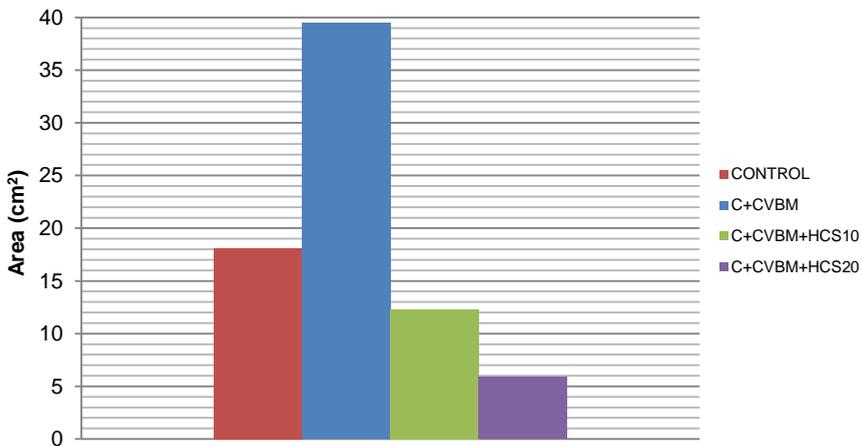
Figura 4.8.8. Plantillas de acetato del ensayo de permeabilidad tras 90 días de curado.



En la figura 4.8.9, se muestran las superficies medias de las correspondientes probetas ensayadas. Estos datos se corresponden con la imagen visual de la figura 4.8.10, pues es la muestra C+CVBM la que presenta mayor superficie humectada, 39,47 cm². Para las muestras que adicionan hidróxido cálcico sonificado se obtienen resultados por debajo incluso del CONTROL, el cual muestra una superficie de 18,12 cm². Debemos destacar el descenso muy marcado cuando

se añade el 20% de cal sonicada, reduciendo dicha superficie a 5,90 cm². A partir de estos resultados podemos concluir que las sustituciones con adición de hidróxido cálcico sonicado muestran una matriz más densa y compacta, mejorando la permeabilidad al agua.

Figura 4.8.9. Superficie húmeda debida a la permeabilidad del material.



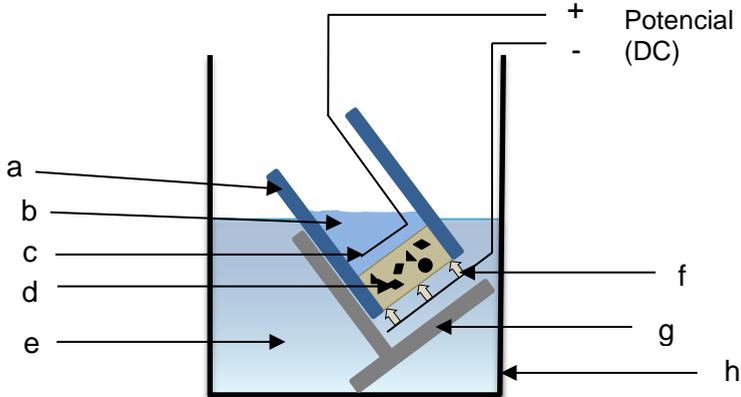
4.8.4.- Estudio de migración de cloruros.

En el presente apartado se exponen los datos obtenidos del seguimiento del ensayo de migración de cloruros en estado no estacionario (Ensayo acelerado).

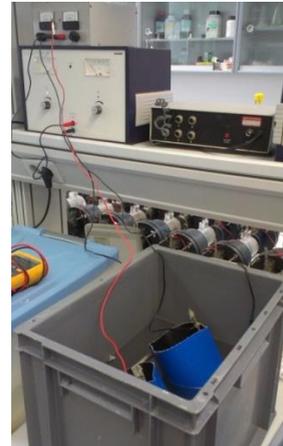
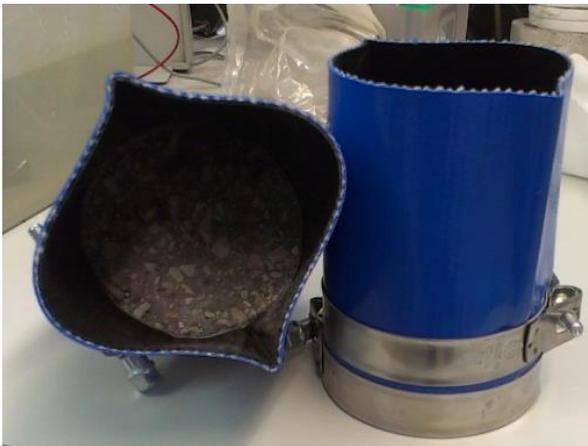
Este procedimiento corresponde a la Norma Nordtest – Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments NT Build 492 [6]. El ensayo requiere de la saturación previa, a vacío, de las probetas con una disolución saturada de Ca(OH)₂.

Se rellena, en primer lugar, la cubeta de plástico del dispositivo de ensayo con unos 12 litros de disolución de catolito (disolución de NaCl 10% en masa).

Figura 4.8.10. Detalle de fijación abrazaderas y depósito de ensayo [6].



- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| a. Tubo de goma. | e. Catolito. |
| b. Anolito. | f. Cátodo. |
| c. Ánodo. | g. Soporte inclinado. |
| d. Probeta. | h. Caja de plástico. |



Se adapta a las probetas un tubo de goma y se sujeta firmemente con abrazaderas, tal como se muestra en las fotografías de la figura 4.8.10.

La parte superior del tubo se rellena con aproximadamente 300ml de disolución de anolito (disolución de NaOH 0.3M).

La probeta se coloca sobre el cátodo y se sumerge en la cubeta. El ánodo se introduce en el tubo de goma de forma que esté en contacto con la disolución de NaOH 0.3M como se observa en las imágenes de la figura 4.8.10.

Cátodo y ánodo se conectan a negativo y positivo, respectivamente, de una fuente de alimentación.

Para llevar a cabo el ensayo de migración es necesario ajustar previamente parámetros tales como el voltaje a aplicar y el tiempo de duración del ensayo para cada probeta.

Por ejemplo, en el caso de nuestro hormigón CONTROL, después de conectar la fuente con voltaje preseleccionado a 30 V, según tabla 1 de la norma de aplicación [6], y medir la corriente inicial en cada probeta, se obtienen intensidades iniciales (I_{30V}) de 88 y 90 mA. Ello fuerza a reajustar el ensayo a una duración de 24 horas y voltaje de 25V por encontrarse estas intensidades en un rango inferior. En estas nuevas condiciones se obtienen intensidades iguales con un valor de 74mA.

Una vez iniciado el proceso, se registra la temperatura inicial de la disolución del compartimento anódico con ayuda de un termopar.

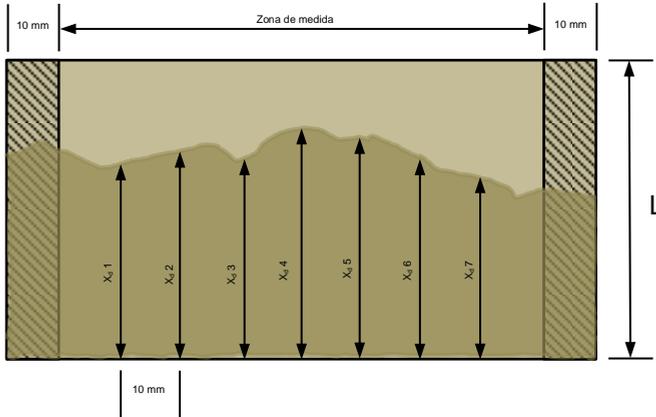
Momentos antes del final del ensayo, se vuelve a registrar la temperatura final de la disolución.

Se desmonta el equipo y la probeta se enjuaga con agua destilada, secándola superficialmente, para luego romperla a tracción indirecta, obteniéndose dos mitades.

Ambas se rocían con un spray de nitrato de plata de concentración 0.1M.

Cuando se vea el color blanquecino (aprox. 15 min.) se mide con calibre (de precisión ± 0.1 mm) la penetración del frente de cloruro a intervalos de 10 mm hasta obtener 7 medidas válidas (figura 4.8.11).

Figura 4.8.11. Esquema de medición del frente de cloruros (NT 492) [6].



Conociendo ciertos parámetros, como son el valor medio entre la temperatura inicial y final en el compartimento anódico T ($^{\circ}\text{C}$), el promedio de penetración x_d (m), la duración del ensayo t (s), la longitud de la probeta l (m), la concentración del cloruro en el compartimento catódico y el voltaje aplicado V (Volt) [6], se calcula el coeficiente de migración tal como se refleja en la siguiente expresión.

$$D_{NS} = \frac{0,0239 (273 + T)}{(V - 2) t} l \left(x_d - 0,0238 \sqrt{\frac{(273 + T) l x_d}{V - 2}} \right)$$

En la tabla 4.8.4 se muestran los datos principales para el cálculo del coeficiente de migración en estado no estacionario para las diferentes dosificaciones de hormigón. Observamos que con un mismo tiempo de ensayo y un espesor de probeta y temperatura similar, para las probetas con adición de hidróxido cálcico sonificado es necesario aplicar un voltaje mayor a las otras dos, esto puede ser debido a que muestran una matriz más compacta. De igual forma vemos que el

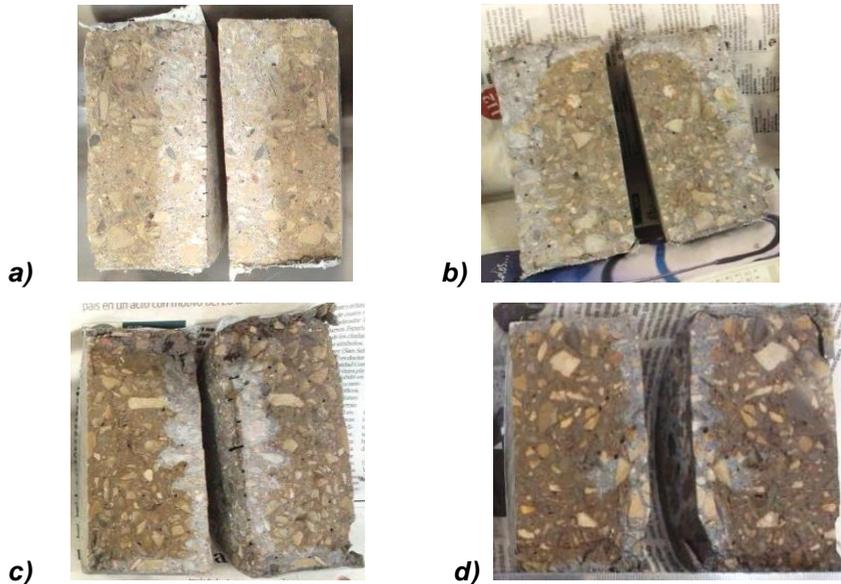
frente de cloruros es menor en probetas con adición de hidróxido cálcico sonificado, encontrando el mayor frente en la probeta CONTROL (figura 4.8.12a).

Los resultados mostrados en la figura 4.8.12 son similares a los obtenidos en el capítulo 4.5, en el que se ensayaba la difusión natural del ion cloruro a través de pastas.

Tabla 4.8.4. Principales datos del ensayo de migración de cloruros en estado no estacionario.

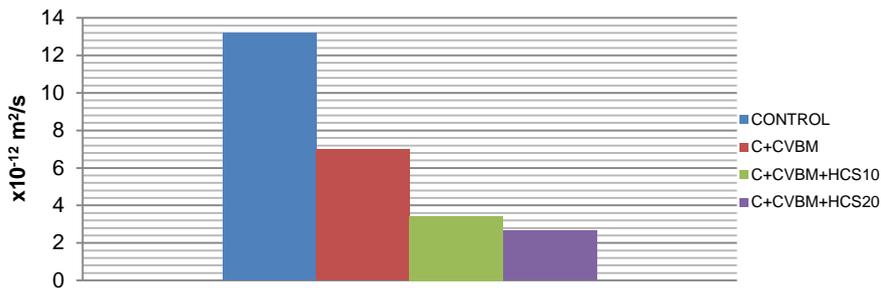
	t (h)	Xd (mm)	L (mm)	T (°C)	V (Voltios)
CONTROL	24	20,64	51,12	24,2	25
C+CVBM	24	15,96	49,8	23,65	35
C+CVBM+HCS10	24	11,54	48,76	25,3	50
C+CVBM+HCS20	24	8,82	49,32	25,5	50

Figura 4.8.12. Frente de migración de cloruros a) CONTROL, b) C+CVBM, c) C+CVBM+HCS10, d) C+CVBM+HCS20.



A partir de los datos presentados hasta el momento y aplicando la expresión mostrada anteriormente, obtenemos los diferentes coeficientes de migración de cloruros en estado no estacionario mostrados en la figura 4.8.13.

Figura 4.8.13. Coeficiente de migración de cloruros en estado no estacionario.



Siendo este coeficiente de $13,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para la muestra CONTROL y muy superior al resto de dosificaciones, obtenemos que la sustitución del 50% de cemento por ceniza volante molida mejora este coeficiente a la mitad pasando a ser un 50% menor, de $6,96 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Sin embargo cuando a la sustitución le adicionamos hidróxido cálcico sonicado al 10% y 20%, obtenemos una reducción de su coeficiente del 75% y 80% respecto del CONTROL, respectivamente, siendo en estos últimos casos de $3,42$ y $2,64 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Conocidos los datos de migración forzada, se optó por conocer la concentración de cloruros en cada segmento, desde 5 mm hasta los 30 mm de profundidad, y a partir de estos datos analíticos, obtener el coeficiente de difusión, teniendo en cuenta que éste corresponde, como se ha comentado anteriormente, a un proceso forzado, de forma que pueden existir variaciones respecto de una difusión natural. Aun así, nos sirve para tener un orden de magnitud con el que poder comparar las diferentes muestras y poder valorar mejoras entre ellas.

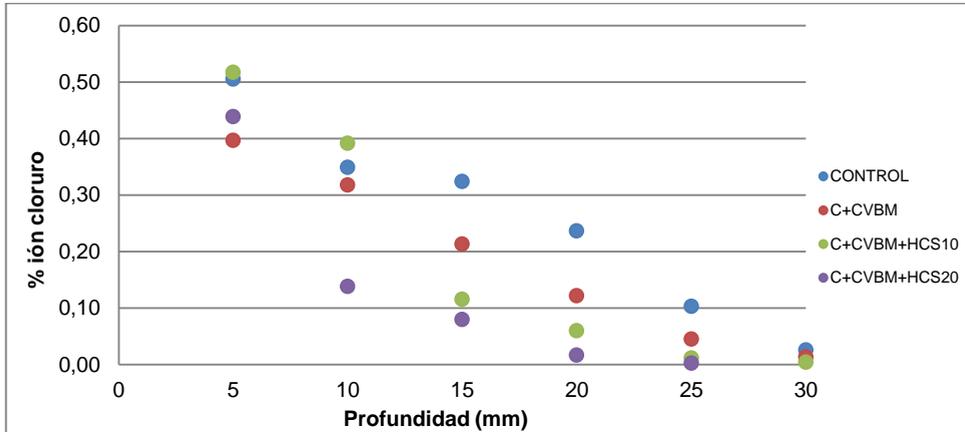
Tabla 4.8.5. Concentración de ion cloruro a diferentes profundidades después de un día de ensayo forzado.

Profundidad (mm)	CONTROL	C+CVBM	C+CVBM+HCS10	C+CVBM+HCS20
5	0,505	0,397	0,517	0,439
10	0,349	0,318	0,391	0,138
15	0,324	0,213	0,115	0,080
20	0,237	0,122	0,060	0,016
25	0,103	0,045	0,012	0,003
30	0,026	0,013	0,004	0,001

En la tabla 4.8.5 se listan los porcentajes de concentración de cloruros acumulados en una muestra homogeneizada cada 5 mm. Podemos destacar que en los primeros 5 mm la concentración es similar para todas las dosificaciones, a mayor profundidad disminuye ésta. También observamos que el efecto de la sustitución de cemento por ceniza se muestra a partir de los 10 mm, al igual que cuando se le adiciona un 10% de hidróxido cálcico sonicado, aunque en este último caso presenta porcentajes más bajos en los siguientes segmentos de profundidad. Sin embargo, en la dosificación que adiciona un 20% de hidróxido cálcico sonicado, es a partir de los 5 mm que se observa una importante reducción en la concentración de cloruros a todas las profundidades.

A partir de estos datos podemos representar un perfil de cloruros como el que se muestra en la figura 4.8.14.

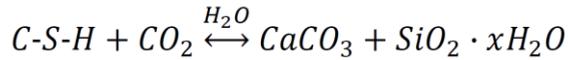
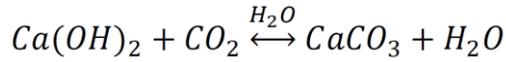
Figura 4.8.14. Perfil de cloruros.



4.8.5.- Estudio de carbonatación.

La alta alcalinidad del hormigón, que promueve la formación de una capa de óxidos pasivante sobre el acero, es debida principalmente a la portlandita formada durante la hidratación de los compuestos anhidros del cemento y a los hidróxidos de sodio y potasio presentes. Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa contenida en los poros del hormigón en valores entre 12,6 y 14, en el segmento más alcalino de la escala de pH. El descenso de la alcalinidad se produce principalmente por reacción de los compuestos de carácter básico de la fase acuosa del hormigón, hidróxidos de sodio, potasio y calcio, con los componentes ácidos de la atmósfera, dióxido de carbono (CO_2) y de azufre (SO_2), para formar carbonatos, sulfatos y agua. Puesto que el CO_2 se encuentra en mayor proporción en el aire que el SO_2 , este proceso de descenso de la alcalinidad se denomina genéricamente "carbonatación" [9].

Esta reacción se puede producir tanto con los iones Ca^{2+} de la portlandita como con los del gel S-C-H. Las reacciones simplificadas son las siguientes:



Para el caso particular del estudio del proceso de carbonatación acelerada al 100% de CO_2 de las dosificaciones expuestas en el presente capítulo, se utilizaron discos de hormigón de 40 mm de espesor y 100 mm de diámetro. Tras 90 días de curado de las probetas se procede a su ensayo. Las caras de estos discos se pintaron con cera caliente y la ayuda de un pincel [10] para evitar el paso de CO_2 a través de éstas (ver figura 4.8.15) y se introdujeron en la cámara de carbonatación.

Figura 4.8.15. Proceso de pintado con cera caliente de los discos de hormigón.



La forma de comprobar el frente de carbonatación de las diferentes probetas fue mediante la realización de 4 taladros, con una broca de 3 mm, en puntos opuestos de la circunferencia a intervalos de 1 mm y ayudándonos de un torno de mesa graduado (figura 4.8.16a), extrayendo el material polvoriento y aplicando unas gotas de fenolftaleína, lo cual nos indica que la muestra se encuentra por encima o no, de pH 9, a cada profundidad penetrada (figura 4.8.16b). Si la muestra no se

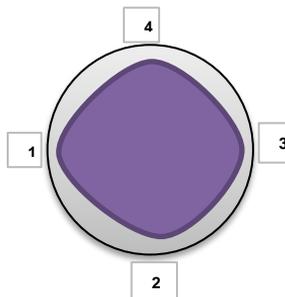
colorea el pH se encuentra por debajo de $\text{pH}=8$, si por el contrario la muestra se vuelve violácea nos encontramos por encima de un $\text{pH}=9$. Finalizadas las perforaciones, sus orificios se sellan con plastilina para evitar que el CO_2 acceda al interior de la probeta fácilmente, seguidamente los discos se vuelven a colocar en la cámara de carbonatación.

Figura 4.8.16. Sistema de taladro graduado en mm y revelado con fenolftaleína a intervalos de 1 mm.



Toda esta información nos da una aproximación del frente de carbonatación en el disco de hormigón (figura 4.8.17).

Figura 4.8.17. Toma de datos en cuatro puntos opuestos.



En la tabla 4.8.7 se listan los datos recogidos en la extracción de muestra mediante taladros a diferentes profundidades, mostrando la media del frente carbonatado registrado en las probetas. Podemos ver que tras 27 días de ensayo acelerado, es la muestra C+CVBM la que presenta mayor frente de carbonatación (33 mm) y la dosificación CONTROL la que menor (3,5 mm). Cuando adicionamos hidróxido cálcico a la mezcla con sustitución de cemento por ceniza volante molida reducimos el frente a 12 mm para el caso del 10% de hidróxido cálcico sonicado, siendo mejorada por la adición del 20% (4 mm), la cual es muy próxima al CONTROL.

Tabla 4.8.7. Frente de carbonatación en mm.

DIAS	CONTROL	C+CVBM	C+CVBM+HCS10	C+CVBM+HCS20
0	0	0	0	0
4	1,75	5,25	4	1,5
7	1	9,75	6,5	2,25
12	1	11,25	8	3,5
19	1,75	19,5	10,75	4,5
27	3,5	33	12	4

La velocidad de carbonatación disminuye con el tiempo, ya que el CO₂ tiene que difundir a través de los poros de la capa exterior ya carbonatada. La penetración en el tiempo de la carbonatación se puede describir como:

$$d = K \cdot t^{\frac{1}{n}}$$

Donde d es la profundidad de carbonatación (mm) y t es el tiempo en años. Con frecuencia el exponente n es aproximadamente igual a 2 y, por lo tanto, se puede considerar una tendencia parabólica. El coeficiente de carbonatación K (mm/año^{1/2}) se puede tomar como una medida de la velocidad de penetración de

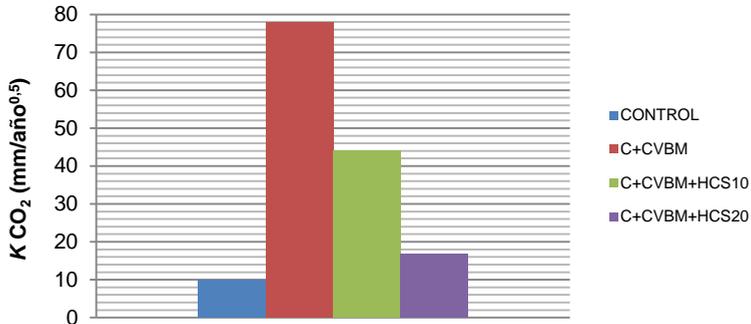
la carbonatación para un hormigón y unas condiciones ambientales determinadas, En el hormigón denso y/o húmedo, sin embargo, la reducción de la velocidad de carbonatación con el tiempo es mayor que la descrita por la fórmula parabólica, de forma que $n > 2$; en hormigones muy impermeables la velocidad de carbonatación tiende a ser despreciable tras un determinado tiempo [11].

En la figura 4.8.18 se representan las diferentes velocidades de carbonatación. Observamos que la muestra CONTROL de sólo cemento es la que más tiempo tardará en carbonatarse, con una velocidad de carbonatación de 10 mm/año^{0,5}. Por otra parte, el hecho de sustituir la mitad de cemento por ceniza volante molida (C+CVBM) ha penalizado gravemente el pH de la matriz, pues la poca portlandita disponible es mayoritariamente consumida en la reacción puzolánica. Además, seguramente los altos volúmenes de ceniza provoquen que, dada la baja presencia de portlandita, haya un alto porcentaje de esta puzolana sin reaccionar.

Para el caso de adicionar hidróxido cálcico sonicado se obtienen importantes mejoras respecto de C+CVBM, acercándose la muestra que adiciona el 20% de cal sonicada a valores similares a la muestra control.

Por último, tras 27 días de ensayo, se decide romper los discos mediante tracción indirecta, obteniendo dos mitades. A partir del ensayo colorimétrico de la fenolftaleína, se pulverizan las caras de rotura y se comprueba que el frente es el hallado por el método del taladro. Se advierte en el caso de la muestra CONTROL que a pesar de presentar un frente menor, existe una zona externa de unos 11 mm la cual se encuentra con pH por debajo de 9, pero sin llegar a estar completamente carbonatada (figura 4.8.19).

Figura 4.8.18. Velocidad de carbonatación.

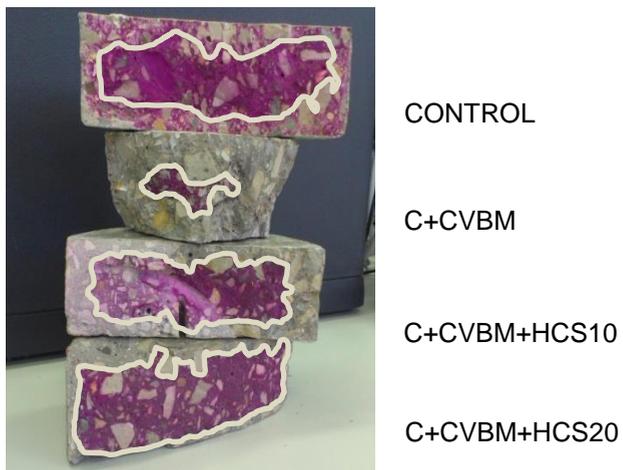


El resultado del frente de carbonatación encontrado en la muestra visualizada de C+CVBM corrobora la velocidad de carbonatación mostrada en la figura 4.8.18.

Cuando a la matriz anterior se le adiciona hidróxido cálcico sonificado en porcentaje del 10%, se obtienen superficies sin carbonatar con pH > 9 similar al CONTROL.

Sin embargo, la adición del 20% mejora sustancialmente esta superficie sin carbonatar generando una matriz más densa y con una mayor reserva alcalina que la muestra C+CVBM.

Figura 4.8.19. Revelado con fenolftaleína tras ensayo de carbonatación acelerada durante 27 días.



Pablo Lorca Aranda



Si tenemos en cuenta la superficie sin carbonatar ($\text{pH} > 9$), podemos decir que la probeta C+CVBM+HCS20 es la que mayor superficie sin carbonatar presenta.

4.8.6.- Conclusiones parciales.

- La adición de hidróxido cálcico sonicado mejora la reacción puzolánica a edad temprana, además de mejorar las prestaciones de resistencia a compresión respecto de las matrices que no la adiciona (C+CVBM). La adición del 20% de hidróxido cálcico sonicado (C+CVBM+HCS20) permite obtener datos resistentes similares al CONTROL, siendo superiores a largo plazo (300 días).
- Mediante la adición de hidróxido cálcico sonicado en sistemas de cemento-ceniza volante se obtiene un material más compacto que aquellos que no la adicionan. Los ensayos de absorción capilar y permeabilidad al agua nos indican que la adición de cal sonicada produce una matriz más compacta, con una red porosa más impermeable, siendo mejor cuanto mayor ha sido el porcentaje de adición de hidróxido cálcico.
- La adición de hidróxido cálcico sonicado en los sistemas con sustitución de cemento portland por altos porcentajes de ceniza volante molida, mejora la matriz siendo más resistente a la migración de ion cloruro.
- Frente al efecto de la carbonatación acelerada, concluimos que la adición del 10% y 20% de hidróxido cálcico sonicado, permite un aporte alcalino extra respecto al sistema C+CVBM, mostrando una matriz más densa y compacta. Para el caso del 20% de adición de hidróxido cálcico sonicado se obtiene u
- n frente de carbonatación similar al CONTROL de solo cemento.

4.8.7.- Bibliografía.

- [1] Ministerio de Fomento, «Instrucción de hormigón estructural (EHE-08)». 2008.
- [2] E. M. Sánchez, *Construcción de estructuras de hormigón armado: edificación*. Delta Publicaciones, 2007.
- [3] AENOR, «UNE 83966:2008 “Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Acondicionamiento de probetas de hormigón para los ensayos de permeabilidad a gases y capilaridad.”»
- [4] AENOR, «UNE 83982:2008 “Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua por capilaridad del hormigón endurecido. Método Fagerlund.”»
- [5] «UNE-EN 12390-8:2009 Ensayos de hormigón endurecido. Parte 8: Profundidad de penetración de agua bajo presión.»
- [6] NORDTEST, «Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments (NT BUILD 492)», FINLAND, 1999.
- [7] C.-H. Huang, S.-K. Lin, C.-S. Chang, y H.-J. Chen, «Mix proportions and mechanical properties of concrete containing very high-volume of Class F fly ash», *Construction and Building Materials*, vol. 46, pp. 71-78, 2013.
- [8] S. A. Barbhuiya, J. K. Gbagbo, M. I. Russell, y P. A. M. Basheer, «Properties of fly ash concrete modified with hydrated lime and silica fume», *Construction and Building Materials*, vol. 23, pp. 3233-3239, 2009.
- [9] Isabel Galán García, «Carbonatación del hormigón: combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH.», Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2011.

- [10] M. Arandigoyen, B. Bicer-Simsir, J. I. Alvarez, y D. A. Lange, «Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes», *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 7562-7571, 2006.
- [11] M. A. Climent, P. Garces, y E. Zornoza, *Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado*. Editorial Club Universitario, 2008.

5.- Conclusiones generales.

Además de todas las conclusiones parciales que se han ido definiendo al final de cada apartado de la sección de resultados y discusión, se pueden establecer las siguientes conclusiones con un perfil más general:

- 1) Se ha demostrado que los sistemas cemento/ceniza volante (C/CV) con alto porcentaje de sustitución de cemento por CV suponen una reducción importante del contenido de portlandita en el sistema hidratado, por efecto puzolánico de la CV, dando lugar a una autoneutralización de la matriz.
- 2) Se ha comprobado que la adición de hidróxido cálcico en los sistemas C/CV permite la formación de matrices de resistencia similar o ligeramente superior y que presentan una reserva alcalina importante de hidróxido cálcico.
- 3) La evaluación de diversos productos basados en hidróxido cálcico, tales como cal comercial en polvo, cal añeja, cal residual de la obtención de acetileno (Geosilex), cal agitada en suspensión acuosa y cal sonicada en suspensión acuosa, ha permitido establecer que el proceso de sonicación es el más indicado para producir matrices con una excelente homogeneidad en cuanto a distribución del hidróxido cálcico. Además, los sistemas con cal comercial sonicada han mostrado las mejores propiedades tanto desde el punto de vista microestructural como mecánico.
- 4) Los sistemas ternarios cemento/ceniza volante/hidróxido cálcico (C/CV/HC) han mostrado un comportamiento superior en términos de

durabilidad con respecto a los sistemas C/CV: la mejora de la reserva alcalina reduce la velocidad de carbonatación, y la presencia de aluminatos reduce la velocidad de difusión de cloruros. Los valores de constantes de carbonatación y de coeficientes de difusión de cloruros se mejoran significativamente con la adición de hidróxido cálcico.

- 5) En el caso de armaduras de acero embebidas en este tipo de matrices C/CV/HC, se ha demostrado que las velocidades de corrosión son inferiores no solamente a las mostradas por sistemas C/CV, sino incluso en algunos casos al sistema con solamente cemento.
- 6) También en el ámbito de la durabilidad, los sistemas ternarios C/CV/HC han mostrado un mejor comportamiento frente al ataque de sulfatos con respecto al observado para los morteros de sólo cemento. La presencia de hidróxido cálcico en sistemas C/CV/HC no empeora en términos de expansión si se compara con los sistemas C/CV.
- 7) La adición de hidróxido cálcico influye tanto en la demanda de agua como en los tiempos de fraguado, aunque esta influencia depende en gran medida del tipo de hidróxido añadido. La presencia de hidróxido cálcico sonicado acorta los tiempos de fraguado.
- 8) Para hormigones con altos porcentajes de ceniza volante, la adición de hidróxido cálcico sonicado produce que las prestaciones mecánicas sean excelentes, y a largo plazo incluso superan los valores obtenidos para sistemas con sólo cemento. La reacción puzolánica permite obtener sistemas más compactos por aumento de los productos de hidratación de origen puzolánico. Este aumento repercute positivamente en el comportamiento frente a la capilaridad, permeabilidad al agua, migración de cloruros y carbonatación.

6.- Líneas futuras de investigación.

Una vez concluido el presente trabajo queda proponer las siguientes líneas futuras de investigación que ayudarán a terminar de conocer mejor el sistema de sustitución de cemento Portland por altos volúmenes de puzolana y adición de hidróxido cálcico. Estas propuestas son:

- Evaluar el comportamiento de sistemas similares con puzolanas naturales o con otros residuos, o incluso sistemas cuaternarios con escoria de alto horno.
- Estudiar la viabilidad de estas mezclas para su uso en la encapsulación de residuos tóxicos y/o peligrosos.
- Estudios complementarios de durabilidad para otros ambientes: ataque de cloruros y carbonatación simultáneos, reacción árido álcali, curados en ambientes secos y de baja temperatura, etc...
- Evaluación de propiedades físicas y mecánicas tales como retracción, fluencia, fisuración, acción de cargas estáticas y dinámicas, etc...
- Evaluar la huella de carbono asociada a este tipo de mezclas y analizar su reducción a través del uso de subproductos, entre ellos la aplicación de hidróxido cálcico generado como subproducto de la industria.
- Estudiar el coste económico de las mezclas diseñadas.