



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

EVALUACIÓN MEDIANTE EL MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA (EIE) DEL PROCESO DE GEOPOLIMERIZACIÓN DE PASTAS, MORTEROS Y HORMIGONES EN CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE.

TESIS DOCTORAL

MAYO 2017

Im (Z)



Re (Z)

AUTORA:
CLARA CALVO MUÑOZ

DIRECTORAS:
Dra. LOURDES SORIANO MARTÍNEZ
Dra. INMACULADA FITA FERNÁNDEZ



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de
Ingeniería Civil

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Clara Calvo Muñoz

Para la obtención del Grado de Doctor por la Universidad Politécnica de
Valencia.

**EVALUACIÓN MEDIANTE EL MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDANCIA ELÉCTRICA (EIE) DEL PROCESO DE
GEOPOLIMERIZACIÓN DE PASTAS, MORTEROS Y HORMIGONES EN
CONGLOMERANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE**

Dirigida por:

Dra. Dña. Inmaculada Fita Fernández

Dra. Dña. Lourdes Soriano Martínez

Tribunal Calificador:

Presidente: Dr. D. Isidro Sánchez Martín.

Secretaria: Dra. Dña. M^a Victoria Borrachero Rosado

Vocal: Dra. Dña. Marta María Cabeza Simó.

Valencia, 8 de mayo 2017.







[...] "Think of what you are saying

You can get it wrong and still you think that it's alright

Think of what I'm saying

We can work it out and get it straight, or say good night

We can work it out

We can work it out"

We can work it out * Day tripper. The Beatles (1965)





AGRADECIMIENTOS

Deseo transmitir mi más sincera gratitud a todas las personas que me han acompañado en este camino y han formado parte de la andadura.

A mis directoras de la Tesis, Dña. Inmaculada Fita Fernández y Dña. Lourdes Soriano Martínez. Por su dedicación, esfuerzo, constancia y apoyo. Por sus horas de trabajo incalculables. Y por su indudable experiencia y dedicación a la investigación. Gracias.

Extensible este agradecimiento a José María Cruz. A quien le reconozco cada minuto dedicado a mi Tesis, a su manera de ayudarme en todo y por transmitirme sus conocimientos de manera paciente tantas veces como fueron necesarias y por las horas de laboratorio empleadas en el desarrollo del proyecto de una forma incondicional, de las que me llevo un excelente recuerdo aderezado con un delicioso sabor a bizcocho casero. Muchas gracias JM.

Agradecerle a M^a Victoria Borrachero, Viki, ser tan adorable y tan cercana. Siempre ha estado ahí: desde el comienzo en 2011 como profesora en el Máster de Ingeniería del hormigón, como directora de mi DEA y como un grandísimo apoyo en el desarrollo de la Tesis.

A todos los profesores del grupo GIQUIMA. A Jordi Payá, Merche Bonilla, Ana Mellado y Jose María Monzó. Quienes forman un gran equipo de trabajo de una calidad humana digna de ejemplo.

A los técnicos de laboratorio Paco Molina del departamento de física aplicada, y del laboratorio del ICITECH, Pascual, Juan Monzó, Javier Bardisa, Juan Franqueza y Paco.

Y a mis compañeros del laboratorio Noe, Alba, Joao, Edwin, Amin, Pablo, Jesús, Mao, Arismendi, Arturo, Santiago, Esther... A Tatiana y Paula, y especialmente a Yasna, que ahora está a muchos kilómetros de distancia, pero a quien le agradezco su amistad y apoyo de todos estos años con tantos ratos de risas y llantos compartidos.

Y a Lur. Quien además de directora ha sido una amiga. No ha dudado en ayudarme, apoyarme, escribirme o llamarme cuando lo necesitaba (y cuando no), ha estado a mi lado desde el principio hasta el final, día a día. Una persona amable, cariñosa,



detallista, generosa, humilde y muy trabajadora. *A més a més, parla molt bé el valencià.*

Aprovecho estas líneas para agradecerles a mis amigos su cariño y apoyo. Y que la pequeña familia que hemos formado me ha dado fuerzas en momentos de cansancio y abatimiento. Gracias especialmente a Jaime, Leles y Nuri. A Fer, Llixí y Lucía, A Nayo, María y mi pequeño Hugo. A Fer Tamarit, Rocío, Román y la pequeña Lou. Habéis estado incondicionalmente cada día y siempre dispuestos a acompañarme en las horas de trabajo y de esparcimiento.

Y un agradecimiento especial a mi familia:

A los Calvo, que están lejos, pero los siento a mi lado todo el rato. Me habría encantado recibir los abrazos y besos que me mandabais por teléfono y que me apretarais hasta dejarme sin respiración. Pero os he sentido cerca a pesar de la distancia. Viole, Álvaro, papá y mamá. Gracias por la confianza y transmitirme el espíritu de trabajo y sacrificio y del valor de las cosas. Por apoyarme en todas mis decisiones y proyectos. Y por vuestro amor y sustento durante toda mi vida.

A los Vidal, por ser mi día a día. A M^a Carmen por su cariño de madre hacia mí y sus horas de yaya con Llanos. Sin ella y su dedicación incondicional, no habría sido posible acabar la Tesis y no tengo palabras para agradecer tal esfuerzo, muchísimas gracias. Y a mis sobrinos Inma, Paco y Carlos. Porque me habéis sacado tantas risas que no puedo contarlas, y eso me ha dado energía para continuar.

Y sobre todo, por encima de todo, gracias a Rafa. Mi compañero, mi amigo, mi cómplice mi apoyo, mi amor. Gracias por tu optimismo y por tu franqueza, por tu carácter solidario y generoso y por los sacrificios que hemos hecho juntos para lograr conseguir este objetivo. Además de una hija maravillosa, Llanos. A la que no podemos querer más, porque es preciosa, buena y divertida y gracias a ella nuestro pequeño núcleo familiar es lo mejor que tenemos en la vida.





RESUMEN

La utilización del hormigón como material de construcción es una práctica muy extendida a lo largo de todo el mundo gracias a su gran resistencia mecánica, versatilidad y coste relativamente bajo. No obstante, la producción de uno de sus componentes, el cemento Portland, conlleva un alto impacto ambiental. No es un problema reciente ni exclusivo de nuestro país, sino que se trata de un asunto global asociado, entre otros aspectos, al crecimiento de la población. Tras este planteamiento y el hecho de que el consumo de cemento va a continuar aumentando, la comunidad científica está estudiando materiales alternativos, como pueden ser los cementos de sulfoaluminato de calcio, cementos belíticos, y los cementos activados alcalinamente, también conocidos como geopolímeros. Estos últimos adquieren propiedades químicas y físicas tales, que se consideran por muchos investigadores, la tercera generación de materiales de construcción tras la cal y el cemento Portland.

Los materiales fabricados a partir del cemento Portland tienen unas propiedades características como son la resistencia mecánica y la durabilidad. Estas dos propiedades están relacionadas con la estructura de poros que se encuentra dentro de la matriz. Esta estructura depende del volumen de poros, de la distribución de tamaños, de la conectividad y de la percolación de los mismos. Estos parámetros pueden determinarse por diferentes métodos, cuyos resultados varían dependiendo de la técnica empleada.

Existen diferentes tipos de poros cuya clasificación se basa en su diámetro, entre ellos se caracterizan dos tipos, los poros tipo gel y los poros capilares. Un aspecto importante relacionado con la microestructura porosa que también afecta a la durabilidad de la matriz de mortero u hormigón es el transporte iónico; por este motivo, para la caracterización de esa microestructura porosa existen técnicas de tipo no destructivo como son los métodos eléctricos y la Espectroscopía de Impedancia Eléctrica (EIE).

En esta Tesis Doctoral, se ha utilizado La Espectroscopía de Impedancia Eléctrica (EIE) en morteros y hormigones de cemento Portland y morteros activados alcalinamente, para caracterizar su evolución en el tiempo por medio de unos parámetros eléctricos, a partir de un circuito eléctrico equivalente (CEE) y poder relacionar así los dos tipos de porosidad.

Además, se ha determinado el circuito eléctrico equivalente, que representa la conductividad eléctrica de los morteros y hormigones desde el día 2 hasta más de



100 días de curado, mostrando las variaciones producidas en el proceso de hidratación y geopolimerización, y permitiendo separar los componentes de la conductividad eléctrica relacionados con los poros tipo gel, los poros capilares y la interfase entre éstos.

Se obtienen, en general, dos relajaciones, a media y alta frecuencia, tanto en morteros como en hormigón. Se mide la resistividad eléctrica en corriente continua y se trata de relacionar con la hidratación del cemento y el proceso de geopolimerización de los materiales activados alcalinamente. Además, dicha resistividad se ha tratado de correlacionar con los valores de la resistencia mecánica a compresión y con sus propiedades microestructurales, obtenidas a partir de ensayos con microscopía electrónica de barrido (SEM), termogravimetría (TG) y Porosimetría de mercurio.

De este modo, en esta Tesis Doctoral ha sido posible desarrollar un método de caracterización, de morteros y hormigones, independientemente del conglomerante empleado, ya sea cemento Portland o matrices geopoliméricas, mediante un mismo tipo de circuito eléctrico.

RESUM

La utilització del formigó com a material de construcció és una pràctica molt estesa al llarg de tothom gràcies a la seua gran resistència mecànica, versatilitat i cost relativament baix. No obstant això, la producció d'un dels seus components, el ciment Portland, comporta un alt impacte ambiental. No és un problema recent ni exclusiu del nostre país, sinó que es tracta d'un assumpte global associat, entre altres aspectes, al creixement de la població. Després d'aquest plantejament i el fet que el consum del ciment continuarà augmentant, la comunitat científica està estudiant materials alternatius, com poden ser els ciments de sulfoaluminat de calci, ciments belítics, i els ciments activats alcalinament, també coneguts com a geopolímers. Aquests últims adquireixen propietats químiques i físiques tals, que es consideren per molts investigadors, la tercera generació de materials de construcció després de la calç i el ciment Portland.

Els materials fabricats a partir del ciment Portland tenen unes propietats característiques com són la resistència mecànica i la durabilitat. Aquestes dues propietats estan relacionades amb l'estructura de porus que es troba dins de la matriu. Aquesta estructura depèn del volum de porus, de la distribució de grandàries, de la connectivitat i de la percolació d'aquests. Tals paràmetres poden determinar-se per diferents mètodes, els resultats dels quals varien depenent de la tècnica empleada.

Existeixen diferents tipus de porus la classificació dels quals es basa en el seu diàmetre, entre ells es caracteritzen dos tipus, els porus de tipus gel i els porus capil·lars. Un aspecte important relacionat amb la microestructura porosa i que també afecta la durabilitat de la matriu de morter o formigó és el transport iònic; per aquest motiu, per a la caracterització d'aqueixa microestructura porosa existeixen tècniques de tipus no destructiu com són els mètodes elèctrics i l'Espectroscòpia d'Impedància Elèctrica (EIE).

En aquesta Tesi Doctoral, s'ha utilitzat l'Espectroscòpia d'Impedància Elèctrica (EIE) en morters i formigons de ciment Portland i morters activats alcalinament, per a caracteritzar la seua evolució en el temps per mitjà d'uns paràmetres elèctrics, a partir d'un circuit elèctric equivalent (CEE) i poder relacionar així els dos tipus de porositat.

A més, s'ha determinat el circuit elèctric equivalent, que representa la conductivitat elèctrica dels morters i formigons des del dia 2 fins a més de 100 dies de guarit, mostrant les variacions produïdes en el procés d'hidratació i geopolimerització, i



permetent separar els components de la conductivitat elèctrica relacionats amb els porus tipus gel, els porus capil·lars i la interfase entre aquests.

S'obtenen, en general, dues relaxacions, a mitjana i alta freqüència, tant en morters com en formigó. Es mesura la resistivitat elèctrica en corrent continu i es tracta de relacionar amb la hidratació del ciment i el procés de geopolimerització dels materials activats alcalinament. A més, aquesta resistivitat s'ha tractat de correlacionar amb els valors de la resistència mecànica a compressió i amb les seues propietats microestructurals, obtingudes a partir d'assajos amb les tècniques de microscòpia electrònica d'escombratge (SEM), termogravimetria (TG) i Porosimetria de mercuri.

D'aquesta manera, en aquesta Tesi Doctoral ha sigut possible desenvolupar un mètode de caracterització, de morters i formigons, independentment del conglomerant emprat, siga ciment Portland o matrius geopolimèriques, mitjançant un mateix tipus de circuit elèctric.



ABSTRACT

The use of concrete as a building material is a very widespread practice throughout the world thanks to its high mechanical strength, versatility and low cost. Nevertheless, the production of one of its components, the Portland cement, involves a high environmental impact. It is not a recent or an exclusive problem of our country, but it is a global issue associated with the growth of population, among others. Through this approach and the fact that the consumption of cement will continue to increase, the scientific community is studying alternative materials, such as calcium sulfoaluminate cements, belitic cements, and alkali activated cements, also known as geopolymers. The latter acquire chemical and physical properties and many researchers consider them to be the third generation of building materials after lime and Portland cement.

Materials made from Portland cement have distinctive properties such as mechanical strength and durability. These properties are related to the pore structure within the matrix. This structure depends on the pore volume, the size distribution, the connectivity and the percolation of the pores. These parameters can be determined by different methods, whose results vary depending on the technique used.

There are different types of with a diameter based classification. Among them there are two main type, gel pores and capillary pores. An important aspect related to the porous microstructure that also affects the durability of the mortar or concrete matrix is the ionic transport; for this reason, there are non-destructive techniques such as electrical methods and Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) for the characterization of this porous microstructure.

In the current Doctoral Thesis, Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) has been used in mortar and concrete of Portland cement and alkali activated mortars, to describe in detail its evolution in time by means of electrical parameters, from an Equivalent Electric Circuit (EEC) and to be able to relate the two types of porosity.

In addition, the equivalent electrical circuit, which represents the electrical conductivity of mortars and concretes from more than a hundred days of curing, has been determined. The results show the variations produced in the hydration and geopolymerization process, and as well as they allow the separation of the components of electrical conductivity related to gel pores, capillary pores and the interface between them.



Generally, two relaxations are obtained at medium and high frequency, in both mortars and concretes. The electrical resistivity is measured in direct current and it is related to the hydration of the cement and the process of geopolymerization of alkali activated materials. Moreover, this resistivity has been tried to correlate with the values of the mechanical resistance to compression and with its microstructural properties, obtained from tests by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TG) and Mercury Porosimetry techniques.

Thus, in this Doctoral Thesis it was possible to develop a distinctive method of mortars and concretes, independently of the binder employed, either Portland cement or geopolymer matrixes, through the same type of electrical circuit.







ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Aspectos generales	1
1.2 Relevancia del tema	2
1.3 Estructura de la Tesis	3
1.4 Bibliografía	6
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Contexto histórico	10
2.2 Hidratación del cemento	11
2.3 Cementos alcalinos o geopoliméricos	15
2.4 La materia prima: las puzolanas.....	19
2.4.1. Catalizador de craqueo catalítico	20
2.4.2. Silicoaluminato de calcio vítreo	21
2.5 Aditivos químicos comerciales	23
2.6 Método de espectroscopía de impedancia eléctrica. Origen y aplicaciones recientes en el campo de la construcción.	25
2.6.1. Origen: La impedancia y otras funciones de inmitancia.....	27
2.6.2. La EIE aplicada al campo de la construcción.....	29
2.6.3. Tipos de impedancia eléctrica. Circuito eléctrico equivalente.....	32
2.7 Bibliografía	35
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	47
3.1 Objetivo general.....	47
3.2 Objetivos específicos.....	47
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
4.1 Materiales	49
4.1.1. Cemento Portland.....	49
4.1.2. Catalizador de craqueo catalítico	50
4.1.3. Silicoaluminato de calcio vítreo	52

	Índice
4.1.4. Ceniza de cáscara de arroz.....	52
4.1.5. Hidróxido de Sodio	54
4.1.6. Silicato de Sodio	54
4.1.7. Agua	54
4.1.8. Arenas y gravas.....	55
4.1.9. Aditivos superplastificantes	55
4.1.10. Otros reactivos químicos	56
4.1.11. Morteros y hormigones estudiados	56
4.2 Equipos y procedimiento experimental.....	59
4.2.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)	59
4.2.2. Granulometría por difracción láser (ADL)	60
4.2.3. Difracción de rayos X (DRX)	61
4.2.4. Fluorescencia de rayos X (RFX)	63
4.2.5. Porosimetría de intrusión de mercurio.....	64
4.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA).....	66
4.2.7. Preparación de la solución activadora	70
4.2.8. Amasado y curado de morteros prismáticos	71
4.2.9. Amasado y curado de morteros y hormigones cilíndricos.....	73
4.2.10. Equipos de ensayo de resistencia mecánica de morteros.....	75
4.2.11. Equipos de ensayo de resistencia mecánica de morteros y hormigones cilíndricos	76
4.3 Método de espectroscopía de impedancia eléctrica	77
4.3.1. Obtención de los datos de morteros prismáticos	78
4.3.2. Obtención de los datos de morteros y hormigones cilíndricos.....	89
4.3.3. Calibración y corrección de los datos.....	80
4.3.3.1. Probetas prismáticas	80
4.3.3.2. Probetas cilíndricas	83
4.3.4. Tratamiento y análisis de los datos	83
4.3.4.1. Análisis de la parte real (RE) e imaginaria (Im) de la conductividad. Análisis por frecuencias.....	84



4.3.4.2. Análisis de $R_p(f)$ de la impedancia representada como un circuito de dos ramas en paralelo $R_p/C_p(f)$ Cálculo de R_{cp}	85
4.3.4.3. Análisis diferencial de la impedancia (DIA)	85
4.3.4.4. Análisis de las relajaciones con la búsqueda del circuito eléctrico equivalente.....	86
4.4 Ciclos de secado	90
4.5 Modelos de hidratación	90
4.6 Bibliografía	93
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	94
5.1 Morteros. Probetas prismáticas	97
5.1.1. Morteros de Cemento Portland (OPC)	97
5.1.1.1. Análisis de la conductividad eléctrica por frecuencias	99
5.1.1.1.1. Análisis de la conductividad real en función de la frecuencia y el tiempo de curado	99
5.1.1.1.2. Análisis de la conductividad imaginaria en función de la frecuencia y el tiempo de curado	101
5.1.1.2. Análisis de $R_p(f)$ de la impedancia representada como $R_p(f)/C_p(f)$	104
5.1.1.3. Análisis DIA	108
5.1.1.4. Análisis del CEE	110
5.1.1.4.1. Relajaciones en la impedancia.....	110
5.1.1.4.2. Análisis de las resistencias de CEE	118
5.1.1.5. Ciclos de secado-saturado de las muestras	121
5.1.1.6. Análisis de las propiedades mecánicas	128
5.1.1.7. Modelos de hidratación	130
5.1.1.8. Análisis de la microestructura.....	136
5.1.1.9. Estudio de la microscopía (SEM)	141
5.1.1.10. Conclusiones parciales.....	144
5.1.2. Morteros de Catalizador de craqueo catalítico (FCC)	146
5.1.2.1. Análisis de la conductividad eléctrica por frecuencias	147
5.1.2.1.1. Análisis de la conductividad real en función de la frecuencia y el tiempo de curado	147

5.1.2.1.2. Análisis de la conductividad imaginaria en función de la frecuencia y el tiempo de curado	150
5.1.2.2. Análisis de $R_p(f)$ de la impedancia representada como $R_p(f)/C_p(f)$	152
5.1.2.3. Análisis DIA	157
5.1.2.4. Análisis del CEE	159
5.1.1.4.1. Relajaciones en la impedancia.....	161
5.1.1.4.2. Análisis de las resistencias de CEE	162
5.1.2.5. Ciclos de secado-saturado de las muestras	164
5.1.2.6. Análisis de las propiedades mecánicas	171
5.1.2.7. Modelos de hidratación	173
5.1.2.8. Análisis de la microestructura.....	178
5.1.2.9. Estudio de la microscopía (SEM)	182
5.1.2.10. Porosimetría de mercurio	183
5.1.2.11 Conclusiones parciales.....	186
5.1.2. Morteros de Silicoaluminato de calcio vítreo (VCAS).....	188
5.1.3.1. Análisis de la conductividad eléctrica por frecuencias	187
5.1.3.1.1. Análisis de la conductividad real en función de la frecuencia y el tiempo de curado	189
5.1.3.1.2. Análisis de la conductividad imaginaria en función de la frecuencia y el tiempo de curado	189
5.1.3.2. Análisis de $R_p(f)$ de la impedancia representada como $R_p(f)/C_p(f)$	191
5.1.3.3. Análisis DIA	192
5.1.3.4. Análisis del CEE	195
5.1.1.3.1. Relajaciones en la impedancia.....	196
5.1.1.3.2. Análisis de las resistencias de CEE	200
5.1.3.5. Análisis de las propiedades mecánicas	201
5.1.3.6. Modelos de hidratación	203
5.1.3.7. Análisis de la microestructura.....	207
5.1.3.8. Estudio de la microscopía (SEM)	208
5.1.3.9. Porosimetría de mercurio	210



5.1.3.10 Conclusiones parciales.....	213
5.2 Morteros y hormigones. Probetas cilíndricas	215
5.2.1. Morteros de Cemento Portland (OPC)	215
5.2.1.1. Análisis de la conductividad eléctrica por frecuencias	215
5.2.1.1.1. Análisis de la conductividad real en función de la frecuencia y el tiempo de curado	215
5.2.1.1.2. Análisis de la conductividad imaginaria en función de la frecuencia y el tiempo de curado	217
5.2.1.2. Análisis de $R_p(f)$ de la impedancia representada como $R_p(f)/C_p(f)$	219
5.2.1.3. Análisis DIA	224
5.2.1.4. Análisis del CEE	226
5.2.1.4.1. Relajaciones en la impedancia.....	229
5.2.1.4.2. Análisis de las resistencias de CEE	231
5.2.1.5. Análisis de las propiedades mecánicas	234
5.2.1.6. Modelos de hidratación	234
5.2.1.7. Porosimetría de mercurio	239
5.2.1.8 Conclusiones parciales.....	243
5.4 Bibliografía.....	244
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y DISPOSICIONES FINALES.....	249
6.1 Conclusiones generales	249
6.2 Disposiciones finales: futuras líneas de investigación	250
CAPÍTULO 7. ANEXO.....	253
7.1 Índice de figuras	253
7.2 Índice de Tablas	261

NOMENCLATURA EMPLEADA

α : Exponente del CPE

a/c: Relación agua/cemento

a/con: Relación agua/conglomerante

c/A: Relación cemento/arena

CCA: Ceniza de cáscara de arroz.

CEE: Circuito eléctrico equivalente

CEM: Cemento

CPE: Elemento de pase constante

dc: corriente continua

DIA: Differential Impedance Analysis

EIE: Espectroscopía de Impedancia Eléctrica

f: frecuencia

F: Frecuencia característica de una relajación

FCC: Catalizador de Craqueo Catalítico

Im(Y): Parte imaginaria de Y

Im(Z) Parte imaginaria de Z

LEVM: Nombre del Software libre de J.R. Macdonald basado en un sistema de ajuste complejo no lineal (CNLS).

OPC: Cemento Portland

Q: Factor del CPE

R: Resistencia óhmica

R₁: Resistencia eléctrica del mortero del primer R/CPE



R_2 : Resistencia eléctrica del mortero del segundo R/CPE

R_{com} : Resistencia mecánica a la compresión

R_{dc} : Resistencia en corriente continua

$Re(Y)$: Parte real de Y

$Re(Z)$: Parte real de Z

R_{flex} : Resistencia mecánica a la flexo-tracción

T: Constante de tiempo de una relajación

t: tiempo

VCAS: Silicoaluminato de calcio vítreo

Y: Admitancia eléctrica

Z: Impedancia eléctrica

ρ_{dc} : Resistividad en corriente continua



1. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. ASPECTOS GENERALES

En esta Tesis Doctoral se han estudiado las propiedades eléctricas de materiales porosos saturados mediante la aplicación de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Eléctrica.

Dicho estudio se centra en el desarrollo de un método de medida para materiales de construcción convencionales como lo son los morteros y hormigones de Cemento Portland, así como la comparación e idoneidad del método con materiales conglomerantes alternativos al Cemento Portland.

La reutilización de residuos agrícolas, industriales o de la propia construcción en el campo de la ingeniería civil está en auge en estos últimos años, debido a los problemas económicos y sobre todo ecológicos que han surgido, así como los avances en el campo de la Ciencia de los Materiales. Según los últimos datos de la fuente GCP (Global Carbon Project), la producción de CO₂ y su contribución a la contaminación de la atmósfera alcanzó el 142% del nivel preindustrial en 2013, principalmente debido a las emisiones procedentes de la combustión de combustibles fósiles y la producción de Cemento Portland [1].

A su vez, la producción de Cemento Portland requiere de una gran cantidad de energía (en torno a 850 Kcal por Kg de Clinker producido), así como se produce una elevada emisión de CO₂ a la atmósfera en el proceso, aproximadamente de 0.8-1.2 toneladas de CO₂ con cada tonelada de cemento producido [2]. Por ello, diversos estudios se encaminan a la disminución de las emisiones de dicho gas con el fin de minimizar el impacto ambiental generado por la industria del cemento [3-6], fomentando conglomerantes alternativos al Cemento Portland mediante la reutilización de productos y subproductos de residuos agrícolas e industriales para disminuir el consumo energético y la emisión de gases invernadero [7].

La importancia de la reutilización de materiales como productos alternativos al Cemento Portland en el campo de la Construcción e Ingeniería Civil es una de las grandes líneas desarrollada por los investigadores del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH) desde hace más de 20 años.

Así mismo, el conocimiento de las características físico químicas, de la microestructura y de la porosidad de los materiales de construcción presenta una gran relevancia en el estudio de su durabilidad, ya que está fuertemente relacionada con su uso y su vida útil. La porosidad es la vía de comunicación de los materiales con el medio exterior y aunque tengan un buen comportamiento estructural, existen circunstancias que los alteran como la presencia de atmósferas agresivas. Por

tanto, la porosidad de los materiales es uno de los grandes factores que afecta a su durabilidad frente a estas situaciones adversas, así como de su resistencia a esfuerzos externos.

La porosidad de los materiales puede determinarse mediante técnicas destructivas como el Método de Ensayo para piedra natural [8], donde se conoce la porosidad accesible, porosidad inaccesible, porosidad total y compacidad. También existen los métodos de permeabilidad de líquidos (succión) y de gases (adsorción) [9-11]. El primero relaciona la capacidad de retener agua con la distribución de su sistema de poros, y así caracteriza la porosidad accesible. Por otra parte, la adsorción de N₂ trabaja con las isothermas de adsorción, de donde se obtienen coeficientes de permeabilidad intrínseca y extrínseca [12]. Además, podemos nombrar la picnometría de He, que determina la porosidad real por el volumen total de He que pasa a rellenar todo el hueco accesible [13] y la porosimetría de intrusión de Hg, donde el mercurio se introduce en el entramado poroso por la aplicación de una presión creciente, y se obtienen diagramas de distribución de tamaño de acceso de poro [14-16].

La geometría y conectividad porosa también son estudiadas mediante dos técnicas directas, la Microscopía Electrónica de Barrido [17] y la Microtomografía de rayos-X [18], métodos no destructivos que aportan información sobre la conexión y distribución porosa.

Por otra parte, han aparecido otros métodos de caracterización de materiales porosos aplicados con técnicas no destructivas e indirectas como la Técnica de Ultrasonidos [19], y la Espectroscopía de Impedancia Eléctrica. El análisis de la Espectroscopía de Impedancia Eléctrica se ha empleado en diversos campos, para el estudio de materiales porosos húmedos como son las cerámicas, suelos, rocas, membranas biológicas y materiales de construcción; en concreto, se ha empleado en el estudio de la corrosión del acero en el hormigón y su caracterización microestructural [20].

1.2. RELEVANCIA DEL TEMA

Como se ha comentado anteriormente, el uso de cemento Portland lleva asociado un alto impacto ambiental [21], por ello y dado que su consumo mundial sigue aumentando, se están estudiando otros materiales alternativos como son los cementos de sulfoaluminato de calcio, cementos belíticos, o los cementos activados alcalinamente, también conocidos como geopolímeros, que adquieren propiedades químicas y físicas tales, que se consideran por muchos investigadores, la tercera generación de materiales de construcción tras la cal y el Portland [22].

Los conglomerantes basados en cementos de activación alcalina o geopolímeros son cada vez más relevantes en el campo de la investigación en materiales de construcción. Sin embargo, muchos de estos materiales, aun con muy buenas prestaciones mecánicas no están exentos de problemas. Así, pueden presentar problemas de trabajabilidad a la hora de su fabricación y puesta en obra. Al mismo tiempo, y en general, el empleo de aditivos comerciales convencionales no otorga mejoras, debido principalmente, a que la alta alcalinidad de estas matrices destruye los principios activos de dichos aditivos. Es por ello, que en la bibliografía se encuentran numerosas referencias donde se estudia el comportamiento de matrices de cemento con diferentes aditivos, sin embargo, son menos numerosas las que hacen referencia al uso de aditivos químicos comerciales en pastas, morteros y hormigones activados alcalinamente [23].

Por otro lado, la técnica que se emplea en el desarrollo de esta Tesis, para caracterizar la microestructura de las muestras, es la Espectroscopía de Impedancia Eléctrica (EIE), que se caracteriza por ser un método no destructivo, de fácil manejo, preciso y rápido. Es una técnica relevante en el estudio de la corrosión de armaduras en hormigón armado, y está ampliamente aceptada por estudios electroquímicos y estructurales debido a la precisión de los datos obtenidos. Proporciona información fundamental sobre las características del sistema, aunque en ocasiones, puede entrañar alguna dificultad en la interpretación de los resultados. Esta técnica fue empleada por primera vez a finales del siglo XX en la corrosión de armaduras, y a día de hoy está considerada como una gran ayuda técnica para entender el comportamiento del conjunto acero-hormigón [24].

Esta Tesis Doctoral se centra en la caracterización mediante el método EIE de materiales fabricados a partir de Cemento Portland (morteros y hormigones) y lo que es mucho más novedoso, con morteros fabricados con geopolímeros a partir de dos tipos de residuos, uno derivado de la industria del vidrio y el otro derivado de la industria del petróleo.

1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente Tesis se encuentra dividida en 7 capítulos.

En el *Capítulo 1* se plantea una breve introducción del método de medida que se emplea para la caracterización de los materiales utilizados, así como la relevancia del tema y la estructura de la Tesis.

En el *Capítulo 2* se realiza una revisión bibliográfica del estado del arte de la técnica empleada, de sus aplicaciones y de los materiales utilizados: el Cemento Portland,

la activación alcalina, así como el uso en estos tipos de morteros de los aditivos químicos comerciales.

En el *Capítulo 3* se expone de manera concisa el objetivo general de esta Tesis Doctoral y los objetivos específicos.

El *Capítulo 4* describe todos aquellos equipos y materiales empleados para la elaboración de las experiencias de la Tesis, así como la metodología seguida para su desarrollo y preparación de muestras. Además, se presenta el Método EIE, en qué consiste, así como las etapas en las que se divide el proceso de medida y calibración. Se detalla cómo se evalúan los distintos parámetros eléctricos asociados a la microestructura y cómo se adecúa a un modelo eléctrico que ayuda a interpretar la evolución de la microestructura, la hidratación y/o la geopolimerización.

En el *Capítulo 5* se presenta los resultados y discusión de los datos analizados de morteros fabricados con probetas prismáticas de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ de Cemento Portland y de geopolímeros de dos tipos, fabricados con distintos tipos de residuos (FCC y VCAS), desde los puntos de vista: eléctrico, mecánico y microestructural.

Se estudia la influencia de las diferentes relaciones agua-cemento (a/c) en los morteros de Cemento Portland, para conocer la influencia de ésta en la porosidad de las muestras cuando se aplica este método. Además, se estudia la idoneidad del método de impedancia eléctrica empleado en morteros de activación alcalina fabricados con un residuo de la industria del petróleo como precursor. Dicho material es el Catalizador de Craqueo Catalítico (FCC) y se han estudiado dos dosificaciones diferentes, con y sin el empleo de aditivos químicos comerciales y usando como activador mezclas de hidróxido de sodio y silicato de sodio. Este último reactivo procede a su vez de distintas fuentes: uno comercial y otro que denominaremos alternativo y que se ha obtenido de la mezcla de hidróxido de sódico con ceniza de cáscara de arroz. Del mismo modo se estudian morteros de activación alcalina cuyo precursor procede de la industria del vidrio. Este material es el Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS), y también se empleado para fabricar mezclas con y sin el empleo de aditivos químicos comerciales, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 1.

La diferencia entre ambos residuos es que este último material (VCAS) posee un alto porcentaje de calcio en su composición a diferencia del FCC, lo que supone la formación de distintos productos de hidratación y geopolimerización en dichos morteros de activación alcalina.

También se analiza la microestructura de las muestras en función de los cambios que se produzcan en los parámetros eléctricos tras 7 ciclos de secado-saturado en vacío de las probetas de mortero de OPC y FCC.

Este capítulo concluye con el estudio de morteros y hormigones de OPC fabricados con probetas de distinta geometría a las previamente analizadas (probetas cilíndricas de 15x30 cm² frente a las prismáticas de 4x4x16 cm³), con dos relaciones a/c (0,4 y 0,5), para evaluar la influencia del tipo de amasado y la geometría de la muestra de estudio.

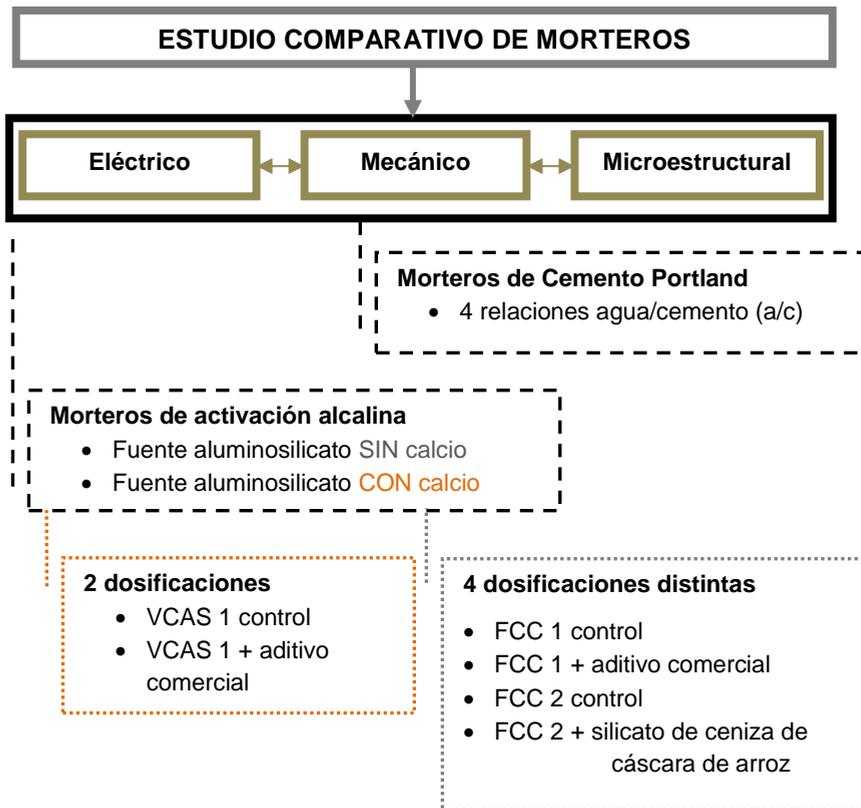


Figura 1. Esquema del estudio de morteros de cemento Portland y activación alcalina.

En el *Capítulo 6* se exponen las principales conclusiones obtenidas tras el trabajo de investigación presentado y se proponen unas futuras líneas de investigación planteadas a raíz de los datos obtenidos en esta Tesis Doctoral.

El *Capítulo 7* incluye los anexos de figuras y tablas empleadas en la Tesis Doctora.

1.4. Bibliografía

- [1] C. Le Queré, R. Moriarty, R. M. Andrew, G.P. Peters, P. Ciais, P. Friedlingstein, S.D. Jones, S. Sitch, P. Tans, A. Arneeth, T.A. Boden, L. Bopp, J.G. Houghton, J.I. House, A.K. Jain, T. Johannessen, E. Kato, R. F. Keeling, V. Kitidis, K. Klein, C. koven, C.S. Landa. Global Carbon Budget 2014. *Earth Systems Science Data Discuss.* Vol 6, pp 1–90, (2014).
- [2] L. Reig, M.M. Tashima, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials* 43, pp 98–106 (2013).
- [3] M. Pigeon & R. Cantin. Flexural properties of Steel fiber-reinforced concretes at low temperatures. *Cement and Concrete Composites* 20(5): pp 365-375 (1998).
- [4] Y. Semsi G.I. Sezer, H. Sengül. The effect of high temperature on the compressive strength of mortars. *Construction and Building Materials* 35. pp 97-100 (2012).
- [5] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A.F. Camões, M. Jamshidi, Y. Ding. Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? *Construction and Building Materials* 30. pp 400–405 (2012).
- [6] Z. Yunsheng, S. Wei. Fly ash based geopolymer concrete. *Journal of Materials Science* 45, (3), pp 607–615 (2006).
- [7] E.M. Gartner. Industrially interesting approaches to low-CO₂ cements. *Cement and Concrete Research* 34(9): pp 1489-1498 (2004).
- [8] NORMA UNE-EN 1936:2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente de la porosidad abierta y total. (Fecha edición 2007/03/21)
- [9] H. Loosveldt, M. Lion, F. Skoczylas, Z. Lafhaj, M. Sersa. Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar. *Cement and Concrete Research* 35(10): pp 1937-1942 (2005)
- [10] C. Andrade V.M. Blanco, A. Collazo, M. Keddami, X.R. Novoa, H. Takenouti. Cement paste hardening process studied by impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 44, pp 4312-4318 (1999).

- [11] P. A. Claisse, E. Ganjian and T. A. Adhama. Vacuum-air permeability test for in situ assessment of cover concrete. *Cement and Concrete Research*, 33, pp 47-53 (2003).
- [12] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E.Teller. Absorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60, pp 309-319 (1983).
- [13] S.Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas,M. Thommes Characterization of porous solids and powders. *Particle Technology Series 16*. First Edition (2005).
- [14] R. A. Cook, K. C. Hove. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 29, pp 933-943 (1999).
- [15] S. Diamond. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30, pp 1517-1525 (2000).
- [16] R. Kumara, B. Bhattacharjee. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33, pp 155-164 (2003).
- [17] Y. Wang. A fractal study of the fracture surfaces of cement pastes and mortars using a stereoscopic SEM method. *Cement and Concrete Research*, 31, pp 1385-1392 (2001).
- [18] D.P. Bentz, D.A.Quenard, J. Kunzel P.F. Brauchel, F. Peyrin. Microstructure and transport properties of porous building materials. II: Three-Dimensional X-ray tomographic studies. *Materials and Structures*, 33, pp 147-153 (2000).
- [19] M. Hernández J.J. Anaya, L.G. Ullate, A. Ibáñez. Effect of the fluid in the inclusions of cement paste on the ultrasonic velocity. *Ultrasonics*, 42, pp 868-869 (2004).
- [20] E.J. Garboczi, P. Dale, K.A. Benz, S. Nicos, S. Martys, P.E. Stuzman. An electronic monograph: Modeling and measuring the structure and properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Resource*, 31, pp 1501-1514 (2001).
- [21] L. Szabó, I. Hidalgo, C.J. Ciscar, A. Soria. CO₂ emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case. *Energy Policy*, 34, pp 72-87 (2006).
- [22] G. Gartner. Industrially interesting approaches to low-CO₂ cements. *Cement and Concrete Research*, 34, pp 1489-1498 (2004).



[23] M. Palacios, F. Puertas. Effect superplasticizer and Shinkrage-reducing admixtures on alkali activated slag pastes and mortars. *Cement and Concrete Research* 35. pp 1358-1367 (2005).

[24] W. Aperador, D. Arnoldo, E. Vera. EIS monitoring of embedded steel in alkali activated concrete exposed to carbonation. *Revista Ingeniería de Construcción*. 26, (1). pp 81-94 (2011).

2. CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1. Contexto histórico.

El hormigón es una mezcla homogénea de áridos finos y gruesos con un conglomerante hidráulico. De la reacción entre el cemento, y agua en las debidas proporciones, este conglomerante adquiere propiedades óptimas de fraguado y endurecimiento. En el momento de su amasado pueden añadirse otros productos o materiales para mejorar algunas de sus propiedades con el fin de mejorar o adaptar entre otros parámetros su reología.

El hormigón es el material de construcción más empleado a nivel mundial tanto en países desarrollados como en vías de desarrollo. Su hegemonía frente a otros materiales se debe entre otras razones a su versatilidad, resistencia mecánica y durabilidad frente al paso del tiempo además de ser el más económico. Por lo tanto, no tiene grandes competidores ya que en conjunto es un buen material de altas prestaciones.

El Cemento Portland es el conglomerante más utilizado, además de ser el de mayor producción a nivel mundial. Su fabricación es un proceso complejo en el que las materias primas se transforman en un material de elevadas prestaciones tecnológicas. Dichas materias son esencialmente minerales de origen natural, o productos o residuos industriales [1]. Según la UNE-EN 197-1:2000 [2] es un conglomerante hidráulico. Un material inorgánico que finamente molido y amasado con agua forma una pasta con capacidad de fraguado y endurece en virtud de unas reacciones y procesos de hidratación. Una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.

Formado principalmente a partir de caliza y arcilla con una composición determinada, la mezcla se calcina entre 1200-1350 °C, y se obtiene un material granular de color gris oscuro denominado el clinker [2]. Una vez enfriado es molido junto con el yeso para dar lugar al cemento.

Por contrapartida, la producción de cemento emite una alta emisión de CO₂ y representa aproximadamente un 9% del total de los gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera [3].

Los últimos datos de *Global Carbon Project* revelan que la huella de CO₂ que aporta la combustión de combustibles fósiles y producción de cemento seguirá incrementándose hasta el 150% con el paso de los años debido principalmente al crecimiento mundial de la población [4].

Es por ello que, en las últimas décadas, los científicos se han centrado en estudiar la idoneidad de materiales alternativos al cemento que puedan ser utilizados como sustitutos de parte del mismo, y materiales que provengan de residuos o subproductos industriales y que tengan un carácter puzolánico, de mezclas con capacidad conglomerante, con resistencias mecánicas aceptables y que sean durables al paso del tiempo. La búsqueda de materiales sustitutos del Cemento Portland está en auge, y su principal objetivo es el de producir hormigones con buenas prestaciones bajo una estructura medioambiental sostenible.

En este sentido, la utilización de adiciones minerales en matrices de Cemento Portland es una forma de reducir el impacto medioambiental que provoca la producción de clinker, además de aportar beneficios como la reducción de su porosidad, principalmente gracias al tamaño de partícula que mejora la compacidad de las mezclas.

Consecuentemente han aparecido otras alternativas que se han estudiado en los últimos años para mejorar la huella medioambiental y cuya fabricación no suponga un consumo energético tan alto y satisfaga los problemas de durabilidad como, por ejemplo, los cementos belíticos, cementos sulfatados y cementos activados alcalinamente [5]. El uso de estos materiales residuales puzolánicos conlleva una mejora doble, por un lado, se consumen subproductos de otros procesos industriales, y por otro la sustitución de parte de cemento [6-7].

2.2. La hidratación del cemento

El cemento portland está formado principalmente por una serie de productos que al entrar en contacto directo con el agua se producen una serie de reacciones químicas que hace que la pasta pueda fraguar y endurecer; a estas reacciones se les conoce como hidratación del cemento [8].

El proceso de hidratación se desarrolla en su mayoría en el primer mes, pero continúa a lo largo del tiempo mientras que existan las condiciones adecuadas de temperatura, humedad y espacio suficiente para la formación de los nuevos productos de hidratación.

Los silicatos tricálcico (C_3S) y bicálcico (C_2S) que contiene el cemento, en contacto con el agua se hidratan y forman hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) y silicatos cálcicos hidratados (C-S-H); en los primeros momentos del fraguado parte del aluminato tricálcico reacciona con yeso y agua para formar la etringita, que a tiempos más largos se descompone en monosulfoaluminato de calcio hidratado. Con el tiempo el aluminato tricálcico (C_3A) también reacciona con el agua y el $Ca(OH)_2$ para formar aluminatos cálcicos hidratados y la fase ferrítica del cemento también se hidrata. En

la Tabla 2.1 se puede observar las principales transformaciones durante el proceso de hidratación.

Tabla 2.1 Reacciones de Hidratación de los Compuestos del Cemento Portland (Expresados en óxidos)

2 (3CaO•SiO ₂) Silicato tricálcico	+ 6 H ₂ O	= 3CaO•2SiO ₂ •3H ₂ O Silicato de calcio hidratado (C-S- H)	+ 3 (Ca(OH) ₂) Hidróxido de calcio
2 (2CaO•SiO ₂) Silicato bicálcico	+ 4 H ₂ O	= 3CaO•2SiO ₂ •3H ₂ O Silicato de calcio hidratado (C-S- H)	+ Ca(OH) ₂ Hidróxido de calcio. Portlandita
3CaO•Al ₂ O ₃ Aluminato tricálcico	+ 3 (CaSO ₄ •2H ₂ O) yeso	+ 26 H ₂ O	= 3CaO•Al ₂ O ₃ •3CaSO ₄ •32H ₂ O Etringita
2 (3CaO•Al ₂ O ₃) Aluminato tricálcico	+ 3CaO•Al ₂ O ₃ •3CaSO ₄ •32H ₂ O Etringita	+ 4 H ₂ O	= 3CaO•Al ₂ O ₃ •CaSO ₄ •12H ₂ O) Monosulfoaluminato de calcio
3CaO •Al ₂ O ₃ Aluminato tricálcico	+ Ca(OH) ₂ Hidróxido de calcio	+ 12 H ₂ O	= 4CaO•Al ₂ O ₃ •13H ₂ O Aluminato tetacálcico hidratado

Los cristales que se forman se van entrelazando y a medida que avanza el proceso de hidratación van dando lugar a una matriz más resistente, que a su vez deja espacios vacíos que son ocupados principalmente por agua, hidróxido de calcio y C-S-H.

En la Figura 2.1 se aprecia la evolución de la formación de los componentes de hidratación a medida que incrementa el tiempo y el grado de hidratación de los mismos. Mientras que esto ocurre, el volumen de poros disminuye debido a que son llenados por estos nuevos productos, lo que a su vez va generando un incremento de resistencia en la matriz.

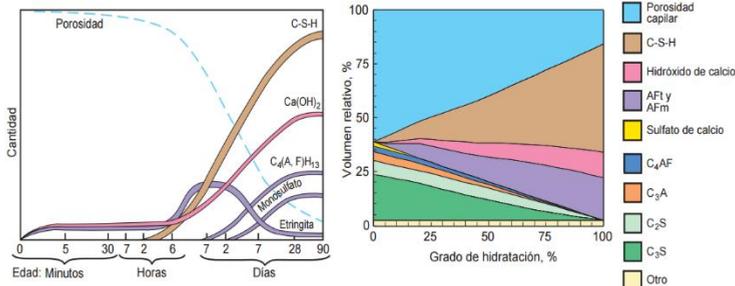


Figura 2.1 (Izquierda). Volúmenes relativos de los compuestos principales en la microestructura de las pastas de cemento en proceso de hidratación en función del tiempo.

(Derecha). Volumen de componentes en función del grado de hidratación estimado por el modelo de computadora para la relación agua-cemento de 0.50. Los valores son para la composición media de un cemento tipo I: C3S = 55%, C2S = 18%, C3A = 10% y C4AF = 8% [6, p. 55].

Los poros que quedan del proceso de hidratación del cemento y del proceso de compactación tienen una gran importancia en las propiedades físico-químicas de la matriz resultante. Estos poros tienen diámetros y características diferentes.

Los poros se clasifican dependiendo de su tamaño, pero no existe una clasificación única ya que son muchos los autores que han investigado esta característica y pueden existir algunas diferencias entre el rango de sus clasificaciones. Lo que no varía es el concepto de los factores que producen estos poros y la participación de cada tipo, en la resistencia y en la durabilidad del material.

Los poros tipo gel representan los espacios generados entre las capas de los C-S-H cuyos diámetros varían entre 0,5 a 2,5 nm. Estas dimensiones son tan pequeñas que no tienen un efecto directo sobre la resistencia y la permeabilidad de la matriz endurecida, sin embargo, si se retira bajo ciertas condiciones el agua que se encuentra entre estos poros se puede contribuir a un efecto de contracción por secado [9].

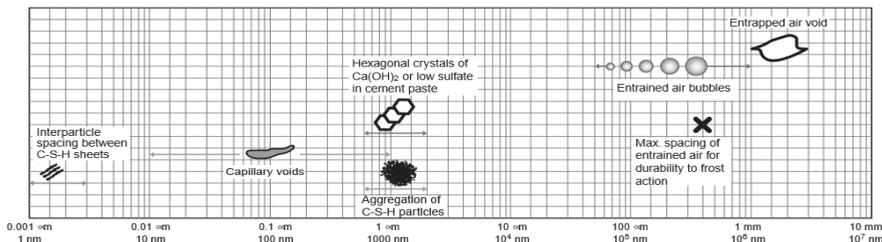


Figura 2.2. Rango dimensional de sólidos y poros en una pasta de cemento hidratada [7, p. 31]

Los poros capilares son aquellos espacios que no se ocuparon por material sólido de la pasta de cemento hidratado, Mehta y Monteiro estiman que 1 cm^3 de cemento, en la hidratación completa, requiere aproximadamente 2 cm^3 de espacio para albergar los productos de hidratación [8]. La relación agua/cemento (a/c) en la pasta influye en el diámetro de poro. A mayor cantidad de agua mayor diámetro y volumen de poros. Pero a su vez, estos diámetros disminuyen a medida que evoluciona el proceso de hidratación de la pasta, como se puede observar en la Figura 2.3.

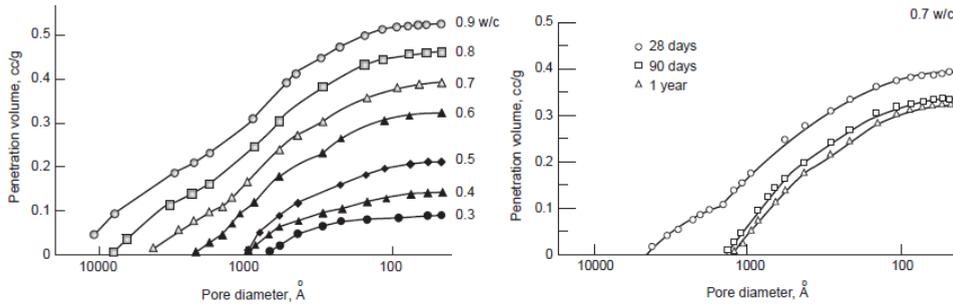


Figura 2.3. Distribución de tamaño de poro en pastas de cemento hidratadas [7, p. 33].

Cuando la porosidad capilar es menor que el valor crítico, la permeabilidad de la matriz disminuye notablemente. Esto se debe a la discontinuidad de los poros producto de la hidratación; en estas circunstancias los agentes externos tienen que pasar a través de los poros tipo gel, que en este caso controlan la permeabilidad del material, mientras que si la matriz es muy porosa la permeabilidad es controlada por los poros capilares [10].

Los poros capilares con diámetros mayores de 50 nm son los más influyentes en la resistencia y en la permeabilidad de la matriz, y los poros con diámetros menores a 50 nm , al igual que los poros tipo gel, contribuyen a un efecto de contracción por secado y a la fluencia.

Los poros o vacíos de aire son los poros con mayor tamaño, que pueden llegar a tener diámetros de $2 \times 10^5 \text{ nm}$ y pueden ocasionar efectos negativos en la resistencia y en la permeabilidad de la matriz.

La porosidad y la distribución de tamaños de poros son componentes críticos de la microestructura de los morteros y hormigones, ya que influyen tanto en la permeabilidad, así como en la resistencia mecánica del mismo [11]. Es importante conocer el contenido de poros de un material a base de cemento, debido a su influencia sobre las características físico-químicas del mismo [12]. La medida de la porosidad, se puede realizar por varios métodos como la Porosimetría de intrusión

de mercurio, isothermas de adsorción, desorción de nitrógeno, cálculos de porosidad total etc. Pero son métodos que implican la destrucción de la muestra. En este sentido la técnica de impedancia eléctrica es un método no destructivo, válido para conocer la estructura porosa de estos materiales.

2.3. Cementos alcalinos o geopolímeros

Los cementos alcalinos son materiales mecánicamente resistentes obtenidos a partir de la reacción de un material silicoaluminoso con una solución de alta alcalinidad, donde se produce un conjunto de reacciones de disolución y precipitación. También son conocidos como geopolímeros, geocementos y cementos activados alcalinamente [13-16].

La activación alcalina es un proceso químico en el cual un material pulverulento de naturaleza silicoaluminosa, se mezcla con un activador alcalino para generar una pasta con capacidad de fraguar y endurecer en un corto periodo de tiempo [17]. Este proceso químico permite la transformación de una estructura vítrea en un matriz cementante compacta. El componente alcalino actúa como un elemento formador de la estructura de los nuevos productos cementantes.

Estos polímeros inorgánicos poseen además una gran variedad de propiedades y características como elevada resistencia mecánica, baja retracción y un fraguado controlable, así como resistencia a medios agresivos y al fuego o baja conductividad térmica. Pero todas estas propiedades están fuertemente relacionadas con las materias primas empleadas y sus condiciones de preparación.

Según la bibliografía, aquellos conglomerantes que se obtienen a través de la activación alcalina de fuentes de aluminosilicatos son en general más resistentes mecánicamente, más durables y estables al paso del tiempo. Debido a esto, y a la disminución de las emisiones de CO₂ por la reducción del consumo de cemento Portland, numerosos grupos de investigación han empezado a centrar sus objetivos en el estudio de este tipo de compuestos.

Para poder situarnos cronológicamente, tal y como expuso en su Tesis el Doctor Mauro Tashima [18], se han recogido a continuación, los primeros trabajos de activación alcalina y su evolución y relevancia hasta la actualidad, tal y como muestra la Tabla 2.2

Tabla 2.2. Desarrollo cronológico de materiales activados alcalinamente.

AÑO	AUTORES	RELEVANCIA DEL TEMA
1930	Kuhl	Uso de escorias en cemento
1940	Purdon	Combinación de álcalis y escoria
1957	Glukhovskiy	Bases teóricas y desarrollo de los cementos alcalinos
1979	Davidovits	Se establece el término GEOPOLÍMERO
1983	Forss	F-cement (escoria-álcali-superplastificante)
1985	Davidovits y Sawyer	Patente "Cemento Pyrament"
1994	Krivenko	Se establece el término "Alkaline cements"
1997	Fernández y Puertas	Alkali activated slag cements: Kinetic studies
1999	Roy	Opportunities and challenges of alkali-activated cements
1999	Palomo	Alkali-activated fly ash- a cement for the future
2001	Bakharev	Alkali-activated slag concrete
2002	Xu y van Deventer	Geopolymerization of multiple minerals
2006	Shi, Krivenko y Roy	Alkali activated cements and concrete
2007	Duxon y colaboradores	Geopolymers technology: current state of art
2007	Van Deventer y Palomo	Comité técnico RILEM: Alkali activated Materials
2008	Davidovits	Geopolymer chemistry and applicatios
2009	Provis y van Deventer	Geopolymer: structure, processing, properties and industrial applicatios
2010	Soriano y colaboradores	Catalizador de craqueo catalítico. Geopolímeros
2011	Tashima y colaboradores	Novel geopolymeric material cured at room temperature
2013	Mejía y colaboradores	Ceniza de cascara de arroz como fuente de sílice
2014	Palomo y Krivenko	A review on alkaline activation: new analytical perpectives

Dada la importancia de la naturaleza de las materias primas, se pueden diferenciar dos grandes grupos. Los de origen natural (arcillas) o artificial (escorias de alto horno y cenizas volantes silicoaluminosas principalmente) y a su vez, estas últimas en dos grupos:

- 1) Materiales ricos en CaO , SiO_2 y Al_2O_3 . Principalmente representados por las escorias vítreas de alto horno. El producto de reacción principal que se forma es un el CSH (Silicato Cálcico Hidratado) similar al del cemento Portland, pero con un alto porcentaje de aluminio [19].
- 2) Materiales ricos en SiO_2 y Al_2O_3 con bajos contenidos en CaO . Son del tipo metakaolín y cenizas volantes silicoaluminosas. En su activación en medios fuertemente alcalinos se obtiene como principales productos de reacción un aluminosilicato alcalino también denominado Gel tipo NASH, con una estructura tridimensional [20].

En la presente Tesis Doctoral se utilizarán materiales de ambos grupos en la fabricación de morteros de activación alcalina.

En la década de los 50, Glukhovsky propuso un modelo general para describir los mecanismos que regulan la activación alcalina de los materiales silicoaluminosos, y consta de tres etapas fundamentales [21].

Destrucción-Coagulación: Esta etapa se basa en la ruptura de los enlaces Si-O-Si, Al-O-Al y Al-O-Si de la materia prima. Esa rotura de los enlaces se consigue variando la fuerza iónica del medio, e incrementando el pH del medio.

Coagulación-Condensación: En esta segunda etapa, la acumulación de los productos disgregados da lugar a un mayor contacto entre los mismos formándose una estructura de coagulación en la que ocurren los procesos de policondensación.

Condensación-Cristalización: En esta etapa se genera el producto final de reacción. La presencia de partículas de la fase sólida inicial, al igual que la estructura condensada da origen a la precipitación de productos, cuya composición está determinada por la composición mineralógica y química de la fase inicial, la naturaleza del componente alcalino y las condiciones de endurecimiento [22].

En la Figura 2.4 se muestra un esquema de los procesos nanoestructurales de los productos de reacción. Se tienen en cuenta las dos etapas controladoras de la síntesis de zeolitas en materiales silicoaluminosos activados con disoluciones alcalinas; primero la nucleación, donde los aluminosilicatos se disuelven en el medio alcalino y favorecen la formación de precursores zeolíticos, y la segunda etapa

donde los cristales empiezan a desarrollarse. Aunque los procesos se presentan linealmente estas etapas están solapadas y ocurren simultáneamente.

Tal y como resume en sus Tesis Doctoral María Criado Sanz [1] inicialmente el contacto de las partículas sólidas y la disolución alcalina causa la disolución del componente vítreo de las partículas sólidas dando lugar a la liberación de aluminosilicatos y silicatos, probablemente en formación monomérica.

Estos monómeros reaccionan entre sí para formar dímeros, los cuales a su vez reaccionan con otros monómeros para dar lugar a trímeros, tetrameros, etc. Cuando se alcanza un grado de saturación precipita un gel de aluminosilicato. Este gel es inicialmente rico en aluminio. La formación de este *Gel 1* se puede explicar por el mayor contenido de iones Al^{3+} en el medio alcalino en las primeras etapas del proceso, ya que el aluminio reactivo se disuelve más rápidamente que el silicio debido a que los enlaces Al-O son más débiles que los enlaces Si-O y por lo tanto son más fáciles de romper. A medida que la reacción progresa, más grupos Si-O de la fuente de partículas sólidas iniciales se disuelven, y va aumentando la concentración de silicio en el medio. El precursor zeolítico (gel N-A-S-H) se va enriqueciendo gradualmente en silicio y formará el *Gel 2* [23].

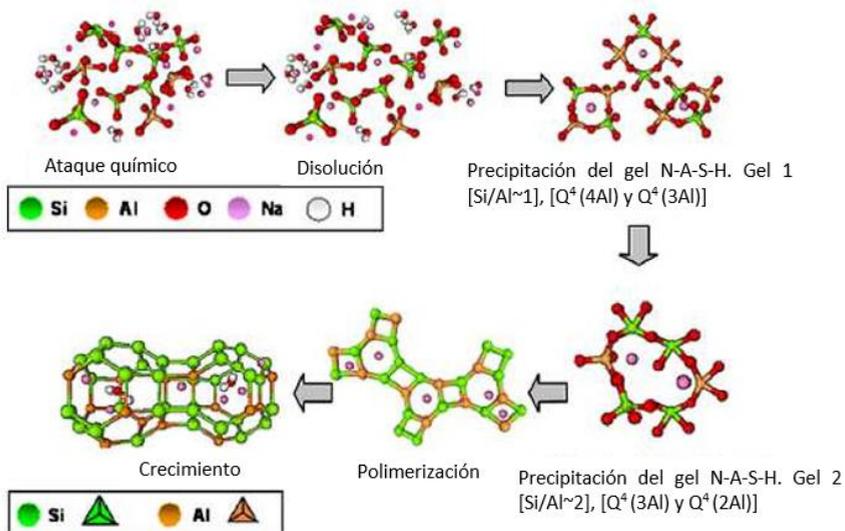


Figura 2.4. Modelo conceptual de la geopolimerización. Fuente "Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications". Ed. John L. 2006 [122, p. 63].

En resumen, se puede observar que para la formación de matrices activadas alcalinamente se requiere de dos componentes principales: el activador alcalino y la materia prima de origen silicoaluminoso. Y en función de esto, existen diversos factores que pueden influir en la formación de estos conglomerantes, como el tipo y concentración del activador, el tipo de material silicoaluminoso, la temperatura y las condiciones de curado.

2.4. La materia prima: Las puzolanas

La puzolana es un material silíceo o silicoaluminoso que en sí mismo posee poca o ninguna propiedad cementante, pero finamente dividida y en presencia de humedad reacciona químicamente con hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos que poseen propiedades cementantes. La utilización de puzolanas es una práctica más que habitual en la preparación de morteros y hormigones por las ventajas que esto supone. Pueden mejorar las resistencias mecánicas a tiempos largos gracias a la formación de cantidades adicionales de productos de hidratación, por la reacción del hidróxido de calcio liberado en la hidratación del cemento y la puzolana. Asimismo, mejoran la durabilidad frente a atmósferas agresivas por la compacidad y disminución de la red porosa de dichas mezclas [24].

En teoría, cualquier material inorgánico compuesto por sílice y alúmina en estado amorfo puede ser activado alcalinamente [22] y dentro de estos materiales se pueden incluir residuos agrícolas y/o industriales, materiales industriales o productos de síntesis.

Las materias primas más comúnmente utilizadas para la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente son la escoria de distintas procedencia y naturaleza [25-33], ceniza volante procedente de la combustión del carbón [34-38] y la arcilla calcinada, denominada metacaolín [39-42]. E incluso en ocasiones, una combinación de las mismas [43-45].

Las cenizas volcánicas y ciertas puzolanas naturales son también materiales silicoaluminosos susceptibles de ser activados alcalinamente [46-47]. Además, se han realizado estudios utilizando residuos de la construcción [48-54], residuos de la industria del vidrio [18] [52-55] como el Silicoaluminato de calcio vítreo (VCAS) y residuos de la industria petroquímica, como el catalizador gastado de craqueo catalítico [56-57]. Estos dos últimos materiales han sido los empleados para la realización de este trabajo de investigación.

2.4.1. Catalizador de craqueo catalítico (FCC)

La demanda de productos derivados del petróleo está en aumento constante, especialmente en el campo de los combustibles. El craqueo (cracking/desintegración), es el proceso básico utilizado para aumentar el rendimiento y la calidad de la gasolina. Existen tres tipos principalmente:

- Pirólisis o desintegración térmica, empleado principalmente en operaciones de coquificación y reducción de viscosidad.
- Craqueo catalítico, se emplea principalmente para fabricar gasolinas, olefinas C3/C4 e isobutano, por lo general mediante descomposición selectiva de destilados procesados con la ayuda de catalizadores.
- Hidrólisis, donde se emplea un catalizador diferente que en caso del craqueo catalítico y también se utiliza un ambiente de hidrógeno a presiones totales entre 50 y 170 atmósferas.

Las sustancias empleadas como catalizadores en las unidades de desintegración catalítica modernas son generalmente de naturaleza cristalina y algunas veces se denominan catalizadores zeolíticos, debido a que son silicatos modificados de alúmina hidratados con estructuras muy abiertas conteniendo túneles o cavidades [58].

Más de 400 refinerías de petróleo en todo el mundo refinan el petróleo crudo a través de las unidades de craqueo catalítico fluido y aproximadamente 160.000 toneladas de residuos de catalizador gastado se producen cada año en la industria petroquímica.

Estos catalizadores se van degradando con su uso, por lo que a largo plazo no es posible su reutilización debido a daños irreversibles en el material zeolítico. Por ello, el residuo de catalizador gastado podría exceder las 200.000 toneladas anuales a corto plazo [58]

Debido a su alto contenido de SiO_2 y Al_2O_3 este residuo ha sido reutilizado a nivel industrial como parte del proceso de clinkerización de cemento Portland [59], como árido fino para morteros [60], como sustituto del caolín en la industria cerámica [61] y como material puzolánico en matrices de cemento Portland [62-65]

Otras de las vías de reutilización de este residuo que se está llevando a cabo en los últimos años, es como material precursor en procesos de activación alcalina. El grupo de investigación al que pertenece la presente Tesis Doctoral, ha realizado estudios sobre la incorporación del FCC en conglomerantes activados alcalinamente [55-77] [65] donde se demuestra la capacidad de este material como

conglomerante geopolimérico mecánicamente estable, con una matriz compacta y con resistencias a compresión superiores a los 60 MPa, tanto a temperatura ambiente como en curados a elevadas temperaturas.

2.4.2. Silicoaluminato de calcio vítreo (VCAS)

El *Vitreous Calcium aluminosilicate* (VCAS) es un material que presenta en su composición química $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en estado vítreo. Se trata de un nuevo material puzolánico de elevada reactividad y adecuado para ser utilizado en conglomerantes con base de cemento Portland.

La tecnología del VCAS se desarrolló en E.E.U.U. y por primera vez a la industria del vidrio por Vitro Minerals en el año 2006. Lo patentó Hemmings y colaboradores en el año 2004 como “*White Pozzolan composition and blended cement containing same*” [66].

Este material puzolánico es blanco y de elevada reactividad, producido a partir de residuos provenientes de la fabricación de las fibras de vidrio. Su utilización en morteros y hormigones reduciría los desechos destinados a los vertederos en aproximadamente 200.000 toneladas/año además de contribuir a la disminución en el consumo de cemento Portland, por lo tanto, en el desarrollo sostenible.

Químicamente, el material VCAS presenta prácticamente toda su sílice en estado amorfo y con bajos contenidos en álcalis. En la Tabla 2.3 se muestra la composición química del VCAS facilitada por la empresa *Vitro Minerals*.

Tabla 2.3. Composición química del VCAS en tanto por ciento
Composición química del VCAS (%)

SiO_2	50-55	TiO_2	<1
Al_2O_3	15-20	P_2O_5	<0,1
Fe_2O_3	<1	MnO	<0,01
CaO	20-25	B_2O_3	0-6
MgO	<1	SO_3	<0,1
Na_2O	<1	Cr	<0,01
K_2O	<0,2	PF	<0,5

Si se compara su composición química con la de otras adiciones minerales, el VCAS se sitúa entre las cenizas volantes tipo C y tipo F (clasificación establecida por ASTM).

En la Figura 2.5 se muestra un diagrama ternario ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) donde se clasifican las adiciones minerales comúnmente utilizadas en los conglomerantes cementantes y se sitúa el VCAS.

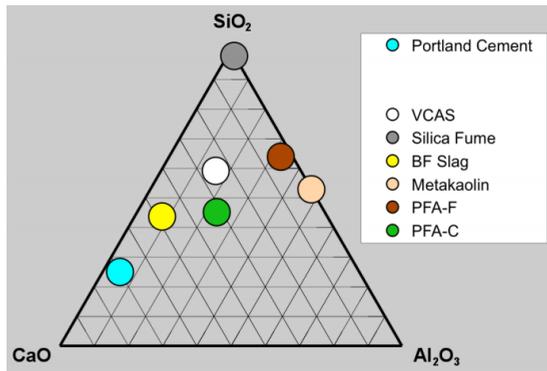


Figura 2.5. Diagrama ternario ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) de la composición de VCAS respecto de otras puzolanas. Facilitada por www.vitrominerals.com/wp-content.

Según la información facilitada en su ficha técnica, es una puzolana de elevada finura, pero con la gran ventaja de no demandar mucha agua, en comparación con otras puzolanas de elevada reactividad y finura.

En lo que respecta a la resistencia mecánica, la actividad puzolánica del VCAS es comparable al humo de sílice y al metacaolín, siempre que se aplique la normativa ASTM C618 [67] y ASTM C1240 [68].

Además de las buenas prestaciones mecánicas, la utilización de VCAS en conglomerantes a base de cemento Portland disminuye la permeabilidad y reduce las eflorescencias, por lo que aumenta la durabilidad de morteros y hormigones.

En la literatura se ha comprobado que el uso de VCAS como conglomerante es muy escaso y por eso se comenzó una línea de investigación en 2012 con la Tesis Doctoral del Doctor Mauro Tashima [18] en el grupo de investigación GIQUIMA, grupo al que pertenece la presente investigación, así como el Diploma de Estudios Avanzados (DEA) [69] de la autora de la presente Tesis, donde se realizó un estudio comparativo de materiales activados alcalinamente sometidos a elevadas temperaturas.

2.5. Aditivos químicos comerciales

La reología de las pastas, morteros y hormigones fabricados a partir de Cemento Portland es extremadamente distinta de la de matrices realizadas a partir de la activación alcalina. Muchos autores han estudiado la reología en pastas de cemento Portland como fase previa a la determinación de la reología de sus respectivos morteros y/o hormigones, y existen numerosos estudios sobre los primeros, pero es escasa la información que aparece sobre geopolímeros en este mismo campo.

En relación con las pastas de activación alcalina, es muy importante la relación agua/sólido, el tipo de activador y la cantidad, así como el material de partida a activar [70].

Lee y colaboradores [71] estudiaron la configuración y las propiedades mecánicas de la activación alcalina en morteros de ceniza volante y morteros de escoria a temperatura ambiente, así como la influencia de la escoria en la mezcla activada alcalinamente en la mejora de las propiedades mecánicas de la mezcla bajo condiciones de curado a temperatura ambiente. Sus conclusiones muestran que el tiempo de fraguado disminuye a medida que la cantidad de escoria y la concentración de la solución de NaOH aumentaban.

En la literatura aparecen algunas publicaciones sobre materiales geopolímeros y el efecto que tienen los procedimientos de curado, relación agua-conglomerante y la composición de la solución alcalina en el desarrollo de la resistencia mecánica y los productos de hidratación que se obtienen [72-75].

Puertas y colaboradores [76] tuvieron como objetivo determinar el efecto de factores tales como la naturaleza y la concentración del activador alcalino en la reología de pastas de escoria activada alcalinamente, mediante una comparación con los parámetros reológicos de cemento Portland. Los resultados mostraron que la reología de las pastas de activación se ve afectada por la naturaleza del activador.

Tras investigaciones previas del grupo GIQUIMA muchas de estas matrices activadas alcalinamente aun con muy buenas prestaciones mecánicas pueden presentar problemas de trabajabilidad a la hora de su fabricación y puesta en obra [77].

Hoy en día, los aditivos superplastificantes son un componente esencial en la preparación de hormigones con características mejoradas. Los aditivos de última generación basados en éteres policarboxilatos modifican tanto las propiedades del hormigón en estado fresco como endurecido, reduciendo el contenido de agua y/o

cemento posibilitando la incorporación de adiciones y mejorando su resistencia y su durabilidad.

La importancia de los aditivos superplastificantes no se limita a las posibilidades de desarrollo de sistemas cementantes con prestaciones mejoradas, sino que gracias a la posible reducción de agua y/o cemento se pueden incorporar materiales reciclados a los morteros y hormigones con beneficios económicos y medioambientales [78-80].

Las propiedades mecánicas de morteros y hormigones están determinadas por una parte por las características de los áridos y fundamentalmente por la microestructura de la pasta de cemento junto con las características de la interfase árido-pasta. La adsorción de los aditivos superplastificantes por las partículas del cemento produce una defloculación y dispersión de las mismas, que supone un aumento de trabajabilidad de la pasta. Esto permite o facilita fabricar morteros y hormigones con mayor trabajabilidad o tener menores relaciones agua-cemento, lo que implica mayores resistencias mecánicas.

En matrices no convencionales como lo son las activadas alcalinamente muchos de estos aditivos superplastificantes no son eficaces, dada la elevada alcalinidad de las matrices que elimina o modifica el efecto químico de los aditivos. Autores como Palacios y colaboradores [81] han estudiado la estabilidad de distintos aditivos superplastificantes en matrices activadas alcalinamente y aditivos reductores de la retracción en distintos medios, para evaluar los cambios estructurales que provoca este medio a los aditivos. El efecto de superplastificantes y reductores de la retracción en pastas y morteros activados alcalinamente preparados con escoria de alto horno difiere completamente del efecto de estos sobre el cemento Portland. La razón de esta diferencia de comportamiento se encuentra en las modificaciones que producen los medios alcalinos tales como las soluciones de NaOH y el Na_2SiO_3 en la estructura química de los aditivos químicos estudiados. De las mezclas estudiadas, la única cuya formulación no sufre alteraciones es la de Naftaleno-sulfonato en soluciones de NaOH donde, además, las resistencias mecánicas mejoran en comparación con las muestras sin aditivos. El rendimiento de esta mezcla es comparable a sus efectos sobre el cemento Portland en pastas y morteros.

Bakharev y colaboradores estudiaron la reología y resistencia mecánica de distintas dosificaciones de aditivos en morteros activados alcalinamente de escoria de alto horno, en función de las condiciones de curado, alta temperatura a 65°C húmedo y seco, comparadas con condiciones de cámara húmeda ($24 \pm 2^\circ\text{C}$ -95% HR), obteniendo los mejores resultado bajo las últimas [82].

Laskar y colaboradores [83] estudiaron el efecto de superplastificantes en hormigones activados alcalinamente de cenizas volantes. Concluyeron que el superplastificante empleado en sus muestras mejora la trabajabilidad, medida por el ensayo de asentamiento, para aquellas mezclas cuya solución de NaOH fuera igual o inferior a 4 Molar. Para concentraciones molares más altas de 4M la inclusión de superplastificantes tienen un efecto adverso.

Por otro lado, el grupo de investigación australiano de Nematollahi y colaboradores evaluaron la trabajabilidad de diferentes aditivos superplastificantes con distintos principios activos (naftaleno, melanina y policarboxilato) en matrices preparadas con activador multi compuesto de Na_2SiO_3 con NaOH de escoria, cenizas volantes y se comparó con mezclas preparadas exclusivamente con NaOH. Los resultados obtenidos al medir el escurrimiento de los hormigones fueron más elevados para las mezclas preparadas con el activador multicomponente. En la comparación de los principios activos, el único que tuvo efectos positivos aumentando su trabajabilidad en un 136% fue el que tiene el policarboxilato como principio activo, y con efecto adverso los de naftaleno [84].

Como se puede concretar, la literatura al respecto es escasa y contradictoria por lo que el campo de investigación en el uso de aditivos en geopolímeros es aún muy extenso.

2.6. Método de Espectroscopía de Impedancia Eléctrica. Origen y aplicaciones recientes en el campo de la construcción.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Eléctrica (EIE) es un método no destructivo para caracterizar sistemas de materiales sólidos y líquidos.

El uso del método EIE ya se conocía y se aplicaba en el área de la ingeniería eléctrica. Se comenzó a utilizar para el estudio y caracterización de materiales en la década de los 70 alcanzando gran aceptación, por caracterizar señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema y sus componentes. Lo tedioso de esta técnica hasta la fecha era el tratamiento de la información que era manual y se trazaban las gráficas en papel. Este problema se superó con el avance de los sistemas computarizados que facilitan la captura y organización de datos [85].

La popularidad que ha obtenido a día de hoy como herramienta analítica y de caracterización se debe principalmente a la ventaja que aportan las sencillas medidas eléctricas realizadas de manera precisa y automatizada. Además, estas medidas pueden relacionarse con un amplio número de fenómenos físicos como el transporte iónico, reacciones químicas, corrosión de armaduras, etc, y también con propiedades microestructurales: dieléctricas, conductividad en los sólidos, etc.

Uno de los aspectos más relevantes del EIE y que ha contribuido de manera notoria a su desarrollo es la discriminación que puede realizarse entre los fenómenos de interfase (contacto electrodo-muestra) y los propios de la muestra. En la interfase tienen lugar una serie de procesos característicos, principalmente procesos de transferencia de carga y difusión iónica, que se producen en una banda diferenciada del espectro y que son de gran interés en la caracterización de celdas electroquímicas. Además, los procesos propios de la muestra como la conducción iónica o las pérdidas dieléctricas pueden emplearse en sólidos porosos para conocer el nivel de saturación de la muestra.

Esta técnica no destructiva consiste en aplicar un estímulo eléctrico sobre la muestra con unos electrodos de contacto y medir su respuesta. A partir de estos valores y bajo unas condiciones adecuadas se puede esperar un comportamiento lineal del sistema y calcular su impedancia eléctrica $Z=V/I$ (Ley de Ohm) para cada frecuencia.

La forma estandarizada de medida de EIE se realiza mediante un campo eléctrico sinusoidal de baja intensidad. Este campo es aplicado con una frecuencia determinada, para la cual se obtiene la impedancia compleja a partir de su amplitud y su ángulo de desfase. Los equipos de medida permiten obtener valores de la impedancia para frecuencias que van desde los miliHercios hasta los MegaHercios ($10^{-4} - 10^6$ Hz). El espectro de impedancia es la representación gráfica del conjunto de valores que se obtienen a partir de un barrido en el rango de frecuencias de interés, a cada frecuencia le corresponde un valor de la impedancia.

Son numerosos los procesos que tienen lugar en la celda de medida cuando es sometida a la acción de un campo eléctrico y que determinan la impedancia total del sistema: transporte de electrones a través de los conductores electrónicos de las interfases de los electrodos (reacciones de oxidación-reducción), movimiento de cargas a través de la muestra (iones), acumulación y polarización de cargas en la interfase, polarización del medio, etc. [86-87].

Obviamente estos procesos no intervienen con la misma importancia en todos los casos. Los procesos que determinan la respuesta eléctrica en la baja frecuencia como los fenómenos de interfase se vuelven despreciables en la media-alta frecuencia donde predominan otros efectos. Asimismo, para una frecuencia dada dentro de un rango de frecuencias, el tipo y naturaleza de la muestra también hace prevalecer unos procesos sobre otros. Por eso, la EIE constituye una técnica eficaz de caracterización [88].

2.6.1. Origen: La impedancia y otras funciones de Immitancia.

La impedancia eléctrica es una magnitud compleja que expresa la relación entre la tensión y la intensidad de corriente, en un tiempo determinado. Su módulo establece la relación entre los valores máximos o los valores eficaces tensión y corriente [85]. La aplicación de un campo eléctrico mediante un diferencial de potencial creado por dos electrodos genera una corriente eléctrica o intensidad. En función de la respuesta existe un desfase entre la intensidad y la tensión aplicada.

Una señal sinusoidal $v(t) = V_m \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)$ con una frecuencia determinada $f = \omega/2\pi$, genera una intensidad sinusoidal de la misma frecuencia desfasada un ángulo φ dada en la ecuación (2.1):

$$i(t) = I_m \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \varphi). \quad (2.1)$$

La impedancia compleja $Z(\omega)$ relaciona ambas funciones; mostrada en la ecuación (2):

$$Z(\omega) = v(\omega, t) / i(\omega, t) \quad (2.2)$$

Por lo tanto, la impedancia está en función de la frecuencia angular ω . Esto se debe a que en sistemas complejos existen fenómenos inductivos y/o capacitivos que introducen este tipo de respuesta donde la intensidad generada para un mismo voltaje depende de la frecuencia del campo eléctrico.

El concepto de impedancia eléctrica se introdujo por primera vez por Oliver Heaviside en la década de 1890 y fue desarrollada en términos de vectores por Kennell y Steinmetz, citados por MacDonald en 1987 [89-92].

Por lo tanto, las magnitudes que definen la impedancia compleja (módulo y ángulo de desfase) pueden definirse como un único vector complejo dado por sus coordenadas rectangulares como se refleja en la ecuación (2.3):

$$Z = Z' + j \cdot Z'' \quad (2.3)$$

Siendo:

$j = \sqrt{-1}$ la unidad en los números complejos

Z' la parte real de la impedancia $\text{Re}(Z) = |Z| \cdot \cos\varphi$

Z'' la parte imaginaria de la impedancia $\text{Im}(Z) = |Z| \cdot \text{sen}\varphi$

En la Figura 2.6 se reproduce este diagrama de interpretación de la impedancia como vector en sus coordenadas rectangulares y polares.

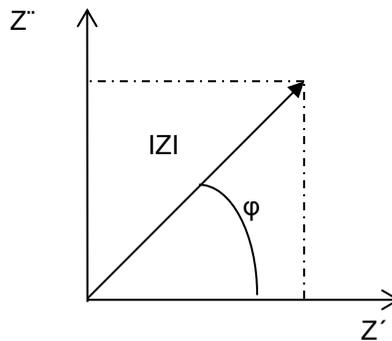


Figura 2.6. Representación del vector de Impedancia en el plano complejo

Donde:

$|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2}$ es el módulo de la Impedancia

$\varphi = \arctg [\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)]$ es el desfase

No obstante, existen otras funciones que pueden caracterizar la respuesta eléctrica y que están relacionadas con la impedancia. Por lo que si se toma el inverso del cociente $v(t)/i(t)$ como $i(t)/v(t)$ se obtiene la admitancia $Y = 1/Z$. Como se muestra en la ecuación (2.4).

Siendo:

$$Y = \text{Re}(Y) + j \cdot \text{Im}(Y) \quad (2.4)$$

Si bien, la impedancia presenta la propiedad de que su valor es la suma de las impedancias de los elementos dispuestos en serie, y, por lo tanto, se emplea en circuitos con este tipo de disposiciones. La admitancia se considera para disposiciones en paralelo.

Cabe destacar que tanto la impedancia como la admitancia son magnitudes extensivas donde se relacionan las medidas de intensidad (i) y tensión (v) de manera directa y no puede utilizarse como propiedades intrínsecas de las muestras, sino con características del sistema con una determinada geometría.

Por ello se recurre al empleo de funciones intensivas como la resistividad compleja ρ :

$$\rho(\omega) = Z \cdot A/L \rightarrow \rho(\omega) = \text{Re}(\rho) + j \cdot \text{Im}(\rho) \quad (2.5)$$

Y otras funciones también intensivas como la conductividad compleja σ :

$$\sigma(\omega) = Y \cdot L/A \rightarrow \sigma(\omega) = \text{Re}(\sigma) + j \cdot \text{Im}(\sigma) \quad (2.6)$$

Siendo:

A el área de la sección perpendicular al campo eléctrico

L la longitud de la muestra en la dirección del campo

El estudio analítico y la representación gráfica de estas funciones con respecto a la frecuencia suponen uno de los objetivos principales de la Espectroscopía de Impedancia eléctrica para la caracterización de materiales.

2.6.2. La EIE aplicada al campo de la construcción

A continuación, se ha realizado una revisión a través del tiempo, desde sus orígenes hasta la época actual, de los estudios de la aplicación del método de EIE a cementos, morteros y hormigones.

Para ello se ha representado un diagrama temporal con los principales autores que han dedicado sus investigaciones a este campo tal y como se muestra en la Figura 2.7.

Como se observa, las primeras aplicaciones de medidas eléctricas en materiales de construcción se sitúan en la década de los treinta del siglo XX con los autores Michelsen y Smith [93-94], y continuaron a lo largo de la siguiente década con los autores Maguire y Olsen [95]. Estas investigaciones versaban sobre la obtención del grado de hidratación en las primeras horas de materiales cementíceos a través de medidas de resistencia eléctrica. Se realizaban en corriente continua y con muestras desecadas.

Ya en la década de los sesenta el investigador R. Henry [96] encontró que la resistividad eléctrica del hormigón aumentaba con el tiempo y disminuía con el aumento de la salinidad del agua de la mezcla, sobre todo en las que se empleaban mayores relaciones agua/cemento (a/c). Asimismo, Montfore [97] estudió el efecto del medio húmedo sobre las muestras y el uso de adiciones puzolánicas en la resistencia eléctrica. Ya en la década de los setenta, los autores Harmond y Robson [98] aplicaron corriente alterna sobre las muestras de morteros y hormigones de cemento Portland.

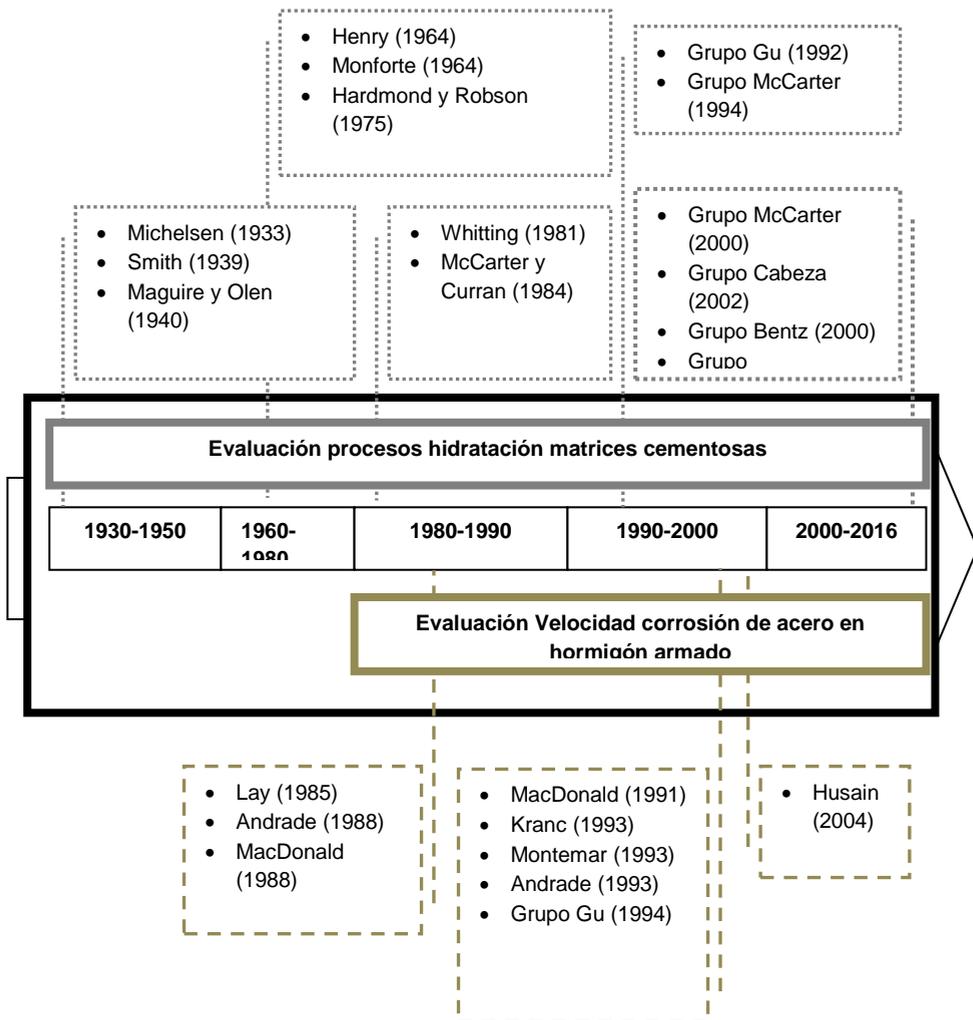


Figura 2.7. Revisión de los principales investigadores de la EIE aplicada a materiales cementicios

Entrando en la década de los ochenta se pueden diferenciar dos grandes líneas de investigación y son los antecedentes más inmediatos al uso de EIE propiamente dicha.

Por un lado, comienzan las investigaciones relacionadas con la evaluación de la velocidad de corrosión del acero en el hormigón armado, dado que la técnica de EIE es una poderosa técnica utilizada para caracterizar procesos electroquímicos no

homogéneos o materiales con muchas fases como lo son los morteros y hormigones. Puesto que esta técnica utiliza un amplio rango de frecuencias se considera que puede dar en gran detalle información sobre los mecanismos cinéticos de las reacciones electroquímicas, por ello se pueden identificar las propiedades dieléctricas del hormigón en sí (rango de frecuencias altas) o las características de la capa pasiva de la corrosión del acero (rango de bajas frecuencias) estudiadas por Andrade [99].

Además, diversas investigaciones han usado la técnica de EIE para caracterizar el comportamiento de la corrosión del acero dentro del hormigón, destacando autores como Lay [100], MacDonald [89-92], Kranc [101], Montemor [102], y Gu en 1994 [103], quienes también han publicado los resultados de sus investigaciones en la evaluación de los procesos de hidratación de matrices cementíceas aplicando este método de medida.

Siguiendo la línea previamente citada, donde se estudia el grado de hidratación del cemento en morteros y hormigones se pueden destacar que en la década de los ochenta el investigador Whittington y colaboradores [104] estudiaron la evolución de la resistividad de morteros y hormigones en función del tiempo durante los primeros meses de hidratación, donde destacan la rápida evolución de los primeros 20 días de curado mostrando un comportamiento asintótico a partir de esa edad. Y dentro de esta misma década, los científicos McCarter y Curran [105] publican cómo el proceso de hidratación afecta a la conducción del medio y a los procesos de polarización al cambiar la heterogeneidad del medio.

Ya en la época de los noventa se pueden diferenciar distintos grupos de investigación como los que se citan a continuación.

- **Grupo de Gu y colaboradores (1992-1993):** este grupo de investigación sostiene que el principal factor microestructural responsable del desarrollo del arco de frecuencia media-alta en el espectro de impedancia de pastas de cemento son las interfases, dado que es un material heterogéneo con una fase sólida formada por las partículas de cemento más o menos hidratadas y otra porosa con una solución conductora, siendo la interfase la zona comprendida entre ellas [103] [106-109].
- **Grupo de McCarter y colaboradores (1994-2016):** estiman que el efecto capacitivo en el cemento viene dado principalmente por las capas formadas alrededor de las partículas de material, sobre todo en los primeros procesos de hidratación y continúan con esta línea de investigación a día de hoy [110-117].

- **Grupo Macphee y colaboradores (2000):** proponen un modelo de cuatro fases dividido en la porosidad conectada, los productos de hidratación, la porosidad interrumpida y las partículas de cemento sin hidratar. Y adoptan un modelo de circuito eléctrico equivalente formado por cuatro ramas en paralelo [118-119].
- **Grupo Cabeza y colaboradores (2002):** realizan medidas con contacto directo muestra-electrodo y medidas sin contacto al interponer una lámina dieléctrica entre la muestra y los electrodos. Proponen un circuito eléctrico equivalente paralelo de tres ramas, donde se identifica una fase de porosidad conectada, una fase sólida y poros aislados formados por una solución electrolítica en su interior. Estos autores identifican dos relajaciones principales mediante la técnica DIA (Análisis diferencial de Impedancia) basado en el estudio de los tiempos de relajación [120-121].
- **Grupo GIQUIMA (2006):** grupo de investigación en el que se encuentra la presente Tesis Doctoral, comenzó con los estudios de Cruz y Fita donde desarrollaron una celda de medida a dos puntas 2P sencilla para mediar materiales sólidos saturados, como sistema suficientemente caracterizado para medir la impedancia eléctrica de manera fiable y un método de análisis efectivo [88]. Asimismo en 2009 evalúan las propiedades eléctricas de morteros con puzolanas [122].
Actualmente se han desarrollado investigaciones centradas en la incorporación de adiciones como la ceniza volante [123] en morteros de cemento Portland así como la influencia del volumen de áridos en la preparación de las muestras [124].

2.6.3. Tipos de medida eléctrica. Circuito eléctrico equivalente (CEE)

La medida de la impedancia de un material puede realizarse con 2 ó 4 electrodos metálicos.

Cuando se disponen cuatro electrodos se denominan cuatro puntas 4P. Dos electrodos son para la corriente y otros dos para el potencial. Los primeros hacen circular la corriente (I) en el interior de la celda de medida, los segundos miden la tensión (V) entre los puntos en que se localizan. La impedancia se obtiene a partir de las dos anteriores como $Z = V/I$, y es proporcional a la resistividad del material (ρ) como se ve en la ecuación (2.7):

$$Z = \rho \cdot F \quad (7)$$

Donde F es un factor geométrico que depende de la disposición relativa de los cuatro electrodos, forma y dimensiones.

En principio, como no circula corriente por los electrodos de potencial no hay efecto de la interfase electrodo-muestra sobre la medida de la tensión, ni efectos de polarización. Sin embargo, a altas frecuencias las capacidades parásitas entre cables, equipo e instrumentación introducen errores en la medida difícilmente evaluables [117]. Por ello, generalmente suelen realizarse las medidas con dos electrodos, conocidas como medidas a dos puntas 2P. La tensión (V) se mide entre los mismos electrodos por los que se deja pasar la corriente (I). Esta manera de medir funciona correctamente si la impedancia electrodo-muestra es menor que la impedancia de la muestra que se quiere medir.

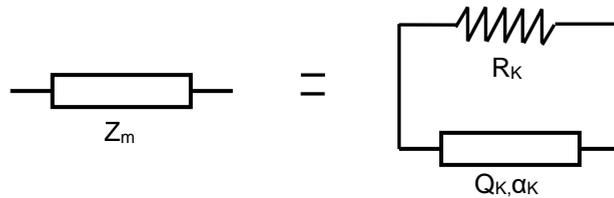
La impedancia parásita del cableado y los instrumentos de medida pueden determinarse mediante elementos eléctricos para poder cuantificarlos.

Además, en este caso la impedancia depende, como se muestra en la ecuación (2.8) del contacto electrodo-material (Z_i) y de la muestra (Z_m) [124].

$$Z_{total} = Z_i + Z_m \quad (2.8)$$

La impedancia Z_i es considerable a bajas frecuencias y disminuye a medida que la frecuencia aumenta. Esta no se puede determinar de manera independiente dado que varía con el tipo de contacto en con el electrodo y el valor de Z_m . Por lo tanto, el valor de Z_i se identifica simultáneamente con el de Z_m en la medida conjunta de Z_{total} .

Existen varios métodos para analizar la impedancia y poder separar Z_i de Z_m . Uno de ellos es el método eléctrico ME que consiste en encontrar un circuito eléctrico equivalente CEE con ramas en paralelo, compuesto de un elemento eléctrico con una conductividad eléctrica propia como la resistencia (R) y un elemento de fase constante (CPE con parámetros Q y α) como se muestra en la Figura 2.8, para que en conjunto tengan la misma conductividad eléctrica que la muestra a ensayar en el rango de frecuencia medido. De tal forma se pueden identificar por separado Z_i de Z_m [120].

Figura 2.8. Z_m como $R_k/Q_k, \alpha_k$

El mayor inconveniente de este método es que ha de presuponerse un circuito eléctrico para Z_i y otro para Z_m , teniendo en cuenta que distintos circuitos se pueden comportar como equivalentes dado que diferentes CEE pueden representar la misma impedancia en el mismo rango de frecuencias.

La alternativa a este método para separar Z_i y Z_m es determinar la distribución de los tiempos de relajación (DRTs) y obtener las constantes de tiempo características de las relajaciones de la impedancia de la interfase de los electrodos y la muestra.

Con las relajaciones encontradas mediante un circuito eléctrico equivalente en serie se analizan los procesos individuales que contribuyen a Z_m , sin presuponer una determinada estructura eléctrica del material [125].

El método empleado en la presente Tesis Doctoral es el de DRTs, en el que cada arco capacitivo representa la impedancia de circuitos R_k -CPE $_k$ en paralelo y cada uno de ellos tiene una constante de tiempo T_k que produce una relajación en la impedancia [92].

El CPE se define por dos parámetros Q_k y α_k ; y la constante de tiempo para ese arco capacitivo se da por la siguiente ecuación (2.9):

$$T_k = (R_k \cdot Q_k)^{\frac{1}{\alpha_k}} \quad (2.9)$$

2.7 Bibliografía

- [1] M. Criado Sanz. Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de geles NASH en función del contenido de sílice soluble. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. (CSIC) Madrid (2007)
- [2] Norma UNE-EN 197-1:2000. Cementos comunes: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.
- [3] Plan Nacional de Asignaciones de derechos de emisiones de gases de efecto invernadero, 2008-2012. BOE, RD 1030/2007.
- [4] C. Le Carré. Global Carbon Budget 2016. *Earth System Science Data*, vol 8 pp 605-649 (2016)
- [5] N. Lee. Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete manufactured at room temperature. *Construction and building materials*, vol. 47, 1201-1209 (2013).
- [6] C. Shi. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*. Vol. 41 750-763 (2011).
- [7] M. Parker. Pozzolanic and cementitious materials. Amsterdam. Vol. 1. Gordon and Breach Ed. Publishers (1996).
- [8] P.K. Mehta, P.J. Monteiro. *Concrete, microstructure, properties and materials*. McGraw-Hill. (2006).
- [9] L. Cui, J.H. Cahyadi. Permeability and pore structure of OPC pastes. *Cement and concrete research*. Vol. 31, N° 2, pp 277-282 (2002).
- [10] S.H. Kosmatja, B. Kerfhoff, W. Panarese, J. Tanesi. Diseño y control de mezclas de concreto PCA. México: Portland Cement Association (PCA) (2004).
- [11] P. Chindapasirt, C. Jaturapitakkul, T. Sinsirib. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. *Cement and concrete research composites*. Vol. 27, N° 4, pp 425-428. (2005)
- [12] C. Xudong, W. Shenxing, Z. Jikai. Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar. *Construction and building materials*. Vol. 40. Pp 869-874 (2013).

- [13] J. Davidovits. Geopolymers: inorganic polymer new materials. Journal. Thermal Analysis, vol. 37, pp. 1633-1656 (1991).
- [14] M.V. Borrachero, J. Monzó, J.J. Payá, E. Peris-Mora, C. Vunda, S. Velázquez, L. Soriano. El catalizador gastado de craqueo catalítico adicionado al Cemento Portland: Las primeras 48 horas de curado y la evolución de la resistencia mecánica. VIII Congreso Nacional de propiedades mecánicas de sólidos. Pp. 579-589. Gandía (2002).
- [15] A. Palomo, J.L. López de la Fuente. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron. Cement Concrete Research. Nº 33, pp. 281-288 (2003).
- [16] P.V. Krivenko. Alkali cements. First International Conference on Alkaline Cements and Concrete. Pp.11-129 (1994).
- [17] F. Puertas. Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro. Materiales de Construcción. Nº 45. Pp. 239-241 (1995).
- [18] M. M. Tashima, Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS). Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, (2012).
- [19] A. Fernández-Jiménez. Cementos de escorias activadas alcalinamente: Influencia de las variables y modelización del proceso. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. (2002).
- [20] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Mid-infrared spectroscopy studies of alkali-activated fly ash structure. Microporous and Mesoporous. Materials. Nº 86, pp. 207-214 (2005).
- [21] Glukhovshy. Soil Silicates. Gosstroy publish. Kiev, Ukraine. (1959).
- [22] J.S. Van Deventer. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. International Journal of Mineral. Processing. Nº 59, pp. 247-266 (2000).
- [23] A. Palomo, S. Alonso, I. Fernández-Jiménez, J. Sobrados. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 87, pp. 1141-1145 (2004).
- [24] F. Pacheco-Torgal, J. Castro Gomez, S. Jalali. Alkali-activated binders: A review Part 2. About materials and binders manufacture. Construction and building materials. Vol. 22. Pp 1315-1322 (2008).
-

- [25] R. Siddique, J. Klaus. Influence of metakaolín on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*. Vol. 43 pp 396-400 (2010).
- [26] F. Puertas, M. Torres-Carrasco. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization. *Cement and concrete research*. Vol. 57, pp. 95-104 (2014).
- [27] B. S. Gebregziabihier, R. Thomas, and S. Peethamparan, Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 55, pp. 91–102, (2015).
- [28] I. Nikolić, L. Karanović, I. J. Častvan, V. Radmilović, S. Mentus, and V. Radmilović. Improved compressive strength of alkali activated slag upon heating. *Materials Letters*, vol. 133, pp. 251–254, (2014).
- [29] F. Puertas, C. Varga, and M. M. Alonso. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cement and Concrete Composites*, vol. 53, pp. 279–288, (2014).
- [30] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, and J. Rodríguez, A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, nº. 12, pp. 2043–2056 (2011).
- [31] F. Puertas, M. Palacios, A. Gil-Maroto, and T. Vázquez. Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type. *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 5, pp. 277–284 (2009).
- [32] C. Duran Atiş, C. Bilim, Ö. Çelik, and O. Karahan. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 1, pp. 548–555 (2009).
- [33] M. C. Bignozzi, S. Manzi, M. E. Natali, W. D. A. Rickard, and A. van Riessen, Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio. *Construction and Building Materials*, vol. 69, pp. 262–270 (2014).
- [34] M. Olivia and H. Nikraz, Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. *Materials & Design*, vol. 36, pp. 191–198 (2012).
- [35] Y. Ma and G. Ye. The shrinkage of alkali activated fly ash. *Cement and Concrete Research*, vol. 68, pp. 75–82, (2015).

- [36] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, and P. Chindaprasirt NaOH activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2118–2124, (2011).
- [37] A. D. Hounsi, G. Lecomte-Nana, G. Djétéli, P. Blanchart, D. Alowanou, P. Kpelou, K. Napo, G. Tchangbédji, and M. Praisler. How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers., *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, Part A, pp. 8953–8962, (2014).
- [38] A. Favier, G. Habert, J. B. d' Espinose de Lacaillerie, and N. Roussel, Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 48, pp. 9–16, (2013).
- [39] A. D. Hounsi, G. L. Lecomte-Nana, G. Djétéli, and P. Blanchart, Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process. *Construction and Building Materials*, vol. 42, pp. 105–113, (2013).
- [40] I. Lancellotti, M. Catauro, C. Ponzoni, F. Bollino, and C. Leonelli, Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 200, pp. 341–348, (2013).
- [41] J. E. Oh, P. J. M. Monteiro, S. S. Jun, S. Choi, and S. M. Clark, The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n^o. 2, pp. 189–196, (2010).
- [42] N. R. Rakhimova, R. Z. Rakhimov, Y. N. Osin, N. I. Naumkina, A. M. Gubaidullina, G. I. Yakovlev, and A. V. Shaybadullina, Solidification of nitrate solutions with alkali activated slag and slag–metakaolin cements. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 457, pp. 186–195, (2015).
- [43] P. Sukmak, S. Horpibulsuk, and S.-L. Shen, Strength development in clay–fly ash geopolymer, *Construction and Building Materials*, vol. 40, pp. 566–574, (2013).
- [44] F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, and P. Chindaprasirt, *Handbook of Alkali-activated Cements. Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing, (2015).
- [45] H. K. Tchakoute, A. Elimbi, E. Yanne, and C. N. Djangang, Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. *Cement and Concrete Composites*, vol. 38, pp. 75–81, (2013).

- [46] C. Lampris, R. Lupo, and C. R. Cheeseman. Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants. *Waste Management*, vol. 29, n^o. 1, pp. 368–373, (2009).
- [47] Z. Sun, H. Cui, H. An, D. Tao, Y. Xu, J. Zhai, and Q. Li. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. *Construction and Building Materials*, vol. 49, pp. 281–287, (2013).
- [48] Amitkumar D. Raval, Dr.Indrajit N. Patel, and Prof. Jayeshkumar Pitroda. Re-use of ceramic industry wastes for the elaboration of eco-efficient concrete, *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, vol. 2, n^o. 3, pp. 103–105, (2013)
- [49] L. Reig, M. M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials*, vol. 43, pp. 98–106, (2013).
- [50] J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, L. Soriano, and M. M. Tashima, A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement, *Materials Letters*. vol. 74, n^o. 0, pp. 223–225, (2012).
- [51] M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, Effect of curing time on microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on vitreous calcium aluminosilicate (VCAS). *Bulletin of Materials Science*, vol. 36, n^o. 2, pp. 245–249. (2013).
- [52] M. M. Tashima, Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS). Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, (2012).
- [53] M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, C. R. Cheeseman, and J. Payá, Alkali activation of vitreous calcium aluminosilicate derived from glass fiber waste, *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 1, n^o. 3, pp. 83–93, (2012).
- [54] H. Khater, Effect of Calcium on Geopolymerization of Aluminosilicate Wastes, *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 24, n^o. 1, pp. 92–101, (2012).
- [55] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, V. N. Castaldelli, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC), *Materials Letters*, vol. 80, n^o. 0, pp. 50–52, (2012).

- [56] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process, *Fuel*, vol. 109, pp. 493–502, (2013).
- [57] J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, and L. Soriano, Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland, *Materiales de Construcción*, vol. 59, nº. 296, pp. 37–52, (2009).
- [58] S. Velázquez, Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC) en la Preparación de Conglomerantes Hidráulicos. Estudio de sus Propiedades Puzolánicas, Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, (2002)
- [59] R. J. Schreiber and C. Yonley, The use of spent catalyst as a raw material substitute in cement manufacturing. Symposium on regeneration, reactivation and reworking of spent catalysts, Denver CO, ETATS-UNIS, vol. 38, nº1, pp. 97-99. (1993)
- [60] N. Su, Z.-H. Chen, and H.-Y. Fang, Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar, *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, nº. 1, pp. 111–118, (2001).
- [61] A. Escardino, J. Amoros, A. Moreno, and E. Sánchez, Utilizing the Used Catalyst from Refinery FCC Units as a Substitute for Kaolin in Formulating Ceramic Frits, *Waste Management Research*, vol. 13, pp. 569–578, (1995).
- [62] J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, and 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, nº. 4, pp. 603–609, (2003).
- [63] J. García Martí, M. V. Borrachero, J. Payá, D. A. Bedoya, and J. Monzó, Utilización de residuos agrícolas e industriales en la elaboración de hormigones no convencionales. VI Congreso Universidad y Cooperación al desarrollo. Valencia (2013)
- [64] J. Payá, J. Monzó, and 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, nº. 11, pp. 1773– 1779, (1999).
- [65] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, J. L. P. Melges, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking
-

catalyst residue (FCC): Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{FCC}$ ratio on mechanical strength and microstructure, *Fuel*, vol. 108, pp. 833–839, (2013).

[66] R.T. Hemmings, R.D. Nelson, P.L. Graves, B.J. Cornelius, White pozzolan composition and blended cements containing same, U.S. Patent US 6,776,838 B2, (2004).

[67] ASTM C618-05, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, (2005).

[68] ASTM C1240-03, Standard Specification for Use of Silica Fume as a Mineral Admixture Used in Hydraulic- Cement Concrete, Mortar, and Grout Cementitious Mixtures, (2003).

[69] C. Calvo. Comportamiento de cinco matrices conglomerantes sometidas a cambios extremos de temperatura. Diploma de Estudios Avanzados (DEA) Universidad Politécnica de Valencia, (2012).

[70] N. Bouzón, J. Payá, M. V. Borrachero, L. Soriano, M. M. Tashima, and J. Monzó, Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders, *Materials Letters*, vol. 115, pp. 72–74, (2014).

[71] N. Lee and H. Lee, Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature, *Construction and Building Materials*, vol. 47, pp. 1201–1209 (2013),

[72] Palomo A., Grutzeck M., Blanco M. Alkali-activated fly ashes A and cement for the future. *Cement and Concrete Research*, vol. 29. 1323-1329. (1999).

[73] Ortiz J.A., Aguado A. Estudio experimental sobre la influencia de temperatura ambiental en la resistencia del hormigón preparado. Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Cataluña (2005).

[74] Bakharev T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*, vol. 35. Pp 1233-1246. 2005

[75] Swanepoel J., Strydom C. Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry*, vol. 17. 1143-1148. 2002

[76] F. Puertas, C. Vargas, M. Alonso. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cement and Concrete Composites*, vol, 53. (2014).

- [77] C. Calvo, J.J. Payá, M.V. Borrachero. Influencia del uso de aditivos en la elaboración de morteros geopoliméricos fabricados con residuo de vidrio VCAS. Congreso Internacional CONPAT, Lisboa (2015)
- [78] Alonso M.M. Comportamiento y compatibilidad de cementos y aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos. Efecto de la naturaleza de los cementos y estructura de los aditivos. Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. (2011).
- [79] Ferraris C., Obla K., Hill R. The influence of mineral admixture on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research* vol. 31. Pp 254-255. (2001)
- [80] A. Mellado, C. Catalán, N. Bouzón, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, Carbon footprint of geopolymeric mortar: study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route, *Royal Society of Chemistry*, vol. 4, pp. 23846–23852, (2014).
- [81] Palacios M., Puertas F. Stability of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures in high basic media. *Materiales de Construcción*, vol. 4, nº 276. (2004)
- [82] T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, pp 658–670 (2005).
- [83] N. Laskar. Effect of plasticizer and superplasticizer on rheology of fly ash based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal*, vol. 110. Pp 513-518. (2013)
- [84] B. Nematollahi., Sanjayan J. Effect of different superplasticizers ad activators combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer. *Materials and Design*, vol. 57. Pp 667-672. (2014).
- [85] Pérez T. Aplicación de la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido. Programa de Corrosión de Golfo de Mexico. (2010).
- [86] Mansfeld F., Shih H., Greene H. Analysis of EIS data for common corrosion processes. *ASTM STP*, nº 1188. Pp 37-53. (1993)
- [87] Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*. B. E. Conway, J.Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic. Plenum Publishers. Vol. 32. Pp 143-248. (1999)

- [88] Fita Fernández I. Desarrollo de un método y celda de medida de impedancia eléctrica para materiales porosos saturados. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. (2006)
- [89] J. R. Macdonald, E. Barsoukov. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and applications. Second Edition Impedance Spectroscopy. Wiley-Interscience. John Wiley and Sons, Inc Publication. (2005).
- [90] J.R. Macdonald. Theory of a.c. Space charge polarization effects in photoconductors, semiconductors and electrolytes. Physical review. Journal of chemical physics. Nº 23, pp 4-17. (1953)
- [91] J.R. Macdonald. Impedance Spectroscopy Emphasizing solid materials and systems. Ed. Wiley-Interscience. John Wiley and Sons, Inc Publication. (1987).
- [92] J.R. Macdonald. Capacitance and conductance effects in photoconducting alkali halide crystals. Journal of chemical physics. Nº 23, pp 275-295. (1955)
- [93] S. Michelen. Beitrag zur Bindezeitbestimmung-Contribution to binding timing. Zement. Vol. 3, nº 22. Pp 45-461 (1933).
- [94] P.H. Smith. Transmission Line Calculator. Electronics. Nº 12 pp 29-31. (1936).
- [95] D. Maguire, M. Olen. Report on an Investigation into the electrical properties of concrete. Transactions of the South African Institute of electrical engineers. Nº 31 pp 4823-4826 (1940).
- [96] R. Henry. Water Vapor transmission and the electrical resistivity of concrete. Port Huenme. US Naval Civil engineering laboratoty. Technical report. R314. (1964).
- [97] G.E. Montfore. The electrical resistivity of concrete. Journal of the PCA research and development laboratories, vol. 2 nº 10 pp 35-48 (1968).
- [98] E. Hardmond, T. Robson. Comparision of electrical properties of various cements and concretes. The Engineer nº 119. Pp 114-115 y 78-80. (1975).
- [99] C. Andrade, V.M Blanco, A. Collado, X.R. Nóvoa. Cement paste hardening process studied by impedance spectroscopy. Electrochimica acta nº 44. Pp 4312-4318. (1999).
- [100] P. Lay, P.F. Lawrence, N.J.M Winkins, D.E. Williams. Evaluation of electrochemical impedance technology for detecting corrosion of rebar in reinforced



concrete. Natioan Research Council. Washington DC. SHRP-ID/UFR Vol.1 pp 491-524 (1991)

[101] S. C. Kranc, A.A. Sagues. Polarization current distribution and electrochemical impedance resposte of reinforced concrete when using guard ring electrodes. *Electrochimica Acta* n° 38, pp 2055-2061 (1993)

[102] M.F. Montemor, A.M.P Simoes, M.M Salta, M.G.S. Ferreira. The assessment of the electrochemical behavior of fly ash containing concrete by impedance spectroscopy. *Corrosion Science*. N° 35 Pp 1571-1578 (1993)

[103] P. Gu, P. Xie, J.J Brosseau, AC Impedance Spectroscopy I: Microstructural characterization of hydrating cement-silica fume systems. *Cement and concrete research*. N° 22, pp 833-843. (1992)

[104] H.W. Whittington, J. McCarter, M.C. Forbo. The conduction of electric though concrete. *Magazine of concrete research*. N° 33, pp 114. (1981)

[105] W.J. McCarter, P.N Curran. The electrical response characteristics of setting cement paste. *Magazine of concrete research*. N° 36 pp 136-140 (1984).

[106] P. Gu, P. Xie, J.J Brosseau, AC Impedance Spectroscopy II: Microstructural characterization of hydrating cement-silica fume systems. *Cement and concrete research*. N° 23, pp 157-168. (1993)

[107] P. Gu, P. Xie, J.J Brosseau. Microstructural charactesization of the transition zone in cement systems means of ac impedance spectroscopy. *Cement and concrete research*. N° 23, pp 581-591 (1993).

[108] P. Gu, P. Xie, J.J Brosseau. AC impedance phenomena in hydrating cement systems: origin of the high frequency arc. *Cement and concrete research*. N° 24 pp 704-706 (1994).

[109] P. Gu, P. Xie, J.J Brosseau. Application of AC impedance techniques in studies of porous cemetitious materials (I): Influence of solid phase and pore solution oh high frequency resistance. *Cement and concrete research*. N° 23 pp 531-540 (1993).

[110] W. J. McCarter. *A parametric study of the impedance characteristics of cement aggregate system during early hydration*. *Cement and concrete research* n° 24 pp 1097-1110 (1994).

[111] W. J. McCarter. The AC impedance response during early hidration. *Journal of material science*. N° 31 pp 6285-6292 (1996).

- [112] W. J. McCarter, P. Puyrigaud. Water content assessment of fresh concrete. Proceeding of the institution of civil engineers. Structures and buildings N° 110 pp 417-425 (1995).
- [113] W. J. McCarter, T. M. Crisp, J. Blewett. Characterization and monitoring of cement based systems using intrinsic electrical property measurements. Cement and concrete research n° 33 pp 197-206 (2003)
- [114] W.J. McCarter. Electrical monitoring and characterization of cement-based systems. Cement and concrete composites. Vol. 24, n° 5 pp 413-414. (2002)
- [115] W.J. McCarter, G. Starrs, M. Chrisp. Electrical behaviour of chemical activated fly ash. Journal of materials Vol. 40 N° 16 pp 4313-4318 (2005)
- [162] W.J. McCarter, G. Starrs, M. Chrisp. Influence of different cements (CEM) on the hydration of cover-cone concrete during curing and post curing. Journal of materials in civil engineering. Vol. 25, n° 9 pp 1335-1343 (2013)
- [117] W.J. McCarter, H. Taha, G. Starrs. Two-point concrete resistivity measurements: interfacial phenomena at the electrode-concrete contact zone. Measurement Science and Technology. Vol. 26 n° 8 pp 085007. (2016).
- [118] D.E. Macphee, D.C. Sinclair, S.L. Cormack. Development of an equivalent circuit model for cement pastes from microstructural considerations. Journal of the American ceramic society, vol80, n°11. Pp 2879-2884 (1997)
- [119] D.E. Macphee, D.C. Sinclair, S.L. Cormack. AC impedance spectroscopy of pore reduced cements: influence of contact resistance. Journal of materials science Vol. 35 pp 4823-4826 (2000)
- [120] M. Cabeza, P. Merino, A. Miranda, X.R. Nóvoa, I. Sánchez. Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. Cement and concrete research, vol. 32 pp 881-891 (2002)
- [121] M. Cabeza, P. Merino, X.R. Nóvoa, I. Sánchez. Electrical effects generated by mechanical loading of hardened Portland cement paste. Cements and concrete research, vol. 25 pp 351-356 (2014)
- [122] J.M. Cruz, J.J. Payá, L.F. Lalinde, I.C. Fita. Evaluation of electric properties of cement mortars containing pozzolans. Materiales de construcción Vol. 61, N° 301 pp 7-26 (2011).



- [123] N. Bouzón. Evaluación del proceso de hidratación de morteros de cemento con ceniza volante mediante métodos destructivos y no destructivos. Trabajo de Investigación CST/MIH. Universidad Politécnica de Valencia. (2011)
- [124] M. Santana. Propiedades eléctricas de los morteros y hormigones de OPC medidas mediante la espectroscopía de impedancia eléctrica (EIE). Trabajo de Investigación CST/MIH. Universidad Politécnica de Valencia. (2016)
- [124] J. R. Macdonald y E. Tuncer. Deconvolution of immittance data: some old and new methods *Electroanalytical Chemistry*, vol. 602, nº 2, Deconvolution of immittance data: some old and new methods (2007).
- [125] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz y E. Ivers-Tiffée, Studies on LiFePo_4 as cathode material using impedance spectroscopy, *Power Sources*, vol. 196, nº 12, p. 5342–5348, (2010).

3. CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general de la Tesis Doctoral.

Estudiar y evaluar mediante el método de Espectroscopía de Impedancia Eléctrica (EIE) en el rango 100Hz-1MHz el proceso de hidratación y geopolimerización de morteros y hormigones de distintos tipos de matrices conglomerantes.

3.2 Objetivos específicos

- **Implementar un método de medida eléctrica para morteros y hormigones**
 - ❖ Celda para probetas prismáticas.
 - ❖ Celda para probetas cilíndricas.

- **Analizar los resultados de las medidas eléctricas de morteros**
 - ❖ Evaluar la respuesta eléctrica de morteros OPC con diferentes relaciones a/c como preámbulo del análisis de morteros activados alcalinamente.
 - ❖ Evaluar la respuesta eléctrica de morteros activados alcalinamente preparados con diferentes precursores (Silicoaluminato Cálcico Vítreo –VCAS y Catalizador de craqueo catalítico –FCC), variando las dosificaciones y relaciones de agua/conglomerante (a/con), así como usando diferentes fuentes de sílice en la preparación de la disolución activadora (silicato comercial y ceniza de cáscara de arroz-CCA con NaOH).
 - ❖ Evaluar la respuesta eléctrica del empleo de aditivos comerciales en morteros activados alcalinamente.
 - ❖ Estudiar el efecto de la geometría de las probetas en morteros de OPC, comparación de probetas prismáticas con probetas cilíndricas.

- **Buscar el circuito eléctrico equivalente (CEE) de morteros y hormigones**
 - ❖ Analizar los tiempos de relajación y resistencias eléctricas del circuito.
 - ❖ Verificar el CEE a partir de los cambios producidos en los parámetros eléctricos tras varios ciclos de secado-saturado de las muestras de morteros de OPC prismáticos.

- **Caracterizar los procesos de hidratación y geopolimerización de los morteros y hormigones**
 - ❖ Aplicar un modelo físico de hidratación que pueda definir la velocidad de hidratación de los morteros y hormigón, válido tanto para propiedades mecánicas como para propiedades eléctricas.

- **Caracterizar la resistencia mecánica de morteros y hormigones**
- **Caracterizar la microestructura mediante técnicas de Porosimetría de Intrusión de Mercurio (PIM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

4. CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Para llevar a cabo este trabajo de investigación se han empleado los materiales y equipos que se detallan a continuación.

4.1 MATERIALES

4.1.1 Cemento Portland (OPC)

El cemento con el que se han elaborado los morteros y hormigones es cemento Portland CEM I-52,5 R suministrado por la empresa Lafarge (España). La clasificación de este cemento corresponde a la referida en la norma UNE-EN 197-1:2001 [1] y cuyas propiedades se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características del cemento CEM I-52.5-R según UNE-EN 197-1:2001

CEM I-52,5R	
Clinker	95 a 100%
Componentes adicionales	0 a 5%
Características Químicas	
Pérdida al fuego	≤ 5,0%
Residuo insoluble	≤ 5,0%
Contenido de sulfatos (SO ₃)	≤ 4,0%
Cloruros (Cl)	≤ 0,1%
Características Físicas	
Principio de fraguado	≥ 45 minutos
Expansión Le Chatelier	≤ 10 mm
Resistencia a compresión	
2 días	≥ 30,0 MPa
28 días	≥ 52,5 MPa

Asimismo, en la Tabla 4.2 se muestra la composición química del cemento Portland empleado en este trabajo, en porcentaje.

Tabla 4.2. Composición química del OPC (% en peso) * Pérdida al fuego

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	*PF
20,80	4,60	4,80	65,60	1,20	1,70	1,00	0,07	2,02

4.1.2 Catalizador gastado de Craqueo Catalítico (FCC)

El catalizador usado de craqueo catalítico es un residuo procedente de la industria petroquímica. Ha sido suministrado por la empresa OYMA Clariana S.A. (Tarragona, España).

Se ha utilizado como precursor para formar el conglomerante activado alcalinamente (o geopolímero).

La composición química del FCC es la que muestra la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Composición química del FCC (% en peso) * Pérdida al fuego

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cl ⁻	*PF
47,76	49,26	0,6	0,11	0,17	0,02	0,02	0,31	0,01	1,22	-	0,51

El catalizador ha sido suministrado molido, directamente de fábrica, y se ha estudiado sus parámetros granulométricos mediante el uso de un equipo de granulometría de difracción láser.

En la Tabla 4.4 se muestran los principales parámetros granulométricos correspondientes a este material.

Tabla 4.4. Distribución tamaño partículas FCC

D _{medio} (µm)	D _(0,1) (µm)	D _(0,5) (µm)	D _(0,9) (µm)	Partículas < 63 µm (%)
17,12	1,10	9,61	45,12	96,42

Como se observa, el catalizador empleado tiene un tamaño medio de partícula de 17,12 µm.

En la Figura 4.1 se presenta el difractograma de rayos X del FCC. Como se puede observar es un material que presenta una estructura parcialmente amorfa, identificada por la desviación en la línea base del difractograma situada entre 15-35° 2θ. Además, se puede detectar la presencia de fases cristalinas tipo faujasita (pdfcard 391380), albita (pdfcard 711152), mullita (pdfcard 150776) y, cuarzo (pdfcard 331161).

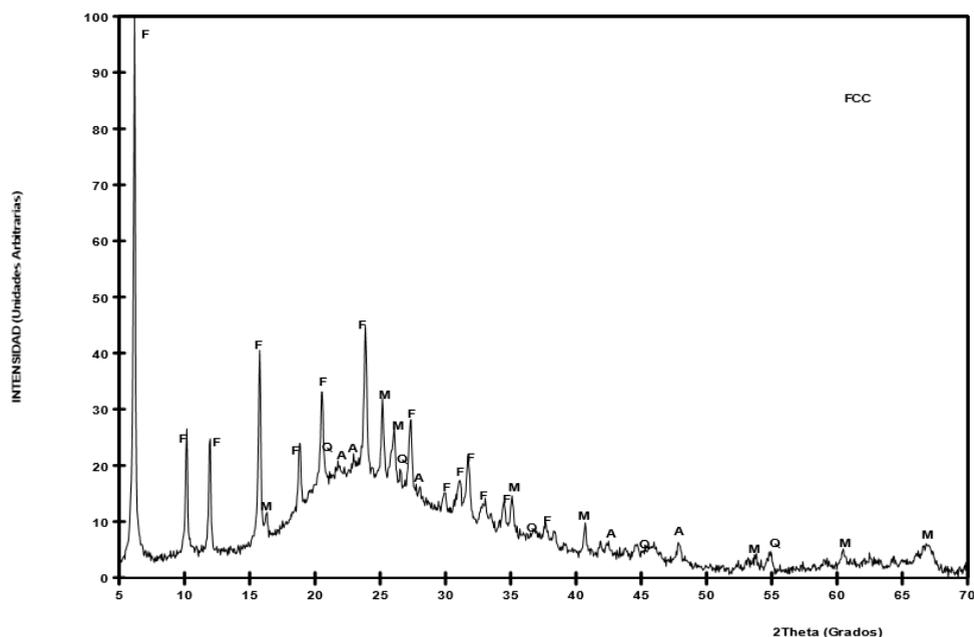


Figura 4.1. Difractograma de rayos X de FCC. F: Faujasita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$), M: Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), A: Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Q: Cuarzo (SiO_2)

4.1.3 Silicoaluminato de calcio vítreo (VCAS)

El otro precursor empleado como material silicoaluminoso es el VCAS, cuya principal diferencia frente al material anterior (FCC) es que éste posee un alto porcentaje de calcio en su composición y será previsiblemente fundamental en la formación de distintos productos de geopolimerización.

En la Tabla 4.5 se muestra su composición química en porcentaje de óxidos.

Tabla 4.5. Composición química del VCAS (% en peso) * Pérdida al fuego

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	otros	*PF
56,80	12,89	0,43	23,09	3,00	0,50	1,09	1,60	0,63

En la fabricación de los morteros se utilizó el producto tal y como se obtuvo de fábrica con la granulometría que se muestra en la Tabla 4.6, con los principales percentiles de caracterización, así como el diámetro medio de partícula.

Tabla 4.6. Distribución tamaño partículas VCAS

D _{medio} (µm)	D _(0,1) (µm)	D _(0,5) (µm)	D _(0,9) (µm)	Partículas < 63 µm (%)
12,32	1,72	9,74	25,94	92,49

Como se puede observar, el diámetro medio de partícula (12,32 µm) es menor que el correspondiente al producto FCC (17,12 µm).

Este material presenta el difractograma de rayos X (Figura 4.2), donde se percibe que el material presenta una estructura prácticamente amorfa. Además, se puede detectar la presencia de trazas de fases cristalinas tipo mullita (pdfcard 150776), calcita (pdfcard 050586), cuarzo (pdfcard 331161) y wollastonita (pdfcard 100489).

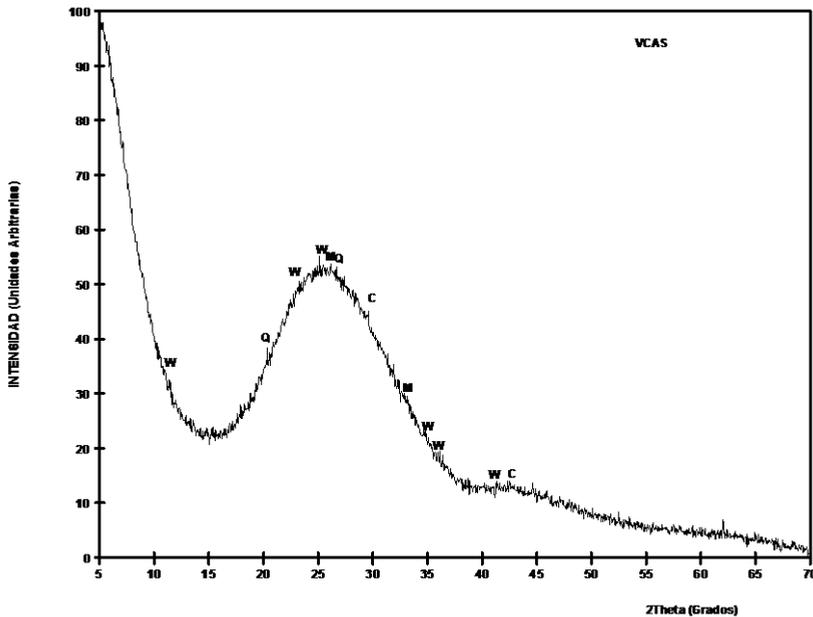


Figura 4.2. Diffractograma correspondiente al VCAS. M: mullita ($Al_6Si_2O_{13}$), W: wollastonita ($CaSiO_3$), C: calcita ($CaCO_3$) y Q: cuarzo (SiO_2)

4.1.4 Ceniza de cáscara de arroz (CCA)

La ceniza de cáscara de arroz se ha utilizado como fuente de sílice para la fabricación de silicato de sodio (Na_2SiO_3) en la elaboración de conglomerantes

activados alcalinamente. Estos datos han sido facilitados de la Tesis Doctoral de Noelia Bouzón que lleva por nombre *Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz, para la fabricación de geopolímeros* [2].

El compuesto, como alternativa al silicato de sodio comercial, se forma mediante la mezcla de la ceniza de cáscara de arroz con hidróxido de sodio y agua, que se termostata durante 24 horas, aprovechando el calor generado en la disolución y reacción de los componentes.

La ceniza de cáscara de arroz la proporciona la empresa Maicerías españolas DACSA S.A (Valencia, España) y la fluorescencia de rayos X determinó la composición química de la ceniza que se muestra en la Tabla 4.7

Tabla 4.7 Composición química de la CCA (% en peso) * Pérdida al fuego

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cl ⁻	*PF
85,58	0,25	0,21	1,83	0,5	0,26	3,39	-	0,67	-	0,32	6,69

La ceniza de cáscara de arroz original presenta un tamaño de partícula en un intervalo de 11-200 μm, por lo que se molió durante cuatro horas en un molino industrial y se obtuvo la distribución de tamaños de partícula que se muestra en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Distribución tamaño partículas de CCA

D _{medio} (μm)	D _(0,1) (μm)	D _(0,5) (μm)	D _(0,9) (μm)	Partículas < 63 μm (%)
20,31	2,51	10,51	41,25	95,62

De este modo, al moler la ceniza, se obtiene un material de gran finura para su uso como fuente de sílice en la preparación del activador alcalino.

El difractograma de rayos X realizado al material se muestra en la Figura 4.3. En él se puede observar el carácter amorfo que presenta la muestra, al apreciar desviaciones de la línea base entre valores de 2θ de 15 y 30°. Se observan también ciertos picos, lo que nos indica la presencia de compuestos cristalinos de SiO₂, como la cristobalita (pdfcard 270605), la tridimita (pdfcard 140260) y el cuarzo (pdfcard 331161).

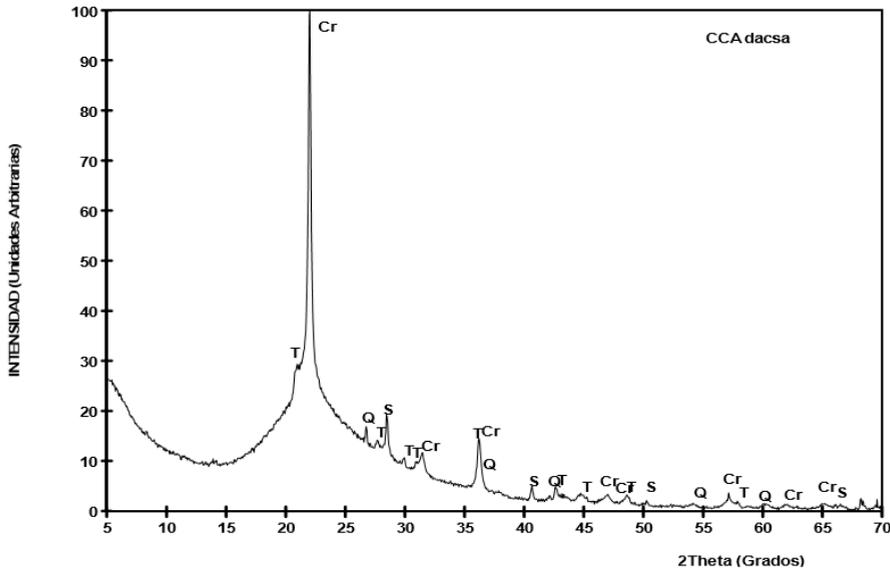


Figura 4.3. Difractograma de la ceniza de cáscara de arroz. T: tridimita (SiO_2); Cr: Cristobalita (SiO_2); Q: Cuarzo (SiO_2); S: Silvina (KCl)

4.1.5 Hidróxido de Sodio (NaOH)

En la preparación de las disoluciones alcalinas de las muestras de conglomerantes activados alcalinamente se han utilizado pellets de hidróxido de sodio.

El suministro ha sido a cargo de la empresa Panreac S.A. con una pureza del 98%.

Este dato ha sido tenido en cuenta en el cálculo de las concentraciones para preparar las disoluciones alcalinas.

4.1.6 Silicato de Sodio (Na_2SiO_3)

Para la activación alcalina de las matrices geopoliméricas se utilizó una disolución de silicato sódico como parte del activador alcalino.

Fue suministrado por la empresa Merck, presentando una densidad de $1,35 \text{ g/cm}^3$ y un pH entre 11-11,5. La composición química, en porcentaje de masa, del silicato de sodio o también conocido como waterglass, es de aproximadamente un 8% de Na_2O , 28% de SiO_2 y un 64% de H_2O .

4.1.7 Agua

Para la preparación de los morteros se utilizó agua potable procedente de la red de suministro de la Universidad Politécnica de Valencia.

También se ha utilizado agua desionizada para la realización de ensayos de conductividad y saturación de las muestras para el estudio de los ciclos de secado-saturado de los morteros prismáticos de OPC y FCC.

4.1.8 Arenas y gravas

Las arenas empleadas en la elaboración de los morteros fueron de tipo silíceo suministradas por Caolines Lapidra (Lliria-Valencia), con un módulo de finura 4,3 que se obtiene mediante la mezcla de tres arenas de distinta granulometría.

Así, la distribución granulométrica de la mezcla es similar a la arena normalizada por CEN EN 191-1 citada en la UNE-EN 196-1 [3].

Los áridos del hormigón son del tipo calizo, y cumplen con la normativa UNE-EN 12620:2003+A1:2009 [4]. Su humedad es inferior al 0,1%.

4.1.9 Aditivo Superplastificante

El aditivo superplastificante utilizado fue el SikaPlast-380, un superplastificante que el fabricante certifica que cumple con la Norma UNE-EN 934-2:2010 [5].

El aditivo fluidificante empleado ha sido suministrado por la empresa Sika, S.L. La ficha técnica del fabricante indica que se trata de polímeros modificados en solución acuosa sin especificar el tipo de polímero empleado.

El porcentaje de agua es del 74,34% y dicho dato es utilizado para rectificar el agua de amasado de las mezclas.

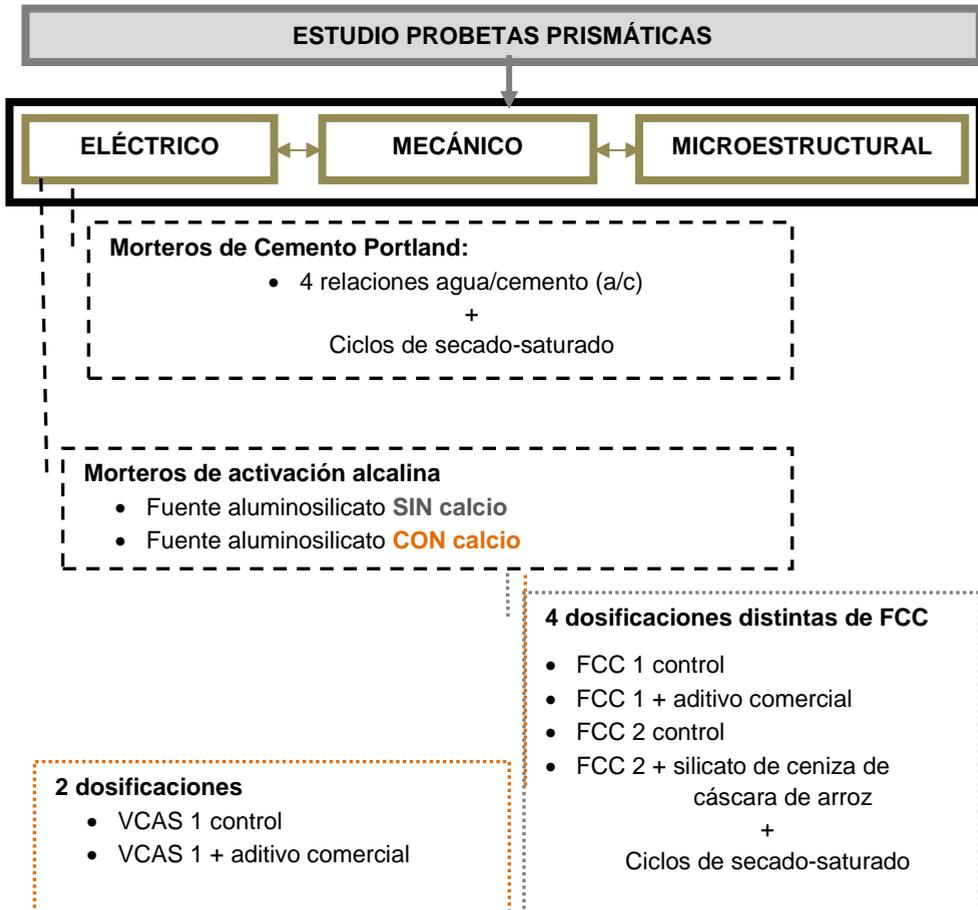
4.1.10 Otros reactivos químicos

Otros reactivos químicos utilizados para la realización de este trabajo de investigación son los que se enumeran a continuación:

- Vaselina y acetona, suministrados por la empresa Panreac S.A.
- HCl 1:9 preparado por dilución del reactivo comercial del 37% de riqueza y suministrado por la empresa Panreac S.A.

4.1.11 Morteros y hormigones estudiados.

En la siguiente Figura 4.4 se muestra un esquema de los morteros y hormigones empleados, con los materiales previamente presentados, para el estudio de los parámetros eléctricos, mecánicos y microestructurales.



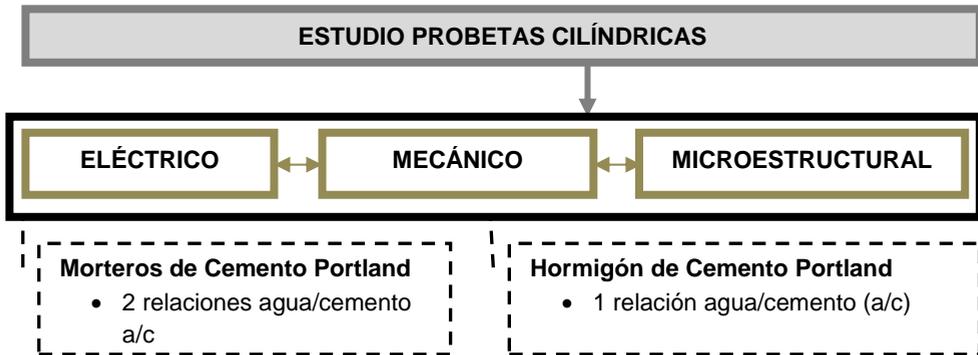


Figura 4.4. Esquema de los morteros y hormigones estudiados.

Se han diferenciado en probetas prismáticas y probetas cilíndricas. Además, se detalla la nomenclatura empleada para denominar los distintos materiales objeto de estudio de la presente Tesis Doctoral.

Nomenclatura empleada:

Los morteros prismáticos fabricados a partir de cemento Portland se han denominado en función de la relación agua/cemento (a/c) como se muestra en la Tabla siguiente 4.9a.

Tabla 4.9a. Nomenclatura morteros OPC

Nomenclatura	Relaciones a/c
	0,35
	0,40
OPC	0,50
	0,60

Los morteros prismáticos fabricados a partir de FCC y VCAS se nombran primero según el material precursor empleado, y a continuación según la dosificación, expresada esta del siguiente modo y detallada en la Tabla 4.9b:

X/Y/Z

X: Concentración molal de Na⁺.

Y: El porcentaje en peso de Na₂SiO₃ en la disolución.

Z: la relación agua conglomerante.

Tabla 4.9b. Nomenclatura morteros activación alcalina

Nomenclatura	Precursor	Dosificación			SiO ₂ /Na ₂ O	Aditivo	Tipo de Na ₂ SiO ₃
		X	Y	Z			
F1		10	80	0,40	1,17	-	Comercial
F1SP		10	80	0,40	1,17	5%	Comercial
F2	FCC	7,5	60	0,60	1,17	-	Comercial
F2C		7,5	60	0,60	1,17	-	CCA
V1		10	80	0,40	1,17	-	Comercial
V1SP	VCAS	10	80	0,40	1,17	5%	Comercial

Primero se realiza un análisis eléctrico, mecánico y microestructural de las probetas prismáticas de morteros de OPC y de activación alcalina.

Posteriormente, a las muestras de OPC y FCC, se les aplica una serie de ciclos de secado y saturado con agua desionizada con el fin de comprobar la aplicabilidad del CEE a los morteros en diferentes condiciones.

4.2 Equipos y procedimiento experimental

A continuación, se muestran los equipos y se describen los procedimientos experimentales que fueron empleados en la fase experimental de la presente Tesis Doctoral, según el orden siguiente:

1. Equipos y procedimientos empleados para el análisis microestructural.
2. Equipos y procedimientos empleados para la fabricación de los morteros y hormigones: Amasado, desmolde y curado.
3. Equipos y procedimientos empleados para el análisis mecánico de las muestras fabricadas
4. Equipos, procedimiento y método empleados para el análisis eléctrico de las muestras.

❖ Equipos y procedimiento empleados para el análisis microestructural

4.2.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica instrumental que está siendo ampliamente aplicada en el ámbito de la química y la ciencia de los materiales. Para el caso de los materiales de construcción esta técnica ayuda a caracterizar la naturaleza física y química de la superficie de los sólidos, así como visualizar posibles formaciones de estructuras cristalinas debido a las reacciones que pueden ocurrir en los procesos de hidratación de los conglomerantes.

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 en 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 con una distancia establecida.

Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer 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, 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 micro sonda de electrones. En el presente trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) modelo ULTRA 55 marca ZEISS. Se trata de un instrumento que

es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (3 kV en nuestro caso); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en materiales no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico. Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (in lens). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo. Ver Figura 4.5

Las muestras se metalizan para facilitar la conductividad eléctrica. El recubrimiento de estas muestras se realizó con carbono y/o platino.



Figura 4.5 Microscopio electrónico de barrido (FESEM)

4.2.2 Granulometría por difracción láser (ADL)

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

Para la determinación de la distribución de tamaños de partículas se utilizó el analizador de tamaños de partícula Mastersizer 2000 de Malvern Instruments. Las principales características de este equipo que se muestra en la Figura 4.6 son:

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



Figura 4.6. Equipo de granulometría por difracción láser

Las medidas se realizan, dispersando una pequeña cantidad de muestra en agua desionizada.

4.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica de caracterización básica de todo material sólido y en forma de polvo. Se trata de una técnica no destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro.

En nuestro caso su utilización se basa en que mediante esta técnica es posible identificar compuestos químicos cristalinos que constituyen un material, puesto que cada sustancia cristalina genera un único patrón de difracción.

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta 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 [6].

Por lo tanto, este ensayo consiste en medir la desviación que sufre un haz primario o monocromático de rayos X cuando incide sobre una muestra. Los ángulos de desviación están íntimamente relacionados con la distancia entre los planos de la red cristalina del material, siguiendo la ley de Bragg mostrada en la ecuación (4.1):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

Donde:

- n** Es un número entero (orden de reflexión).
- λ** Es la longitud de onda de los rayos X.
- d** Es la distancia interplanar entre dos planos atómicos paralelos sucesivos en el cristal.
- θ** Es el ángulo formado con el plano atómico entre el haz incidente y el reflejado.

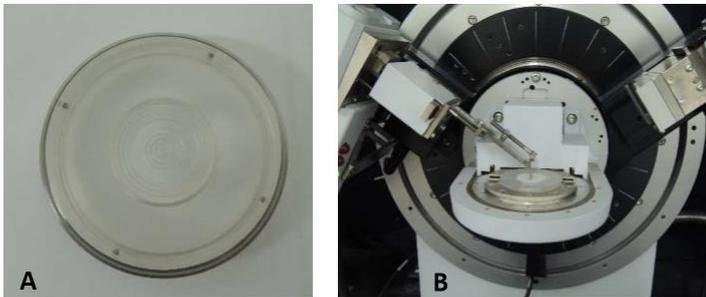


Figura 4.7. Difractómetro de Rayos X. A) Portamuestras. B) Equipo de difracción X.

El difractómetro de rayos X utilizado es un modelo *Brucker AXS D8 Advance*, mostrado en la Figura 4.7.

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 40 KV 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.

4.2.4 Fluorescencia de Rayos X (RFX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) ha sido utilizada para determinar la composición química de la totalidad de las materias primas utilizadas en este trabajo de investigación.

Consiste en una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X.

La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y la diferencia de energía resultante de esta transacción se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento presente en la muestra.

Esta técnica tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas y líquidas, ya que permite hacerlo sin preparación de la muestra. Ésta ha de tener un tamaño inferior al del portamuestras.

El equipo utilizado es un espectrómetro secuencial de rayos X, modelo PHILIPS MAGIX PRO (Figura 4.8), equipado con tubo de rodio y ventana de berilio que pertenece a la Universitat de Alicante. El PW2400 es un espectrómetro secuencial con un canal de medida gobernado por un goniómetro, que cubre la totalidad del rango de medida del instrumento. Los diferentes componentes del aparato son controlados por microprocesador, proporcionándole así una gran flexibilidad. El conjunto del sistema es controlado por un ordenador externo, en el que se ejecuta un paquete de software analítico.



Figura 4.8. Equipo de fluorescencia de Rayos X

4.2.5 Porosimetría de Mercurio

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 [7], 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 [8].

La zona de transición entre el 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

micro-fisuras, 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.

La Porosimetría por intrusión de mercurio es una técnica empleada para la cuantificación de la distribución de los poros en un sólido. La técnica consiste en que un líquido con elevada tensión superficial penetra en el sólido bajo presión. Admitiendo que los poros capilares presentan forma cilíndrica, la presión necesaria para la entrada del líquido es descrita por la ecuación de Washburn [9]. En este caso, la distribución de los poros es obtenida por el volumen de mercurio penetrado en la muestra a una determinada presión. Para las matrices a base de cemento Portland, se obtienen estructuras porosas similares a las observadas en la Figura 4.9. Un modo de clasificar la estructura porosa es de acuerdo con su tamaño

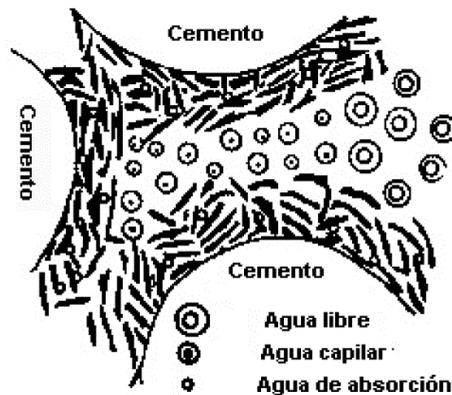


Figura 4.9. Descripción de la estructura porosa de una pasta de cemento hidratada [9].

- Poro gel ($< 10\text{nm}$)
- Capilares medios (entre $10\text{-}50\text{nm}$)
- Capilares grandes (entre 50nm y $1\mu\text{m}$)
- Burbujas de aire ($> 1\mu\text{m}$)

En la figura 4.10 se representa el intervalo dimensional de los sólidos y poros que se encuentran en una pasta hidratada de cemento.

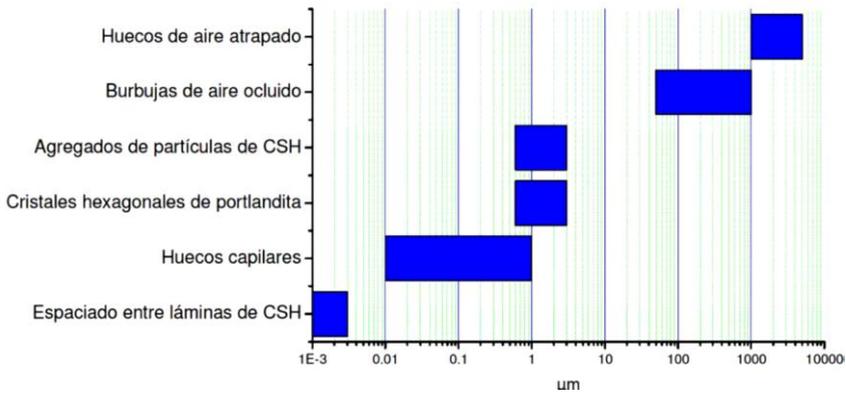


Figura 4.10. Intervalo dimensional de sólidos y poros en pasta de cemento hidratada [10].

Se evaluó la porosidad en muestras de mortero a través del análisis de porosimetría por intrusión de mercurio, la cual fue realizada en un porosímetro *AutoPore IV 9500 de Micrometrics Instrument Corporation* con un rango de presiones comprendido entre 13782 Pa hasta 227.4 MPa. El equipo se encuentra en la Universitat de Alicante.

Las muestras de mortero fueron evaluadas a una presión de hasta 0,21MPa en el puerto de baja presión, y de 227,4MPa en el puerto de alta presión.

Las muestras de mortero que se analizan mediante Porosimetría de mercurio forman parte de las ensayadas a flexión y compresión a 28 días de curado.

Previo al ensayo de Porosimetría se secaron los trozos en la estufa a 60° durante 24 horas.

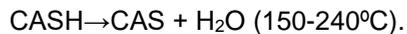
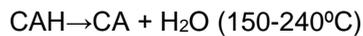
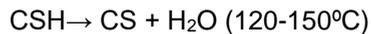
Las dimensiones de los trozos son de aproximadamente 1 cm³ y fueron tomadas de la parte interior del mortero para evitar las superficies afectadas por lixiviación y carbonatación.

4.2.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica instrumental que se basa en la medida de la variación de masa que sufre un material en función de la variación de la temperatura, bajo una atmosfera controlada. La representación gráfica de la variación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [6].

La cuantificación de la actividad puzolánica de mezclas de cal/puzolana y cemento/puzolana puede ser realizada mediante esta técnica, ya que permite determinar la pérdida de masa producida, debida a las reacciones de deshidratación de los compuestos formados.

Normalmente, las reacciones de deshidratación que sufren las pastas de cemento son



Donde:

- CSH son los silicatos cálcicos hidratados;
- CAH son los aluminatos cálcicos hidratados;
- CASH son los silicoaluminatos cálcicos hidratados.

En la curva TG se evalúa la variación de masa de la muestra en función de la temperatura, de modo que pueden ser producidas tanto pérdidas como ganancias de masa. Estas variaciones de masa son características de las reacciones químicas que se producen durante el experimento. La curva derivada termogravimétrica (DTG) muestra información sobre la velocidad de pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura y del tiempo. Esta curva permite identificar con mayor facilidad las variaciones de masa, en especial cuando las pérdidas son muy pequeñas o también cuando existen procesos químicos con temperaturas muy próximas.

El equipo que se ha utilizado en este trabajo es un módulo TGA 850 Mettler-Toledo, ver Figura 4.11, que permite medir simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico-diferencial (DTA).



Figura 4.11. Equipo de Termogravimetría

El equipo cuenta con una electrobalanza horizontal, un horno y sensores de temperatura que están en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos. La microbalanza tiene una resolución de $0,1\mu\text{g}$.

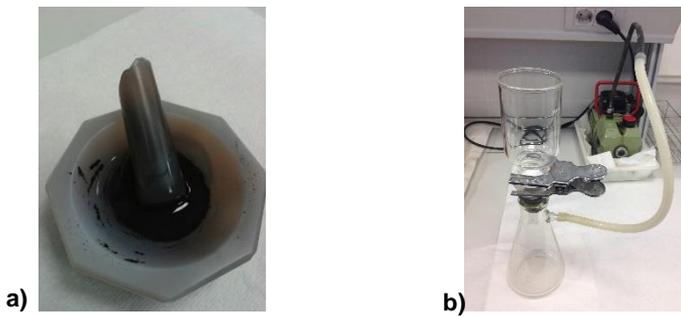
Para ser analizadas, las muestras se colocaban dentro de crisoles, que podían ser de aluminio o alúmina, dependiendo de las condiciones del ensayo. Para los ensayos realizados hasta 600°C se utilizaron crisoles de aluminio de $100\mu\text{l}$ con tapa sellable. Dicha tapa cuenta con un micro-orificio, el cual facilita la obtención de una atmósfera autogenerada, por lo que la muestra permanece por un mayor tiempo en equilibrio con su fase gaseosa, dando como resultado una mejor separación de los procesos de pérdida de masa consecutivos, con el consecuente desplazamiento de picos hacia temperaturas superiores. Estas condiciones se utilizaban para identificar y cuantificar los procesos de deshidratación de los conglomerantes, el ensayo fue realizado en un intervalo de temperatura entre 35°C y 600°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno (flujo de $75\text{mL}/\text{min}$). En las Figuras 4.13 a) y b) respectivamente se muestran los distintos tipos de crisoles utilizados, así como la máquina para sellar los crisoles de aluminio

Para las muestras analizadas hasta 1000°C de temperatura fueron utilizados crisoles de alúmina de $70\mu\text{l}$. Este tipo de crisol posee una tapa que es solamente colocada sobre el crisol. Las condiciones de este ensayo fueron: velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire seco (flujo de $75\text{mL}/\text{min}$). Este ensayo se utiliza para comprobar posibles procesos de carbonatación de algunos componentes de la muestra a analizar y para analizar las materias primas.

Antes de ser ensayadas, las muestras deben prepararse como a continuación se describe.

Preparación de muestras para el análisis termogravimétrico:

- **Materia prima:** ha de ser previamente molida a tamaños de partícula inferiores a $125\ \mu\text{m}$ y secada en una estufa a 60°C durante media hora.
- **Pastas:** han de ser molidas en un mortero de ágata (Figura 4.12-a) con acetona, con el objetivo de detener los procesos de hidratación. A continuación, se filtra la muestra mediante una bomba de vacío (Figura 4.12-b), y se lleva la muestra a estufa durante 30 min a 60°C . Para finalizar la etapa, se pasa la muestra por el tamiz de $125\ \mu\text{m}$ y el material que pasa es el que se utiliza para la realización del ensayo de termogravimetría.



❖ **Equipos y procedimiento empleados para la fabricación de morteros: Amasado, moldeo-desmoldeo, curado.**

Para la elaboración se ha seguido el esquema siguiente mostrado en la Figura 4.14 que se detalla a continuación.

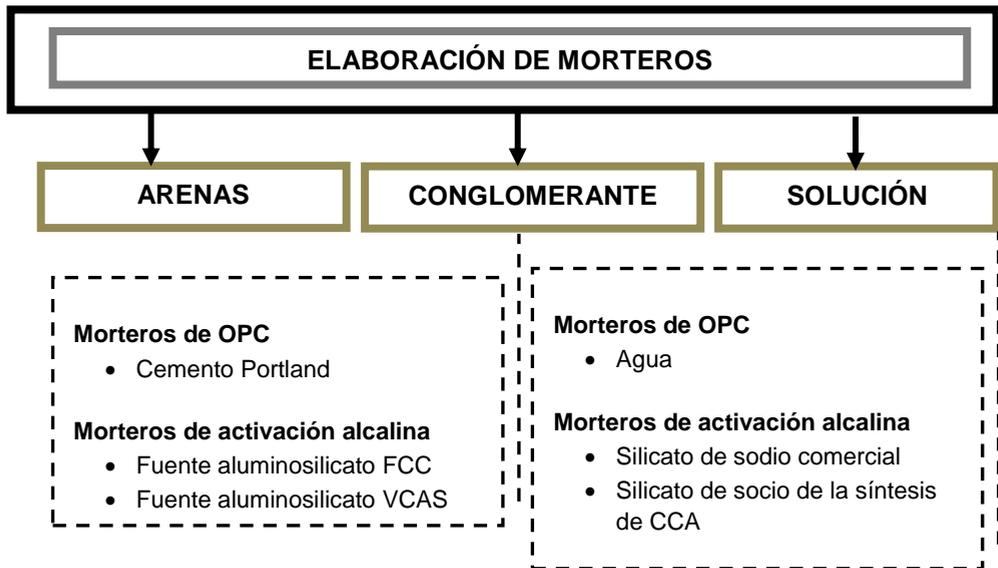


Figura 4.14 Esquema de los componentes de los morteros de OPC, FCC y VCAS:

4.2.7 Preparación de la solución activadora: con silicato de sodio comercial y con la obtención de la síntesis de la ceniza de cáscara de arroz (CCA)

Para la preparación de la solución activadora con silicato de sodio comercial se mezclan las cantidades indicadas, según la dosificación a emplear, de:



Una vez disueltos los pellets de NaOH (en la mezcla $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) se deja enfriar durante al menos dos horas, ya que se produce una reacción exotérmica en la disolución. Pasado ese tiempo, y con la solución a temperatura ambiente, ya puede emplearse la solución para el amasado de los morteros.



Respecto a la solución activadora con silicato no comercial hay que obtenerlo previamente por la síntesis de la sílice de la ceniza de cáscara de arroz (CCA) junto con el NaOH.

Para la elaboración de este activador alcalino, en pequeñas cantidades para la fabricación de morteros, se han mezclado las cantidades adecuadas, según las dosificaciones a emplear (CCA + NaOH + H₂O).

Para que se produzca la reacción entre los mismos es necesario someter dicha disolución a con un tratamiento térmico y seguir una serie de pasos que se describen en un detallado estudio objeto de la Tesis Doctoral de N. Bouzón [2].

A modo de resumen, se utiliza un reactor termostatzado de 1 litro de capacidad para aprovechar el calor de hidratación del NaOH y el calor de reacción de la sílice presente en la CCA con el NaOH.

En primer lugar, se adiciona el NaOH sólido y a continuación la CCA, dejando en último lugar la adición del H₂O. El llenado ha de ser realizado con sumo cuidado, ya que al adicionar el agua y tapar el termo se genera una gran presión dentro del mismo, por lo que es necesario abrir el termo un par de veces para despresurizar el sistema y que no se produzca su rotura de forma brusca. La mezcla realizada se mantiene en el interior del recipiente durante 24 horas antes de su uso como solución activadora en las amasadas de los morteros.

4.2.8 Amasado y curado de los morteros

La preparación de los morteros a base de cemento fue realizada siguiendo las indicaciones de la UNE-EN 196-1 [3]. En la normativa se indica el procedimiento de amasado, compactación, así como los utensilios necesarios para la preparación de los morteros. En la Figura 4.15 se muestran la amasadora utilizada, así como el tipo de molde empleado en la preparación de los morteros. Cabe mencionar que la compactación de los morteros de cemento Portland fue realizada haciendo uso de una mesa compactadora.

Para la elaboración de morteros de activación alcalina se sigue un proceso diferente al que se especifica en la norma UNE-EN 196-1, para morteros de cemento. Sin embargo, se utiliza el mismo tipo de amasadora y los mismos moldes de 4x4x16 cm³ y son previamente recubiertos por una fina capa de vaselina (no reactiva) para evitar que la mezcla se adhiera al molde.



Figura 4.15 a) Amasadora. b) Molde de 4x4x16 cm³

El tiempo de amasado es de 4 minutos y 30 segundos. En primer lugar, se homogeniza el activador alcalino durante 30 segundos y a continuación se adiciona el precursor, mezclándose ambos componentes hasta los 2 minutos. Seguidamente se añade la arena y se mantiene la mezcla agitando hasta el tiempo total de amasado. Todo el proceso se realiza en la velocidad lenta de la amasadora.

Para el proceso de vibrado se ha utilizado una mesa vibratoria sobre la que se coloca el molde y se sujeta firmemente a la misma tal y como se muestra en la Figura 4.16.

A medida que se va vertiendo la mezcla en el molde se va vibrando aproximadamente durante 2 minutos, aunque el tiempo de compactación depende también de las propiedades reológicas del mortero.



Figura 4.16. Molde sujeto a la mesa vibratoria utilizada

Después del proceso de vibrado, los moldes se recubren con un film plástico para evitar la evaporación de agua y la carbonatación de la muestra. A continuación, los moldes se trasladan a una cámara húmeda ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y 100% de HR).

Las probetas que se curan en cámara húmeda son desmoldadas a las 24 horas. Una vez desmoldadas se devuelven a la cámara de curado, hasta la edad de rotura correspondiente. Si se introducen en cámara húmeda, se ha de recubrir cada probeta con film plástico en el caso de los morteros de activación alcalina, y sumergidos en una solución de agua y cal los morteros de cemento Portland.

4.2.9 Amasado y curado de los morteros cilíndricos y hormigones

En esta experiencia se fabricaron morteros y hormigones con una amasadora Betonmass modelo ST 150 CD de eje vertical con tambor fijo, con una capacidad de hasta 150 litros. La Figura 4.17 muestra dos imágenes de la amasadora empleada.



Figura 4.17 Amasadora Betonmass ST 150 CD

Se humedeció el tambor de la amasadora, se añadieron los áridos de mayor a menor diámetro, seguido a esto se le agregó el cemento y se puso la amasadora en funcionamiento durante 30 segundos, luego, sin detener el equipo se le agregó el agua y se siguió amasando hasta finalizar.

El control para medir la trabajabilidad se realizó usando el método de cono de Abrams según lo especificado en la norma UNE-EN 12350-2 [11] tal y como se muestra en la Figura 4.18.



Figura 4.18. Ensayo Cono de Abrams

Para la elaboración de las probetas de morteros y hormigón se emplearon moldes cilíndricos de 15cmx30cm² cuyas características y dimensiones cumplen con las UNE-EN 12390-1 [12]. Se limpiaron de polvo y de los residuos que estos pudieran tener y se les aplicó desencofrante.

Las mezclas se vertieron en bidones y se trasladaron al laboratorio para así disminuir el movimiento de las probetas ya terminadas a la cámara húmeda de curado. Teniendo ya el material en el laboratorio se procedió a hacer el respectivo llenado de los moldes en tres capas de 1/3 de la altura de la probeta, vibrando cada capa por medio de una mesa vibrante que tiene una frecuencia mínima de 40 Hz como lo indica la norma UNE-EN 12390-2 [13]. Estos procesos se pueden observar en las fotos de la Figura 4.19



Figura 4.19. Proceso de vertido y vibrado del material

Se enrasaron las probetas para así tratar de tener una superficie lisa y se llevaron a la cámara de curado cuya humedad relativa es de aproximadamente 100% con

una temperatura de 22°C cumpliendo con las condiciones de conservación y curado según lo especificado en la norma UNE-EN 12390-2.

En la cámara de curado las probetas de mortero y hormigón estuvieron 24 horas y luego se procedió al desmoldado. Se pesaron las muestras y se volvieron a meter en la cámara de curado dentro de depósitos llenos de agua con cal donde se mantuvieron hasta realizar los respectivos ensayos

❖ Equipos y procedimiento empleados para el análisis mecánico

4.2.10 Equipos de ensayo de resistencia mecánica de morteros

Las medidas de resistencia mecánica de los morteros fueron realizadas sobre probetas prismáticas de dimensiones de 40x40x160 mm³ de acuerdo con lo establecido en la norma UNE-EN 196-1. Cabe destacar que para cada edad de rotura fueron ensayadas 3 probetas, obteniéndose 3 valores de resistencia a flexión y 6 valores de resistencia a compresión. A partir de estos datos fue calculado el promedio de dichos valores y la desviación estándar. En la Figura 4.20 se muestran los equipos utilizados para la realización de los ensayos de resistencia a flexión y compresión de morteros.



Figura 4.20. Prensas utilizadas para ensayos de flexión (a) y compresión (b) de morteros

Para tomar los datos de resistencia a flexión (R_{flex}) se toman los datos de carga hasta la rotura de la probeta y la resistencia a flexión es el resultado promedio de la rotura de las tres probetas de cada amasada, según la siguiente ecuación (4.2):

$$R_{flex} = \frac{1,5 * F_f * L}{a * b} \quad (4.2)$$

Donde:

R_{flex} Resistencia a flexión (MPa)

F_f Carga máxima de rotura a flexión (N)

L Distancia entre soportes (mm)

a Longitud de transversal de la probeta (mm²)

b Anchura de la probeta (mm²)

Para obtener los datos de la resistencia mecánica a compresión (R_{com}) se toma el promedio de las seis muestras ensayadas que da el equipo y determinados por la siguiente expresión de la ecuación (4.3):

$$R_{com} = \frac{F_c}{A_c} \quad (4.3)$$

Donde:

R_{com} Resistencia a compresión (MPa)

F_c Carga máxima de rotura a compresión (N)

A_c Área transversal de la probeta sobre la que actúa la fuerza de compresión (mm²)

4.2.11 Equipos de ensayo de resistencia mecánica de morteros cilíndricos y hormigón.

Las probetas cilíndricas de tamaño de 15cmx30cm² (tanto de mortero como de hormigón) se ensayaron de acuerdo a la norma UNE-EN 12390-3 [14] en una prensa que cumple con la norma UNE-EN 12390-4 [15]. Se refrentan las probetas cilíndricas con un mortero de azufre como mínimo 30 minutos antes de ensayarlas, luego se colocan en el equipo como se muestra en la Figura 4.21 y se procede a aplicar la carga hasta la rotura de la muestra, la resistencia a compresión está dada por la ecuación 4 donde el resultado es el valor medio de la rotura de las tres probetas.



Figura 4.21 Ensayo a compresión probetas cilíndricas

La resistencia a compresión viene dada por la ecuación (4.3).

❖ **Equipos y procedimiento empleados para el análisis eléctrico de las muestras.**

A continuación, se describe el procedimiento empleado para llevar a cabo el estudio eléctrico en el apartado siguiente 4.3 Método de Espectroscopía de Impedancia Eléctrica de los morteros objeto de estudio, donde se expone primero el método utilizado, a continuación, cómo se obtuvieron los datos de impedancia, posteriormente cómo se llevó a cabo su calibración y para terminar se detallan los tipos de análisis empleados en los datos.

4.3 Método de Espectroscopía de impedancia eléctrica.

La espectroscopía de impedancia eléctrica es un método no destructivo, cuya técnica permite obtener un modelo simplificado de la microestructura de una muestra basándose en la variación de los movimientos de los iones de la solución que se encuentra en los poros del material y de la interfase líquido-sólido, en función de la frecuencia del campo eléctrico.

4.3.1. Obtención de los datos de morteros prismáticos

Las medidas de las probetas de estudio se realizaron en un rango de edades entre 2 y 110 días tanto para los morteros de OPC como los de activación alcalina de las muestras saturadas.

Para las medidas eléctricas la solución iónica empleada en los morteros de OPC como elemento de contacto entre los electrodos y la probeta es la misma en la que se encuentra saturada la muestra (agua con cal), se mide la conductividad de ésta cada vez que se realice el ensayo, debido a que la conductividad de la solución varía con el tiempo. Asimismo, en los morteros de activación alcalina también la solución conductora utilizada es de agua con NaOH, a la cual se le medía la conductividad cada día de ensayo.

La medida de impedancia se realiza con dos electrodos metálicos, usando el método 2P. Las probetas prismáticas se ponen en la celda de forma vertical y se llenan los dos recipientes auxiliares de vidrio (con solución (agua con cal o agua con NaOH), se le aplica una diferencia de potencial eléctrica con frecuencia variable de 20Hz a 1MHz por medio del equipo *LCR METER 20Hz-1MHz modelo 4284A HP* y se guarda la información suministrada por el software del medidor de impedancia.

Posteriormente, se disminuye la altura de la solución conductora y se repite el procedimiento hasta tomar los cuatro datos de cada muestra I, II y III a diferentes alturas (h) de la probeta 1,5cm, 3cm, 4,5cm y 6cm medidos de arriba hacia abajo.

De este modo se mide la impedancia con su parte real e imaginaria como se muestra en la Figura 4.22

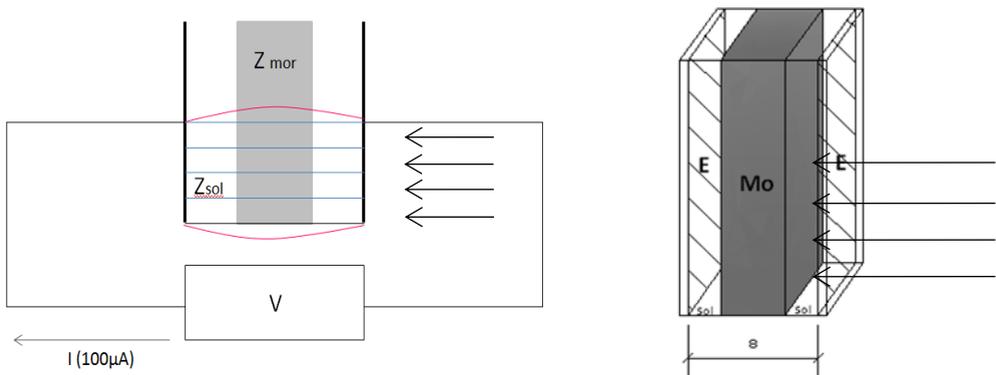


Figura 4.22. Esquema en sección vertical de la celda de medida de morteros por alturas

Asimismo, en la Figura 4.23 se pueden ver la propia celda de medida para las probetas prismáticas y el equipo de medida.

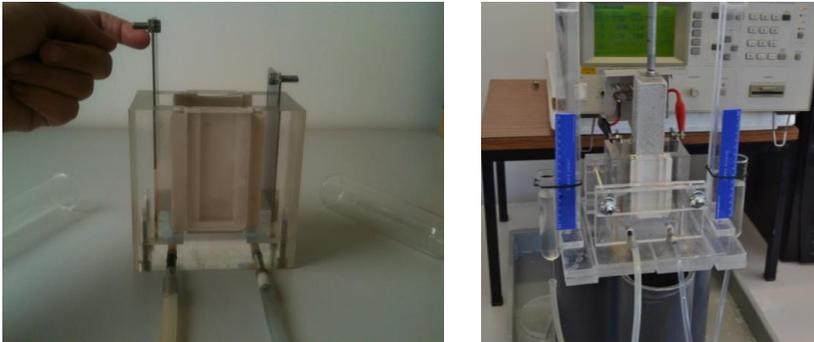


Figura 4.23 Celda de medida y equipo.

4.3.2. Obtención de los datos de morteros y hormigones cilíndricos

Las probetas cilíndricas también se miden verticalmente en la celda, la cual se llena de la solución (ver Figura 4.24) y a medida que se toman los respectivos datos, se va disminuyendo la altura de la solución. Las cuatro alturas (h) a las que se hacen las mediciones son a 6,5cm, 10,5cm, 14,5cm y 18,5cm.

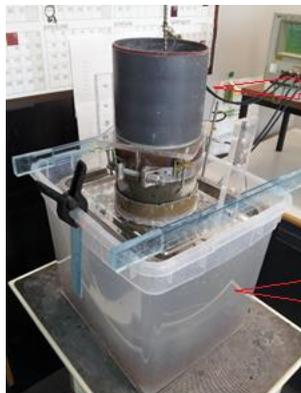


Figura 4.24 Celda de medición de impedancia para probetas cilíndricas

4.3.3. Calibración y corrección de los datos.

4.3.3.1 Probetas Prismáticas.

Todo sistema de medida está sujeto a una serie de errores sistemáticos, propios de la instrumentación, de los conectores y de la celda de medida. Estos errores, a su vez, se encuentran directamente relacionados con las características físicas particulares de la muestra de medida, pues varían con el orden de magnitud de su impedancia.

Por tanto, hay que estimar estos errores, en cada caso, para poder eliminarlos.

En la bibliografía [16-18] se encuentran dos tipos fundamentales de calibrado: a dos y a tres puntos.

El calibrado a dos puntos se basa en dos medidas de referencia: circuito abierto y circuito cerrado, asume una distribución de impedancias parásitas entre el instrumento de medida y los conectores, sin tener en cuenta las características propias del material, ni elementos intermedios como la celda de medida.

El calibrado a tres puntos estudia el sistema de medida como un circuito cuadripolo con dos pares de terminales de entrada y dos de salida, con el que es fácil obtener la relación (4.4) entre la impedancia medida \bar{Z}_m y la impedancia teórica o, en su caso, la impedancia corregida \bar{Z}_C [16].

$$\bar{Z}_C = \frac{\bar{A} \cdot \bar{Z}_m + \bar{B}}{\bar{Z}_m + \bar{C}} \quad (4.4)$$

Para obtener el valor de los parámetros complejos de calibrado $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}$, es necesario disponer de tres valores de impedancia teórica conocida. Estos tres puntos de referencia son fundamentales para una buena calibración. El artículo Application Note 346-3 de Hewlet Packard [19], recomienda este método utilizando como puntos de referencia: abierto, cerrado y muestra estándar, es decir que además de requerir medidas en circuito abierto y cerrado, tiene en cuenta un dispositivo de medida estándar como tercera medida de referencia. Este método tiene el inconveniente de incluir como puntos de referencia dos medidas: abierto y cerrado, que poco tienen que ver con el material de medida. En esta misma línea, Tirado y colaboradores [20] proponen como tercera medida de referencia la llevada a cabo en su celda de medida rellena de una solución de electrolito estándar. Determinar el valor teórico de la solución, incluyendo el efecto de polarización (por

tratarse de una medida a dos puntas), lo que entraña una dificultad que es salvada al suponer que la impedancia de polarización es constante para distintas separaciones de los electrodos de medida. El cálculo de la impedancia teórica de la solución depende del valor de la conductividad, medida con un conductímetro, y de un factor de celda supuesto.

Siguiendo con el sistema de calibrado a tres puntos, Buck [18] propone como puntos de referencia: circuito abierto, agua destilada y una solución salina. Este autor mide coeficientes de reflexión de la impedancia en un rango de frecuencias de 50 a 150 MHz y despeja la ecuación de calibrado en función de las permitividades conocidas. La solución salina de referencia tiene definida la parte real de su permitividad, pero no su parte imaginaria; para conocerla se aplica en sucesivas ocasiones el protocolo de calibrado a una cuarta solución salina de permitividad real conocida, hasta encontrar aquella que da una buena calibración de. Esta necesidad de conocer la permitividad de una cuarta solución hace que el autor afirme que su método de calibración es a cuatro puntos (abierto, agua destilada y dos soluciones salinas de parte real de su constante dieléctrica conocida), cuando en realidad no deja de ser el de tres puntos anteriormente descrito. Entre los inconvenientes de adoptar estos puntos de referencia destacan: la necesidad de que las soluciones salinas tengan un valor de impedancia del mismo orden de magnitud que el material que se quiere calibrar y la inestabilidad de la conductividad del agua destilada tomada como agente de referencia.

Con la compensación cuadripolar de Bao y colaboradores [17], se propone la utilización de tres puntos de referencia similares a la muestra que se desea calibrar. Este sistema de calibrado elimina la utilización de los circuitos abierto y cerrado, para usar puntos de referencia próximos a las características de la medida, condición que en muchos casos es difícil de cumplir. Además, al desarrollar la ecuación (5) hay que resolver una ecuación matricial de dimensiones 6×6 , cuya resolución por álgebra matricial conlleva múltiples operaciones con números no enteros, que introducen errores en los valores obtenidos en cada operación.

Encontrar tres puntos de referencia similares a la muestra es complejo, pues en nuestro caso sería necesario disponer de varios materiales porosos saturados completamente caracterizados eléctricamente. En sustitución de estos se han tomado elementos eléctricos de impedancia conocida como son resistencias no inductivas, cuyo valor de la impedancia es similar a la del material en cada edad de curado.

En esta tesis se ha utilizado una calibración en dos pasos:

Primer paso: Calibración a tres puntos descrita en Application Note de Hewlet Packard [19], que elimina los errores sistemáticos propios de los cables e instrumental de medida.

La ecuación (4) corrige la impedancia medida Z_m , después de determinar los valores de los coeficientes \bar{A} , \bar{B} , \bar{C} que dependen de las siguientes impedancias:

$$\bar{A} = - \frac{Z_{std} \cdot (Z_0 - Z_{sm})}{(Z_{sm} - Z_s)}$$

$$\bar{B} = -\bar{A} \cdot Z_s$$

$$\bar{C} = Z_0$$

Siendo:

Z_{std} : Valor de la impedancia de la resistencia no inductiva de referencia

Z_0 : Impedancia medida en abierto

Z_{sm} : Impedancia medida con la resistencia no inductiva de referencia

Z_s : Impedancia medida en cortocircuito

Segundo paso: Corrección por alturas para eliminar los efectos parásitos y efectos borde en la celda de medida.

Para cada probeta analizada se realizan 4 medidas de impedancia, a diferentes alturas (h_i : 15, 30, 45 y 60 mm). A cada una de ellas se les aplica el primer paso de la corrección, y se obtienen Z_{c1} , Z_{c2} , Z_{c3} y Z_{c4} .

A continuación, se calcula la admitancia según: $Y=Z^{-1}$ y se representan las admitancias Y_{c1} , Y_{c2} , Y_{c3} , Y_{c4} , frente a la altura h_i . Existe una relación lineal entre estas admitancias y su altura. La ecuación de la recta que representa estos datos experimentales es:

$$Y_{ci} = Y_h \cdot h_i + Y_{pa}$$

Y_h es la pendiente de la recta, relacionada con una propiedad característica del material y Y_{pa} es el término independiente que se elimina, ya que está relacionado con efectos bordes que se repiten en todas las medidas. Los ajustes a la ecuación lineal propuesta se realizan tanto para la parte real como para la parte imaginaria.

Cuando el material de estudio es suficientemente homogéneo el coeficiente de determinación es superior a 0,97 para todo el rango de frecuencias medido.

La impedancia $Z_h=Y_h^{-1}$ contiene información del material (Z) y de la impedancia debida a la interfase electrodo-solución (Z_{es}), siendo: $Z_h = Z + Z_{es}$.

Z es un número complejo que se corresponde con la resistividad eléctrica del material pues el factor geométrico de la celda de medida es la unidad ($M=1$). A partir de 500Hz la impedancia de la interfase (Z_{es}) es despreciable frente a la impedancia correspondiente al material. También es posible separar la polarización en los electrodos, mediante la búsqueda de un circuito eléctrico equivalente (CEE) al que se le asigna un elemento de fase constante (CPE) para la interfase electrodo-solución en serie con el circuito correspondiente al material. A partir del estudio del circuito eléctrico equivalente, es posible identificar parámetros eléctricos relacionados con características físicas de la microestructura de los materiales.

4.3.3.2 Probetas Cilíndricas.

La calibración y corrección también se hace en dos pasos:

Primer paso: es igual a la calibración a tres puntos descrita para las probetas prismáticas.

Segundo paso: cada probeta se mide a cuatro alturas L_i (L_i : 65, 105, 145 y 185 mm) distintas en la dirección longitudinal de la probeta. De forma que, haciendo una regresión de Z frente a L_i se obtiene una relación lineal por alturas:

$$Z = Z_i + Z_L \cdot L_i$$

Siendo:

Z_i : La impedancia parásita en los extremos de la probeta que incluye a su vez la interfase electrodo-solución dado que en esta celda de medida el área de contacto muestra-electrodo es constante para cualquier altura medida.

Z_L : Es la impedancia del material por metro de altura, que ya no incluye efecto electrodo.

4.3.4. Tratamiento y análisis de los datos

Obtenida la impedancia ya corregida se procede al estudio de los datos de los morteros fabricados.

En él, se han evaluado las propiedades eléctricas a través de cuatro procedimientos y/o métodos complementarios en el siguiente orden:

- 1º) Análisis de la parte real (Re) e imaginaria (Im) de la conductividad (análisis por frecuencias).
- 2º) Análisis de la impedancia representada como un circuito de dos ramas en paralelo $R_p(f)/C_p(f)$.
- 3º) Análisis diferencial de la impedancia, denominado DIA por sus siglas en inglés (Differential Impedance Analysis).
- 4º) Análisis de las relajaciones con la búsqueda del Circuito Eléctrico Equivalente (CEE).

4.3.4.1 Análisis de la parte real (RE) e imaginaria (Im) de la conductividad. Análisis por frecuencias.

Los parámetros $Re(Y)$, $Im(Y)$ son analizados en los próximos apartados. Estos parámetros se obtienen a partir de la impedancia por metro lineal (Z_h o en su caso Z_L) de los materiales, obtenida tras la corrección de cada medida, con la relación que muestra la ecuación (4.5).

$$Y_h = \frac{1}{Z_h} \quad (4.5)$$

Siendo la admitancia igual a la conductividad eléctrica de los materiales ($Y_h = \sigma$) debido a que el factor geométrico de la muestra unitaria es $M=1$, según la ecuación (4.6) [10].

$$Y = \sigma \cdot M = \sigma \cdot \frac{S}{L} \quad (4.6)$$

Donde:

L: es el ancho de la muestra que recorre la corriente eléctrica ($L=0,04m$ siendo el ancho de la probeta prismática)

S: es el área de una cara de la probeta que atraviesa la corriente eléctrica ($S=0,04*1m=0,04m^2$). Por lo tanto, $M=L/S = 1m^{-1}$.

En adelante se hace referencia a $Y= Y_h$, por razones de simplicidad.

4.3.4.2 Análisis de $R_p(f)$ de la impedancia representada como un circuito de dos ramas en paralelo $R_p/C_p(f)$. Cálculo de R_{cp} .

Para interpretar la conductividad compleja, la impedancia eléctrica (Z) se puede representar con un circuito de dos ramas en paralelo $R_p(f)/C_p(f)$ tal y como muestra la Figura 4.25.

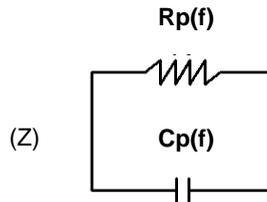


Figura 4.25. Impedancia (Z) como un circuito de dos ramas en paralelo.

La admitancia real se representa por una resistencia eléctrica variable con la frecuencia $R_p(f)$, que es la inversa de la conductividad real $[ReY(f)]^{-1}$ y otra con la admitancia imaginaria que se representa por un condensador variable con la frecuencia $C_p(f)$, que es $Im(f)/\omega$. Sólo se analiza el R_p .

Se analiza la evolución del parámetro R_p en función del tiempo y se ha procedido al cálculo de $R_p(f \rightarrow 0)$ al que se le denomina R_{cp} . Se ha calculado R_{cp} para la frecuencia en que la derivada de $dR_p/dLog(f)$ es nula que se corresponde aproximadamente con 10kHz.

Para ello se ha empleado la regresión lineal que se muestra en la ecuación (7) cuyos ajustes estadísticos R^2 siempre se han situado en valores de $R^2 > 0,98$ lo que determina la bondad de dicho ajuste.

$$R_p(f) = a + b \cdot \text{Log}(f) \quad (4.7)$$

La ordenada en el origen de esta recta se ha utilizado para calcular el valor de R_{cp} , como se muestra en la ecuación (4.8) que se corresponde con una resistencia en corriente continua (dc).

$$a = R_p(f \rightarrow 0 \approx dc) = R_{cp} \quad (4.8)$$

4.3.4.3 Análisis diferencial de la impedancia (DIA).

Esta técnica de análisis, propuesta por Stoynov [20-22] consiste en analizar la impedancia $Z(f)$ en función de la frecuencia para encontrar los parámetros del

circuito LOM (Local Operating Model) R_s - R_p / C_p y su constante de tiempo $T(f)=R_p C_p$. El método utiliza las derivadas respecto a la frecuencia para obtener los parámetros eléctricos. En este apartado sólo analizaremos la constante de tiempo.

La impedancia eléctrica tiene una parte real y una parte imaginaria $Z=Re+j \cdot Im$ en función de omega ($\omega=2 \cdot \pi \cdot f$), teniendo en cuenta los siguientes parámetros:

$$Re(\omega) = u(\omega)$$

$$-\frac{Im(\omega)}{\omega} = L(\omega)$$

Se obtiene la constante de tiempo $T(f)$ del circuito LOM a partir de la ecuación (4.9).

$$T(f) = \frac{dL(\omega)}{du(\omega)} \quad (4.9)$$

En el caso de que para cada uno de los valores de la frecuencia obtuviéramos una constante $T(f)$ significaría que estamos ante un circuito como el LOM. Existe otra posibilidad, y es que al realizar la derivada de dL/du , como resultado no obtengamos una constante sino una función lineal, lo que equivaldría, en este caso, a un R/CPE siendo R una resistencia y CPE un elemento de fase constante.

4.3.4.4 Análisis de las relajaciones con la búsqueda del circuito eléctrico equivalente (CEE).

Para identificar el número de relajaciones características de los morteros y la frecuencia a la que se producen se ha partido de dos puntos.

Por un lado, como previamente se ha expuesto, a través del método DIA el cual nos indica el tipo de relajación, si se trata del tipo de R/C o de tipo R/CPE.

Por otro lado, mediante el análisis de los diagramas de Nyquist (Z-plot) [23-27] de la impedancia, donde se grafica la parte Real (Re) frente a la Imaginaria (-Im) de la impedancia (Z). A modo de ejemplo se representa la Figura 4.26.

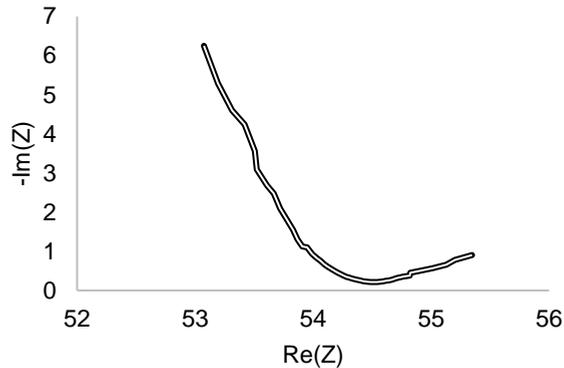


Figura 4.26 Diagrama Nyquist (Z-plot)

Se representan dos ramas. La rama de la derecha es la parte de una relajación con el máximo de $-\text{Im}(Z)$ a baja frecuencia, la cual corresponde con la impedancia de la interfase entre el electrodo y la solución de medida. La rama de la izquierda muestra una rama ascendente con el aumento de la frecuencia con diferentes pendientes, lo que nos indicaría que existen diferentes relajaciones con la impedancia del material medido.

Una vez identificadas estas relajaciones, se propone un CEE que considera, un número definido de relajaciones. Una asociada a la impedancia de la interfase electrodo-solución (Z_i) y el resto de relajaciones asociadas a la impedancia del propio material (Z_m).

El circuito mostrado a continuación en la Figura 4.27 se compone de tres relajaciones, y es el siguiente: $R_s - (R_0/\text{CPE}_0) - (R_1/\text{CPE}_1) - (R_2/\text{CPE}_2)$.

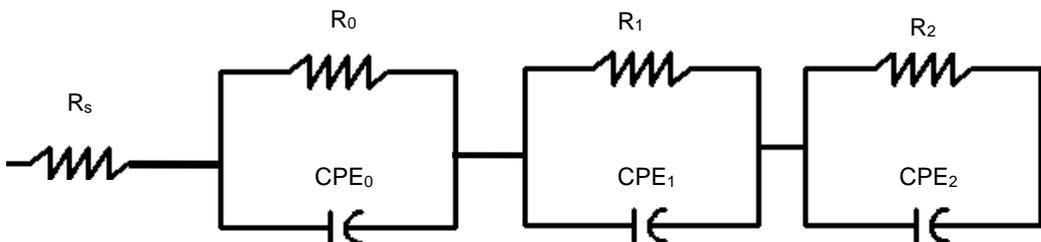


Figura 4.27. Circuito eléctrico equivalente propuesto (CEE).

Los parámetros de la Figura 4.27 se corresponden con:

R_s : es la resistencia eléctrica de la solución entre el electrodo y el mortero, que se obtiene independientemente, a través de la medida de la conductividad eléctrica de la solución conductora empleada.

R_0/CPE_0 : representan la impedancia de la interfase entre el electrodo y la solución. ($R_0 \rightarrow \infty$).

R_1/CPE_1 - R_2/CPE_2 : representan la impedancia propia del mortero.

En este trabajo se ha usado el método de determinación de la distribución de los tiempos de relajación, en el que cada arco capacitivo representa la impedancia de circuitos R_k - CPE_k en paralelo y cada uno de ellos tiene una constante de tiempo T_k que explica una relajación en la impedancia, donde CPE_k está definido por dos parámetros independientes de la frecuencia el Q_k y el α_k , y la constante de tiempo para ese arco capacitivo está dada por la ecuación (4.10) [26]

$$T_k = (R_k \cdot Q_k)^{1/\alpha_k} \quad (4.10)$$

Una vez finalizado ese estudio previo, se procede al análisis con el programa informático LEVMW y la búsqueda del CEE.

El software LEVM es un programa libre realizado por J.R. Macdonald basado en un sistema de ajuste complejo no lineal (CNLS) para encontrar los parámetros de R_k , Q_k , α_k , para cada arco capacitivo, minimizando el residual entre valores experimentales de la impedancia y los valores teóricos correspondientes al CEE, mediante procesos iterativos partiendo de los parámetros iniciales [28].

Así pues, se asocian como máximo 9 parámetros que caracterizarán el CEE que se muestran en la siguiente Tabla 4.10

Tabla 4.10 Parámetros eléctricos que caracterizan el CEE

	Solución conductora	Electrodo	Mortero	
Elementos eléctricos	R_s	CPE_0	R_1/CPE_1	R_2/CPE_2
Parámetros asociados	R_s	$Q_0; \alpha_0$	$R_1; Q_1; \alpha_1$	$R_2; Q_2; \alpha_2$

Hay que tener en cuenta que los resultados que se obtienen del programa empleado dependen del valor inicial de los parámetros en el proceso iterativo. El programa encuentra un conjunto de parámetros que minimizan el residual entre valores experimentales de la impedancia y los correspondientes al CEE, pudiendo obtenerse diferentes resultados para diferentes conjuntos de parámetros de partida, aun aplicando un mismo CEE. Por lo tanto, el objetivo es buscar resultados de un CEE que tengan un significado físico.

Para ello se comienza con parámetros fijos con significado físico, y se le atribuye un valor de α_1 de 0,5 para α_1 .

Un CPE con α de 0,5 representa una impedancia de Warburg, la cual se asocia a los procesos difusivos [28-30] y en este caso en concreto, a la difusión de iones a través de la red porosa, ya que en los morteros de OPC los poros capilares saturados de solución conductiva están interrumpidos por los poros del gel CSH, mucho más pequeños. Dando lugar a la difusión iónica entre microporos a nanoporos [31].

Por lo tanto, el procedimiento seguido siempre ha sido el mismo. Se comienza el proceso iterativo con el valor fijo del parámetro α_1 de 0,5 y después se libera para que los datos de partida en el CEE fueran a partir de unos con significado físico conocido, como lo es el difusivo. La desviación estándar relativa de todas las muestras es igual a $SF < 0,005\%$ ($100SF < 0,05$), la estimación de las desviaciones estándar relativa de los parámetros de ajuste es igual a $PDRMS < 0,001\%$ ($100PDRMS < 0,1$) y los residuales $Res/Model < 0,5\%$, valores que según Macdonald [28], deben ser lo valores máximos permitidos para considerarse un buen ajuste.

En este trabajo se analizan los dos conjuntos que representan las dos relajaciones del mortero (R_1/CPE_1 y R_2/CPE_2) a través de las constantes de tiempo características T_1 y T_2 respectivamente, que se calcula por la ecuación (10).

También se analizan los distintos parámetros α del circuito.

Para continuar con el estudio de la resistencia eléctrica R_{dc} de los morteros [$R_{dc} = R_1 + R_2$] mediante el parámetro ρ_{dc} que se corresponde con la parte Real de la impedancia a frecuencia nula, por ser el factor geométrico de la muestra unitaria $M=1$. ρ_{dc} es la resistividad en corriente continua, tal y como se muestra en la siguiente ecuación (4.11):

$$R_{dc} = \rho_{dc} \cdot M \quad (4.11)$$

Donde:

R_{dc} : Resistencia medida en Ω (Ω).

ρ_{dc} : Resistividad medida en Ω -metro (Ωm).

4.4 Ciclos de secado-resaturado de las muestras

Los ciclos realizados a las probetas prismáticas de OPC y FCC son los siguientes:

El primer y segundo ciclo equivalen al secado de las muestras a temperatura ambiente hasta llevar a peso constante las muestras. Una vez alcanzado el peso constante se saturaron con agua desionizada durante 24 horas antes de tomar la medida de impedancia.

En el resto de ciclos el secado de las muestras se realiza en estufa a 50°C hasta llegar a peso constante para posteriormente saturarse con agua desionizada durante 24 horas antes de tomar la medida de impedancia.

4.5 Modelos de hidratación

Dada la importancia de la hidratación del cemento en los morteros y hormigones, y su relación con la resistencia mecánica y la durabilidad de los materiales, un gran número de investigadores se han centrado desde hace décadas en la búsqueda de modelos matemáticos donde se permita predecir y simular la hidratación del cemento. La mayoría de los modelos matemáticos que se han ido desarrollando para el análisis y predicción de la resistencia mecánica de materiales cementantes se fundamentan en los cambios de temperatura en el interior del material producidos durante la hidratación del cemento, los cuales están relacionados con las propiedades mecánicas de éste [32]. Estos métodos se basan en el historial de temperatura de morteros y hormigones para estimar el desarrollo de la resistencia, siempre que estén bajo condiciones óptimas de humedad durante todo el tiempo de curado.

Existe, un modelo teórico que estudia dicho fenómeno en función del tiempo y la temperatura para estimar la madurez o el nivel de hidratación de hormigones, con la ecuación de Nurse-Saúl [33] definida por la ASTM C 1074 como factor temperatura-tiempo. Esta teoría a su vez, se fundamentó en el principio de que el índice inicial de desarrollo de resistencia es una función lineal de la temperatura [34]. Con el tiempo se observó que la aproximación lineal no era tal, dada la variabilidad de las temperaturas de curado y temperaturas obtenidas en el interior

de los materiales, por lo que diversos investigadores propusieron una serie de alternativas a la función de hidratación Nurse-Saúl.

El investigador Arrhenius en 1988, modificó estas ecuaciones de acuerdo a sus estudios empíricos sobre la energía cinética de las moléculas durante la hidratación del cemento y cómo ésta aumentaba con la temperatura, también definidos por la ASTM C 1074. Además, los sistemas cementíceos no son químicamente homogéneos y no sólo experimentan una reacción, sino que son materiales polifásicos y su proceso de hidratación no es una reacción simple, por lo tanto, la cinética de las reacciones homogéneas de las funciones expuestas previas a Arrhenius no son aplicables.

Por lo tanto, la evolución de hidratación, de una matriz cementicia, por medio de una ecuación determinada por el aumento de resistencia (grado de hidratación) frente al tiempo de curado, descrita en la siguiente ecuación (4.12) como un modelo hiperbólico lineal.

$$S = S_u \frac{K(t-t_0)}{1+K(t-t_0)} \quad (4.12)$$

Donde:

S: Resistencia a edad t.

S_u: Resistencia límite característica

K: Constante característica

t₀: Edad inicial del desarrollo de la resistencia

Esta ecuación asume que el desarrollo de la resistencia comienza en la edad t₀.

Otra ecuación derivada de ésta última fue la que desarrollaron Knudsen y Geiker [35] para representar el grado de hidratación de los sistemas cementíceos en función de la edad, dando lugar a la siguiente versión, con un mejor ajuste a la ecuación hiperbólica de Knudsen [32]. La nueva ecuación (4.13) se fundamenta en la hidratación cinética parabólica de las partículas de cemento

$$S = S_u \cdot \frac{\sqrt{K(t-t_0)}}{1+\sqrt{k(t-t_0)}} \quad (4.13)$$

La ecuación de Knudsen hace referencia al valor máximo de la variable S, S_u que se alcanza al final del periodo de hidratación, el cual no se conoce durante el periodo

de hidratación. Por otra parte, t_0 es un tiempo muy pequeño, de algunas horas, por lo que si medimos para edades de varios días, hasta 100, t_0 podría eliminarse del modelo.

El modelo de Knudsen quedaría:

$$S = S_u \cdot \frac{\sqrt{Kt}}{1 + \sqrt{Kt}}$$

Linealizando la ecuación anterior resulta:

$$\frac{S_u}{S} = \frac{1}{\sqrt{k}} \cdot t^{-\frac{1}{2}} + 1 \quad (4.14)$$

Una recta respecto de la variable $t^{1/2}$ con pendiente $K^{-1/2}$ positiva.

En este trabajo se propone utilizar el valor mínimo de S , S_{\min} medido el primer día de medidas, en vez del valor máximo S_u , y aplicar una relación lineal similar a la ecuación (14), (donde $S/S_{\min} > 1$ al igual que $S_u/S > 1$):

$$\frac{S}{S_{\min}} = m \cdot t^{-\frac{1}{2}} + n \quad (4.15)$$

También es una recta respecto de la variable temporal $t^{-1/2}$ pero con pendiente negativa.

En el apartado de análisis de resultados los parámetros: Resistencia mecánica a la compresión (R_{com}), Resistencia eléctrica (R_{cp}) y Resistividad eléctrica (ρ_{dc}) son analizados con este modelo de evolución de hidratación.

4.6 Bibliografía

- [1] UNE-EN 197-1. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. AENOR (2001).
- [2] N. Bouzón Orgeira. Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la fabricación de geopolímeros. Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Valencia. (2015).
- [3] UNE-EN 196-1:2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas. AENOR (2005)
- [4] AENOR, UNE-EN 12620:2003+A1:2009, Áridos para homigón, Madrid, España: AENOR, 2009
- [5] UNE-EN 934-2:2010. Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: aditivos para hormigones, definiciones, requisitos, conformidad, marcado y etiquetado. AENOR (2010).
- [6] D. A. Skoog and James J. Leary, Análisis Instrumental, 4th ed. McGraw-Hill, (1994).
- [7] P.C. Kreijger. The skin of concrete - Composition and properties, Materials and Structures, vol. 17, pp. 275 - 283, (1984).
- [8] M. F. Cánovas. Hormigón, 8a Ed. Colegio de Ingenieros de Caminos (2007).
- [9] E. W. Washburn. Physical Review, (1921).
- [10] P. K. Mehta y P. J. M. Monteiro. Concrete: structure, properties, and materials. Prentice Hall, (1993).
- [11] UNE-EN 12350-2:2009. Ensayos de hormigón fresco. Parte 2: Ensayo de asentamiento. AENOR (2009).
- [12] UNE-EN 12390-1:2001. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 1: Forma, medidas y otras características de las probetas y moldes. AENOR (2001).
- [13] UNE-EN 12390-2:2001. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia. AENOR (2001).
- [14] UNE-EN 12390-3:2009. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas. AENOR (2009).

- [15] UNE-EN 12390-4:2001. Ensayos de resistencia de hormigón endurecido. Parte 4: Resistencia a compresión. Características de las máquinas de ensayo. AENOR (2001).
- [16] G.M Kirtland. Living cell impedance identification. Master's Thesis, Columbia University of New York. (1986).
- [17] J.Z. Bao, C.C Davis, R.E. Schmukler. Impedance Spectroscopy of human Erythrocytes: System Calibration and Nonlinear Modeling. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, vol. 4 n° 40, pp 365-378. (1993).
- [18] N.L Buck, Calibration of Dielectric Constant Probes Using Salt Solutions of Unknown Conductivity. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, vol. 1 n° 45, pp. 84-88. (1996).
- [19] Application Note 346-3. Effective Impedance Measurement using OPEN/SHORT/LOAD correction. Agilent Technologies. Hewlett Packard, 1-10. (s.f)
- [20] M.C. Tirado, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, C. Grosse. Measurement of the Low-Frequency Dielectric Properties of Colloidal Suspensions: Comparison between Different Methods. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 227, pp. 141-146. (2000).
- [20] Z. Stoynov, D. Vladikova. Differential Impedance Analysis. Centre of excellence Poemes series. Academic publishing House M. Drinov. Sofia (2005).
- [21] D. Vladikova, Z. Stoynov. Secondary differential impedance analysis. A tool for recognition of CPE behavior. Journal of electroanalytical chemistry, vol. 572 pp. 377-387 (2004).
- [22] D. Vladikova, P. Zoltowski, E. Makowska, Z. Stoynov. Selectivity study of the differential impedance analysis. Comparison with the complex non-linear least-squares method. Electrochimica Acta, vol. 47 pp. 2943-2951 (2002)
- [23] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. New York-Basel, Marcel Dekker, (2003).
- [24] K. Juttner. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion process on inhomogeneous surfaces. Electrochimica Acta, vol. 35, n° 10. pp. 1501-1508, (1990).

- [25] A. I. Muñoz, J.A. García, J.L. Guiñón, V. P. Pérez. The effect of chromate in the corrosion behavior of duplex stainless steel in LiBr solutions. *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 4127-4151, (2006).
- [26] G. Herting, I.O. Wallinder, C. Leygraf. Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media. *Corrosion Science*, vol. 48, pp.2120-2132, (2006).
- [27] A. Norlin, J. Pan, C. Leygraf. Investigation of interfacial capacitance of Pt, Ti and TiN coated electrodes by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomolecular Engineering*, vol. 19, pp. 67-71, (2002).
- [28] J. R. Macdonald. Utility of continuum diffusion models for analyzing mobile-ion immittance data: electrode polarization, bulk, and generation-recombination effects. *Condensed Mattererials*, vol. 22, nº 49 (2010).
- [29] J. M. Cruz, I. C. Fita, L. Soriano, J. Payá y M. V. Borrachero. The use of electrical impedance spectroscopy for monitoring the hydration products of portland cement mortars with high percentage of pozzolans. *Cement and Concrete Research*, vol. 50, pp. 51-61, (2013).
- [30] T. Jacobsen, K. West. Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica acta*, vol. 40 nº 2, pp. 255-262. (1995).
- [31] U. Angst, B. Elsener, R. Myrdal, O. Vannesland. Diffusion potentials in porous mortar un a moisture state bellow saturation. *Electrochimica acta*, vol. 55, nº 28, pp. 8545-8555. (2010).
- [32] D.P. Benz. Three-dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development. *American ceramic society*, vol. 80, nº1, pp. 3-21. (1997).
- [33] ASTM C107074-11. Standard practice for estimating concrete strength by the maturity method. *Book of standards volume 04.02 Concrete and Aggregates* (2016).
- [34] N.J. Carino. Chapter 5: The maturity method. *Handbook on nondestructive testing of concrete*, 2nd. Ed CRC Press LLC. Boca ratón, F.L. (2004).
- [35] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach. *Microstructural analysis of cementitious materials*. CRC Press. A spon press book. Boca ratón F.L. (2016).

5. CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es este capítulo se aborda un estudio global de los resultados obtenidos de los materiales objeto de estudio, siguiendo el orden siguiente, desde tres puntos distintos:

Eléctrico – Mecánico – Microestructural

La exposición de los resultados se lleva a cabo en función del tipo de probeta empleada en la fabricación de las muestras.

Por orden de exposición, se presenta primero el análisis de los MORTEROS fabricados con probetas prismáticas de dimensiones 40x40x160 mm³ de cada uno de los materiales empleados, comenzando por los morteros de OPC, a continuación, los morteros de activación alcalina usando FCC como precursor y por último los morteros geopoliméricos a partir de VCAS. Estos dos últimos difieren de partida en la distinta cantidad de óxido de calcio en su composición química (mayor en VCAS)

Después, se analizan los resultados de MORTEROS de OPC fabricados para probetas cilíndricas. Para acabar, se estudian los resultados obtenidos de probetas de hormigón fabricadas igualmente como probetas cilíndricas, de dimensiones de 150 mm de diámetro y 300 mm de altura.

5.1. Morteros. Probetas Prismáticas.

Este epígrafe del capítulo 5 presenta los resultados obtenidos de los morteros fabricados con OPC, FCC y VCAS.

5.1.1. OPC (Cemento Portland)

En este apartado, se aborda un estudio global de los morteros fabricados en primer lugar con cemento Portland. En él, se han evaluado, para comenzar, las propiedades eléctricas a través de cinco procedimientos y/o métodos complementarios en el siguiente orden:

1. Análisis de la conductividad eléctrica por frecuencias tanto de la parte real como de la imaginaria.
2. Análisis de la impedancia representada como un circuito de dos ramas en paralelo $R_p(f)/C_p(f)$.
3. Análisis diferencial de la impedancia, denominado DIA.

4. Análisis de las relajaciones con la búsqueda del circuito eléctrico equivalente (CEE).

5. Análisis del CEE en ciclos de secado-saturado.

En el siguiente apartado se procederá a la evaluación de las propiedades mecánicas de los morteros de cemento Portland tanto a flexión como a compresión. Posteriormente se presenta una simulación del modelo matemático de hidratación de Knudsen, tanto para la resistividad eléctrica como para la resistencia mecánica a compresión de los morteros, donde se comparan ambos parámetros.

Para terminar el estudio global de este material, se exponen los resultados del análisis microestructural, donde se muestran los resultados por termogravimetría de las pastas de cemento curadas a distintas edades. Se analizará la evolución de las curvas termogravimétricas así como las pérdidas de masa de las muestras. Por último, se realiza un breve estudio de los productos de hidratación formados en la reacción mediante su análisis por microscopía electrónica.

En la Tabla 5.1 se muestran las dosificaciones, edades y número de amasadas de cada clase realizadas de morteros de OPC que se han analizado mediante las medidas de impedancia eléctrica tras la calibración de los mismos, tal y como se ha descrito en el capítulo 4 de *Materiales y metodología* de la presente Tesis. La abreviatura a/c corresponde a la relación agua/cemento empleada, así como la abreviatura c/A representa la relación cemento/arena.

Tabla 5.1. Morteros para análisis eléctrico.

	Relaciones		Número	Rango
	a/c	c/A	amasadas	edades (días)
OPC	0,35	1:3	4	2-108
	0,4	1:3	4	2-108
	0,5	1:3	4	2-108
	0,6	1:3	4	2-108

5.1.1.1. Análisis de la conductividad eléctrica por frecuencias.

5.1.1.1.1. Análisis de la conductividad real en función de la frecuencia y el tiempo.

En este apartado se analiza la conductividad real de los morteros OPC con cuatro relaciones a/c: 0,35; 0,4; 0,5 y 0,6.

Dada la homogeneidad de las muestras y de las medidas obtenidas se ha representado una probeta de cada material analizado.

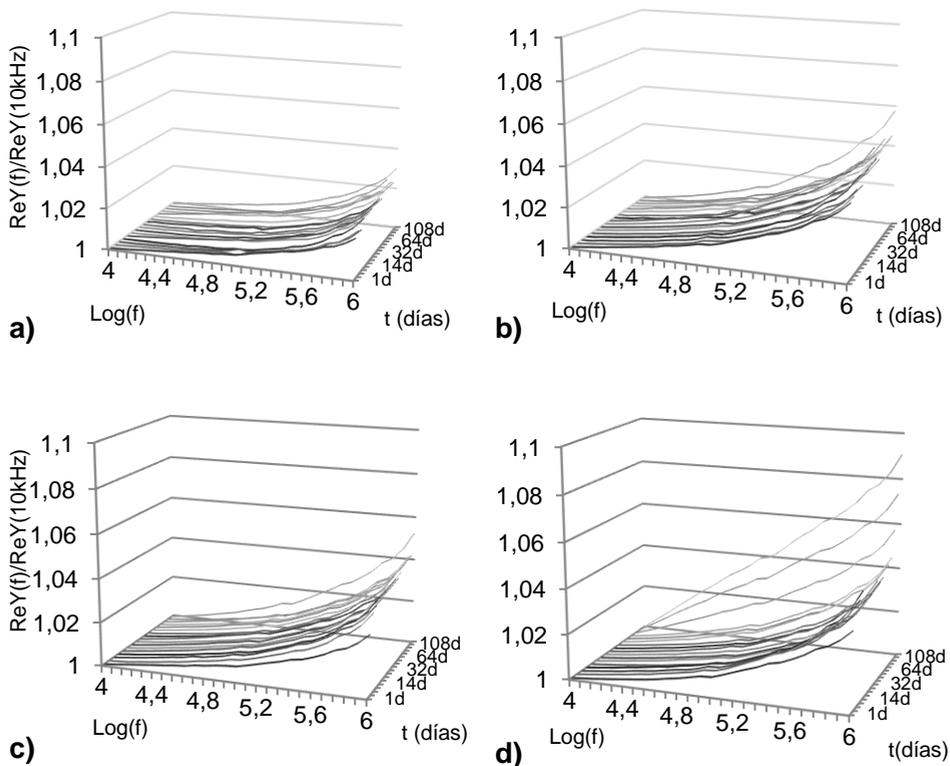


Figura 5.1. $\text{ReY}(f)/\text{ReY}(10\text{kHz})$ en función del logaritmo de la frecuencia y el tiempo en días de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Las Figuras 5.1 (a), (b), (c) y (d) muestran la conductividad real (normalizada a 10kHz) de los morteros de OPC como el cociente entre la parte real de la conductividad a cualquier frecuencia f ($\text{Re}(f)$) y el valor a la frecuencia de 10kHz ($\text{ReY}(10\text{kHz})$) dentro del rango de frecuencias 10kHz a 1MHz. La escala es logarítmica, en el periodo de 1 a 110 días. Se ha normalizado a la frecuencia 10kHz, dado que es la mínima frecuencia que representa el material, puesto que a menores frecuencias aparece la influencia del electrodo. La escala del eje vertical es genérica.

Como se puede observar en la Figura 5.1 el comportamiento de estos morteros es similar entre ellos, ya que conforme aumentan la frecuencia y el tiempo, va aumentando la conductividad real normalizada.

Los valores mayores se encuentran en el rango entre 1,03 y 1,09, y se muestran ordenados según la relación a/c. Por lo tanto, y aunque el comportamiento es similar, la cantidad de agua empleada en la amasada influye en estos máximos de conductividad a los que llegan los morteros.

Para observar mejor este comportamiento, en la Figura 5.2 se representan los valores más altos a la frecuencia de 1MHz en función del tiempo, para todos los morteros y para las tres probetas ensayadas de cada uno ellos.

Como se puede apreciar existe un crecimiento para todos ellos en función de los días de hidratación, pero con diferencias claras en los valores que alcanzan, según la relación a/c empleada. El aumento de la conductividad normalizada a la frecuencia de 1 MHz para los morteros de OPC se ve directamente asociada a la relación a/c que poseen; de este modo, como se puede comprobar, para el mortero con menos contenido en agua (0,35) se alcanzaron los valores más bajos, alrededor de 1,03.

El mortero con relación 0,4 tiene su máximo en 1,04; así como el mortero 0,5 llega a 1,06, es decir, existe un aumento en el valor de dichos máximos a medida que aumenta la cantidad de agua empleada para el amasado. El mortero con relación 0,6 llega a valores superiores a los otros morteros hasta obtener un máximo de 1,09 a los 108 días de medida, aumentando también su dispersión.

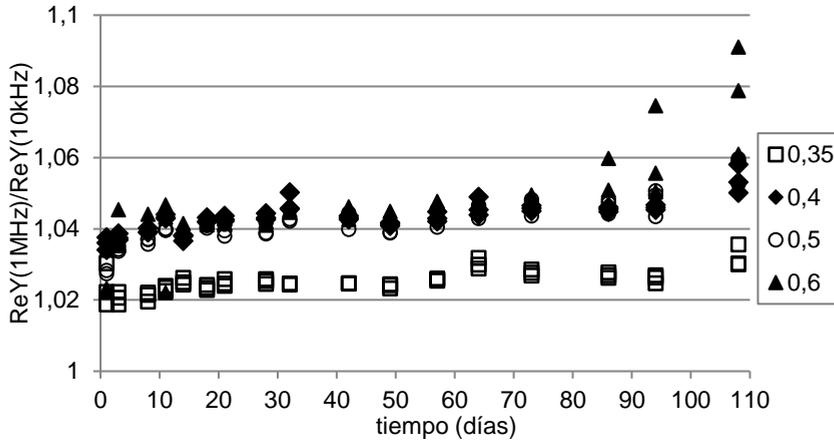
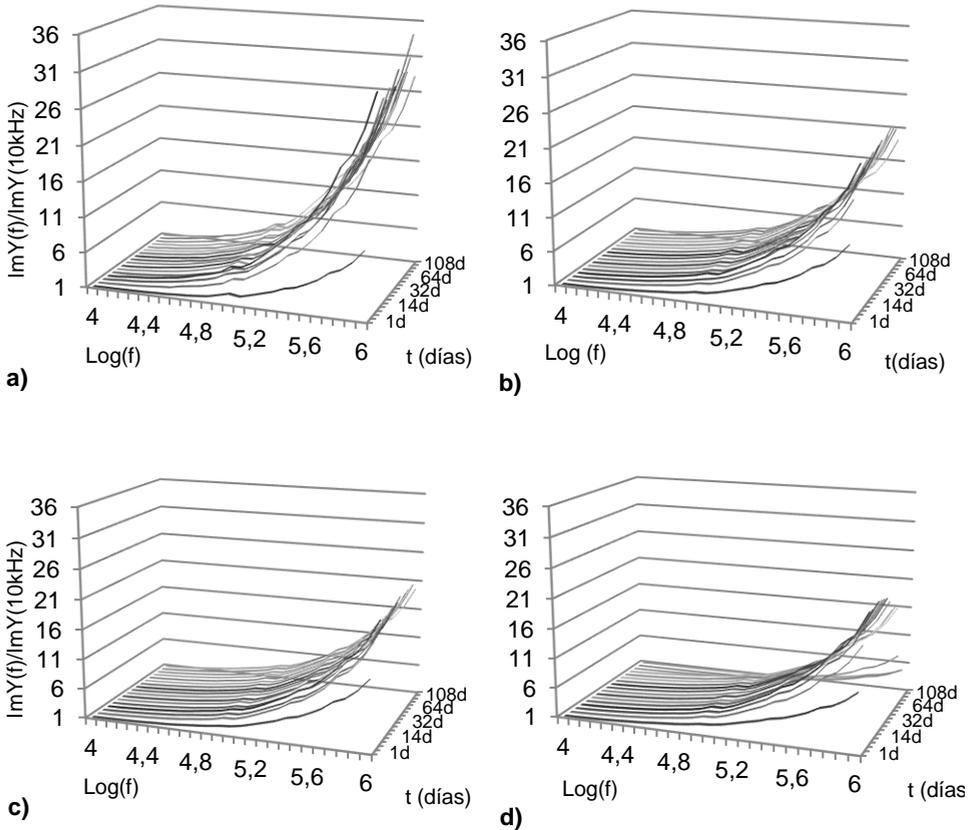


Figura 5.2. $\text{ReY}(1\text{MHz})/\text{ReY}(10\text{kHz})$ de todos los morteros OPC en función del tiempo.

Como se puede observar, existe una tendencia para la mayoría de los morteros donde el crecimiento se desarrolla entre los días 1 y 10 de curado, excepto para el mortero 0,35 donde la conductividad evoluciona de manera más lenta al resto de las series ensayadas. Asimismo, el mortero con relación 0,6 registra un crecimiento superior al resto de morteros a partir del día 84 donde este distanciamiento respecto al resto de relaciones se vuelve más pronunciado. Así pues, los morteros se ordenan a partir del día 90 de curado, siendo significativas las diferencias entre 0,35 y 0,6. Los morteros de relaciones 0,4 y 0,5 se encuentran solapados.

5.1.1.1.2. Análisis de la conductividad imaginaria en función de la frecuencia y el tiempo.

En las Figuras 5.3 (a), (b), (c) y (d) se muestran la conductividad imaginaria normalizada a 10kHz, como el cociente entre la parte imaginaria de la conductividad a cualquier frecuencia $\text{ImY}(f)$, y el valor a la frecuencia de 10kHz $\text{ImY}(10\text{kHz})$, en el rango de frecuencias entre 10kHz y 1MHz. La frecuencia está representada en escala logarítmica para el periodo entre 1 y 110 días. La escala del eje vertical es genérica, tal y como se muestra a continuación.



Figuras 5.3. $\text{Im}Y(f)/\text{Im}Y(10\text{kHz})$ en función de la frecuencia y el tiempo en días de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

El comportamiento como ya ocurría en la parte real, es similar para todos los morteros. La conductividad aumenta en todos ellos, con el tiempo y la frecuencia, pero en este caso el aumento es menor en función de la relación a/c. Todas las líneas parten de la unidad y alcanzan los valores máximos a la frecuencia de 1MHz, que es el extremo de las líneas. Este valor máximo que alcanzan cada uno de los morteros se ve influenciado por la relación a/c de la amasada, por lo que se puede observar que la cantidad de agua influye en la parte imaginaria de la conductividad.

En la Figura 5.4 se muestra el valor de la conductividad normalizada a la máxima frecuencia. Como se puede apreciar en la Figura 5.3(a), el mortero 0,35 llega a

valores alrededor de 31, a diferencia del mortero 0,4 que alcanza valores inferiores, alrededor de 21. El mortero de relación a/c 0,5 se sitúa en torno a máximos de 20, así como el mortero a/c 0,6 obtiene valores por debajo de 16.

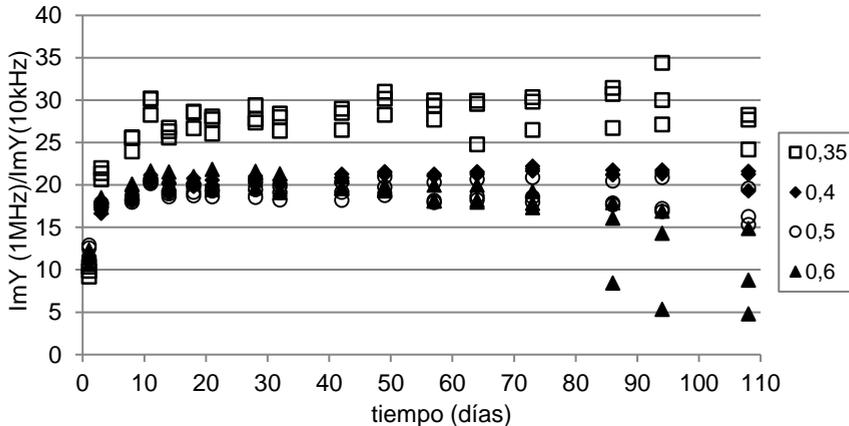


Figura 5.4. $ImY(1MHz) / ImY(10kHz)$ de los morteros de OPC en función del tiempo (días).

Al igual que se observó en la parte real de la conductividad normalizada, a partir del día 90 de curado (o de ensayo) los morteros se ordenan en función de la relación a/c, pero en este caso en sentido inverso, es decir, a mayor proporción a/c menor es el valor de la parte imaginaria de la conductividad normalizada. Se puede observar que el mortero con relación 0,35 alcanza valores superiores al resto de morteros desde el día 3 de ensayo. A diferencia de la parte real de la conductividad normalizada (entre 1,02 y 1,09), la parte imaginaria normalizada alcanza valores entre 11 y 30, duplicándose y triplicándose entre los días 1 y 70 de medida, constituyendo un importante parámetro para el seguimiento del proceso de hidratación.

Los mayores cambios en la conductividad imaginaria normalizada se producen en los primeros días de ensayo donde se observa un aumento para todos los morteros analizados. También son notables los cambios en el mortero de mayor relación de agua (a/c 0,6) en los últimos días, donde se observa a partir del día 86 de medida un descenso de los valores, además de observar una dispersión en los datos los cuales previamente no se había producido. Los morteros aparecen ordenados de mayor a menor conductividad a 1MHz respecto de 10kHz, en función de la relación a/c. Por lo que se puede observar que a mayor contenido en agua menor conductividad relativa presentan.

5.1.1.2. Análisis de $R_p(f)$ de la impedancia representada como $R_p(f)/C_p(f)$.

Para interpretar la conductividad compleja, la impedancia eléctrica (Z) se puede representar con un circuito de dos ramas en paralelo $R_p(f)/C_p(f)$.

La admitancia real se representa por una resistencia eléctrica variable con la frecuencia $R_p(f)$, que es la inversa de la conductividad real $[ReY(f)]^{-1}$.

Las Figuras 5.6 (a), (b), (c) y (d) representan el parámetro $R_p(f)$ para los morteros 0,35; 0,4; 0,5 y 0,6 respectivamente, en función del tiempo.

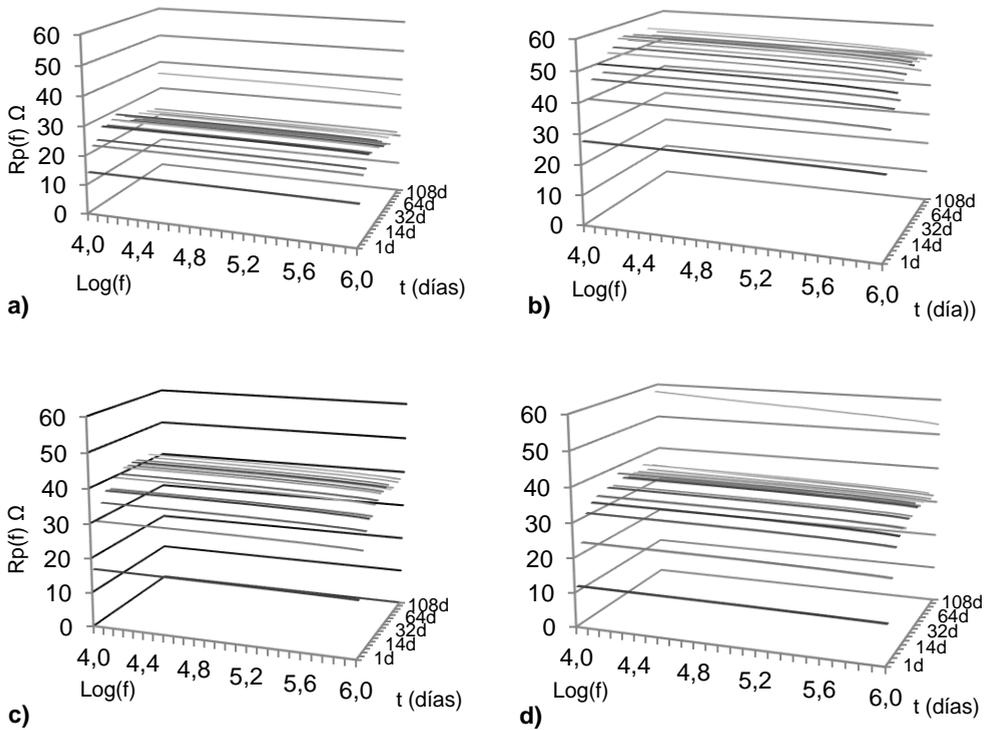


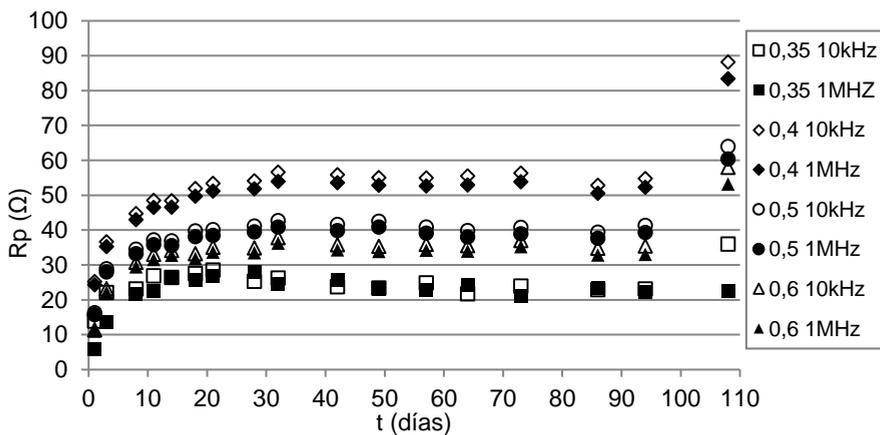
Figura 5.6. $R_p(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia y el tiempo en días de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

El parámetro $R_p(f)$ en un primer análisis nos muestra que dichos valores aumentan con los días de ensayo y disminuyen ligeramente con la frecuencia.

Se puede observar en las representaciones reflejadas en la Figuras 5.6 que todos los morteros presentan un comportamiento similar, pero los valores más altos que alcanzan varían con a la cantidad de agua empleada en la amasada. Tal y como se muestra en la Figura 5.6 (a), el mortero con relación 0,35 se aproxima a valores más altos de 30, a diferencia del mortero con relación 0,4 representado en la Figura 5.7 (b) que alcanza valores máximos alrededor de 60. Sin embargo, como se observa en las Figuras 5.6 (c) y (d) los morteros de relaciones a/c 0,5 y 0,6 ambos se mantienen en valores próximos a 40 Ω .

La Figura 5.8 representa el parámetro $R_p(f)$ de todos los morteros para las frecuencias de 10kHz y 1MHz.

Se puede observar, tras analizar la representación gráfica, que la conducción iónica en estos morteros es similar para ambas frecuencias y que tanto a 10kHz como a 1MHz, el parámetro R_p va aumentando entre los días 1 y 28 de ensayo. A partir de 28 días se mantiene prácticamente constante a lo largo del tiempo, tendiendo a una rama asintótica.



5.7. $R_p(f)$ de los morteros OPC en función del tiempo en días, para las frecuencias de 10kHz y 1MHz respectivamente.

Además, en esta Figura 5.7 se muestra cómo se han ordenado los morteros. Los valores más bajos de $R_p(f)$ los alcanza el mortero 0,35 con un valor alrededor de 22 Ω . El mortero 0,4 es el que registra mayores valores, hasta 55 Ω aproximadamente, después el mortero 0,5 que disminuye hasta los 40 Ω y por último el mortero 0,6 que llega a su máximo sobre 34 Ω . Como se acaba de comprobar, todos los morteros se ordenan en función del agua de amasado empleada, exceptuando el mortero 0,35; y dicha relación es que a menor relación agua/cemento mayor valor en el

parámetro $R_p(f)$. Cabe indicar que el mortero con relación 0,35 puede seguir otra evolución debido a su menor grado de hidratación. Este punto habrá que corroborarlo en posteriores ensayos de tipo microestructural como son los ensayos termogravimétricos.

El valor de $R_p(f)$ disminuye con la frecuencia, pero con distintos valores en función de la relación a/c. Del mismo modo, el parámetro $R_p(f)$ va disminuyendo hasta un valor aproximadamente constante al disminuir la frecuencia desde 1MHz hasta 10kHz. En la Figura 5.8 se ha representado la derivada de $R_p(f)$ respecto del logaritmo de la frecuencia, donde se puede apreciar para las frecuencias próximas a 10kHz que $R_p(f)$ alcanza el valor más bajo y constante de su derivada. Se puede observar que cada derivada se ajusta a una función polinómica de segundo grado. El significado que se puede extraer de dicho comportamiento es que el valor de $R_p(f)$ aumenta al disminuir la frecuencia, por lo que tiende a un valor máximo de R_p para frecuencias alrededor del 10 kHz frecuencia mínima en cada mortero y edad ensayada.

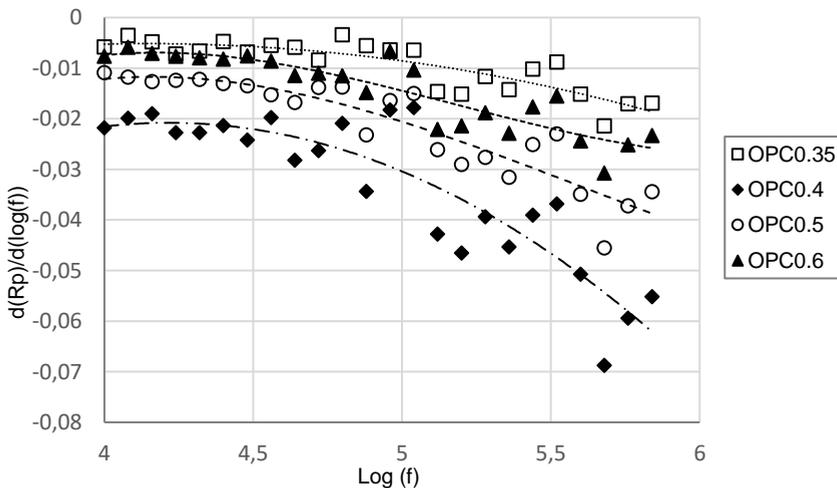


Figura 5.8. Derivada de R_p frente al $\log(f)$ para todos los morteros a día 2 de curado.

Este comportamiento es común para los cuatro morteros, y en este caso, se ordenan de mayor a menor relación a/c excepto en el mortero de relación a/c 0,35. Esta conducta se observa en todos los morteros y se repite para todas las edades, aunque sólo se muestra a día 1 de medida (día 2 de edad de curado) en la Figura 5.8.

Una vez analizada la evolución del parámetro Rp en función del tiempo, se ha procedido al cálculo de $R_p(f \rightarrow 0)$ al que se le denomina Rcp. Se ha calculado teniendo en cuenta que, la derivada de $dR_p/d\text{Log}(f)$ para la frecuencia de 10 kHz es mínima y constante.

Por ello se ha empleado la regresión lineal citada en el apartado 2 del capítulo 4 de la presente Tesis, de Materiales y metodología (ecuaciones 7 y 8).

$$R_p(f) = a + b \cdot \text{Log}(f)$$

$$a = R_p(f \rightarrow 0 \approx dc) = R_{cp}$$

En la Figura 5.9 se representan los valores de Rcp de las tres probetas para todos los morteros de relaciones 0,35; 0,4; 0,5 y 0,6 respectivamente, en función del tiempo de curado. Como se puede observar en la Figura, la tendencia para todos ellos es similar, dado que entre los días 1 y 28 de medida presentan un aumento del valor de Rcp pronunciado, y a partir de ese día todos tienden a un valor constante. Se pueden ordenar en función de su relación a/c, dado que (de mayor a menor valores de Rcp) se sitúa el mortero de la relación 0,4 (con valores alrededor de 58 Ω) seguido del mortero de relación 0,5 con valores en torno a 40 Ω , a su vez se encuentra con valores por debajo de este, el mortero de relación 0,6 con valores alrededor de 38 Ω . Sin embargo, el mortero de relación a/c 0,35 es el que menor Rcp alcanza, dado que se queda siempre con valores por debajo de 30 Ω . La razón es que los grandes poros que se forman en el proceso de amasado, debido a la poca agua de hidratación de la mezcla y a la falta de pasta para rellenar los huecos entre los granos de arena, se llenan de solución y por tanto se reduce la resistencia eléctrica. Hay que destacar que todos ellos en el día 108 de medida registran un aumento significativo del parámetro Rcp.

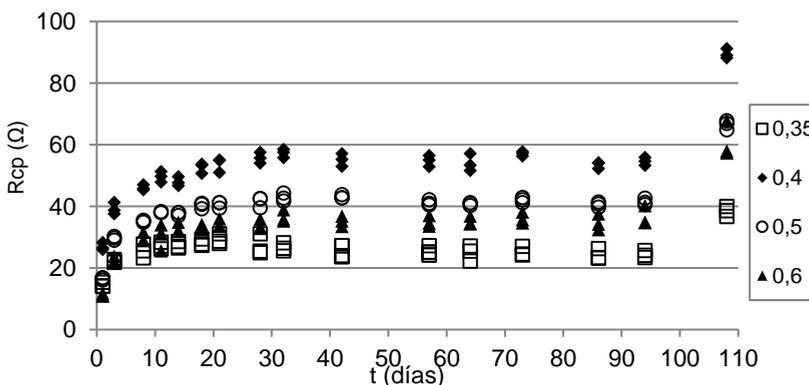


Figura 5.9 Rcp (Ω) de todos los morteros en función del tiempo (días).

Estos valores de R_{cp} serán utilizados posteriormente, como se refleja en el apartado 1.1.4 del capítulo cinco de la presente tesis, para comparar los valores obtenidos con el software de medida LEVM en la búsqueda del circuito eléctrico equivalente.

5.1.1.3. Análisis diferencial de la impedancia (DIA).

Esta técnica de análisis, propuesta por Stoynov [1-2] consiste en analizar la impedancia $Z(f)$ en función de la frecuencia, para encontrar los parámetros del circuito R_s-R_p/C_p y su constante de tiempo $T(f)=R_pC_p$, cuya impedancia $Z_{sp}(f)$ sea la que mejor se ajusta a la impedancia medida $Z(f)$ para cada frecuencia. En este apartado sólo analizaremos la constante de tiempo.

Se obtiene tal y como se describió en el apartado 3 del capítulo 4 de la presente Tesis, páginas 86-87.

En las Figuras 5.10 y 5.11 se ha representado la constante de tiempo $T(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia entre los valores 10kHz y 1MHz de los morteros de relaciones a/c 0,35 y 0,6 a modo representativo de todos los morteros.

Se puede observar que la tendencia que siguen los morteros es similar, dado que es lineal frente al logaritmo de la frecuencia y la pendiente disminuye en ésta.

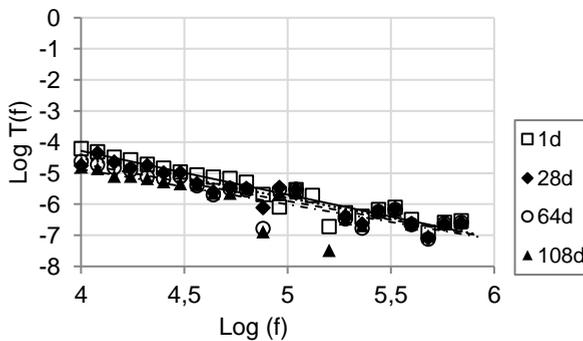


Figura 5.10. $T(f)$ vs frecuencia en doble escala logarítmica del mortero con relación 0,35.

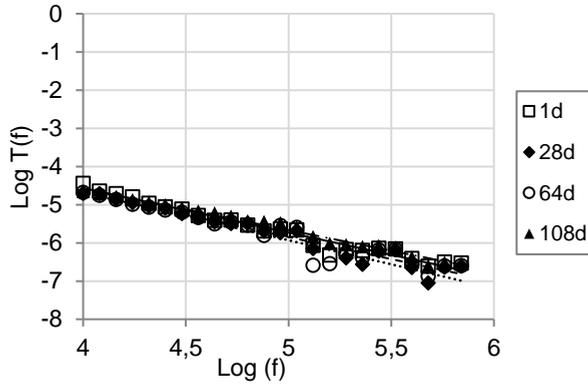


Figura 5.11. $T(f)$ vs frecuencia en doble escala logarítmica del mortero con relación 0,6.

Asimismo, en la Tabla 5.2 se han representado las ecuaciones por día ensayado y mortero, y sus respectivos valores de ajuste R^2 que nos indican que en general y salvo algún caso los ajustes son correctos.

Del análisis de los resultados obtenidos en dichos ajustes, se puede extraer como conclusión general que, los morteros de cemento portland independientemente de su relación agua cemento, siguen la misma constante de tiempo, por lo que se puede asumir que estos materiales presentan la misma estructura de relajación de impedancia en todo el periodo de medida. Además, la relación lineal indica que las relajaciones son del tipo distribuido R/CPE.

Tabla 5.2. Ecuaciones del $\text{Log}(T)$ vs $\text{Log}(f)$ por día y mortero.

Día	0,35		0,4	
	Ecuación	R^2	Ecuación	R^2
1	$y = -1,40x + 1,35$	0,91	$y = -1,19x + 0,23$	0,95
28	$y = -1,28x + 0,61$	0,90	$y = -1,15x - 0,10$	0,87
64	$y = -1,19x + 0,09$	0,92	$y = -1,21x + 0,16$	0,84
108	$y = -1,13x - 0,07$	0,92	$y = -1,09x - 0,09$	0,92

Día	0,5		0,6	
	Ecuación	R ²	Ecuación	R ²
1	$y = -1,17x + 0,24$	0,96	$y = -1,16x + 0,09$	0,97
28	$y = -1,16x + 0,27$	0,94	$y = -1,25x + 0,36$	0,75
64	$y = -1,12x - 0,10$	0,92	$y = -1,15x - 0,08$	0,91
108	$y = -1,11x - 0,65$	0,96	$y = -1,13x - 0,26$	0,98

5.1.1.4. Análisis del Circuito Eléctrico equivalente (CEE).

En este apartado primero se analizan las relajaciones de la impedancia y a continuación los valores de sus resistencias características.

5.1.1.4.1. Relajaciones en la impedancia.

A continuación, en este apartado, se procede al análisis de los datos de impedancia eléctrica con el objetivo de identificar las relajaciones características de estos morteros, así como a la frecuencia que se producen.

Para identificarlas se ha partido de dos puntos. Por un lado, de los resultados previamente estudiados a través del método DIA, donde se realizaba un estudio de las constantes de tiempo de relajación en función de la frecuencia $T(f)$, y nos indicaba, que para los morteros de OPC teníamos dos relajaciones intrínsecas de tipo R/CPE.

Por otro lado, vamos a analizar los diagramas de Nyquist (Z-plot) [3-7] donde se grafica la parte Real (Re) frente a la Imaginaria (Im) de la impedancia con la siguiente notación $Z = \text{Re}(Z) - j \cdot \text{Im}(Z)$, que se muestran en la Figura 5.12 (a), (b), (c) y (d) para todos los morteros de OPC en algunos días de curado.

Se observan las variaciones de éstas respecto a la frecuencia, lo que indica que existen relajaciones en la muestra [8]. Las curvas mostradas para los días 8 y 28 de ensayo, manifiestan el mismo comportamiento, se observan dos ramas con un mínimo de $-\text{Im}(Z)$ en el medio.

La frecuencia aumenta de derecha a izquierda. La rama corta de la derecha es la parte de una relajación con el máximo de $-\text{Im}(Z)$ en la baja frecuencia la cual se corresponde con la impedancia de la interfase entre el electrodo y la solución de medida. La rama de la izquierda muestra una rama ascendente con el aumento de la frecuencia con un cambio de pendiente, lo que nos indicaría que existe más de una relajación en la impedancia del material.

Este comportamiento se observa con más claridad en las Figuras 5.12 (a), (c) y (d), correspondientes a los morteros OPC de relaciones 0,4; 0,5 y 0,6 el día 28 de ensayo.

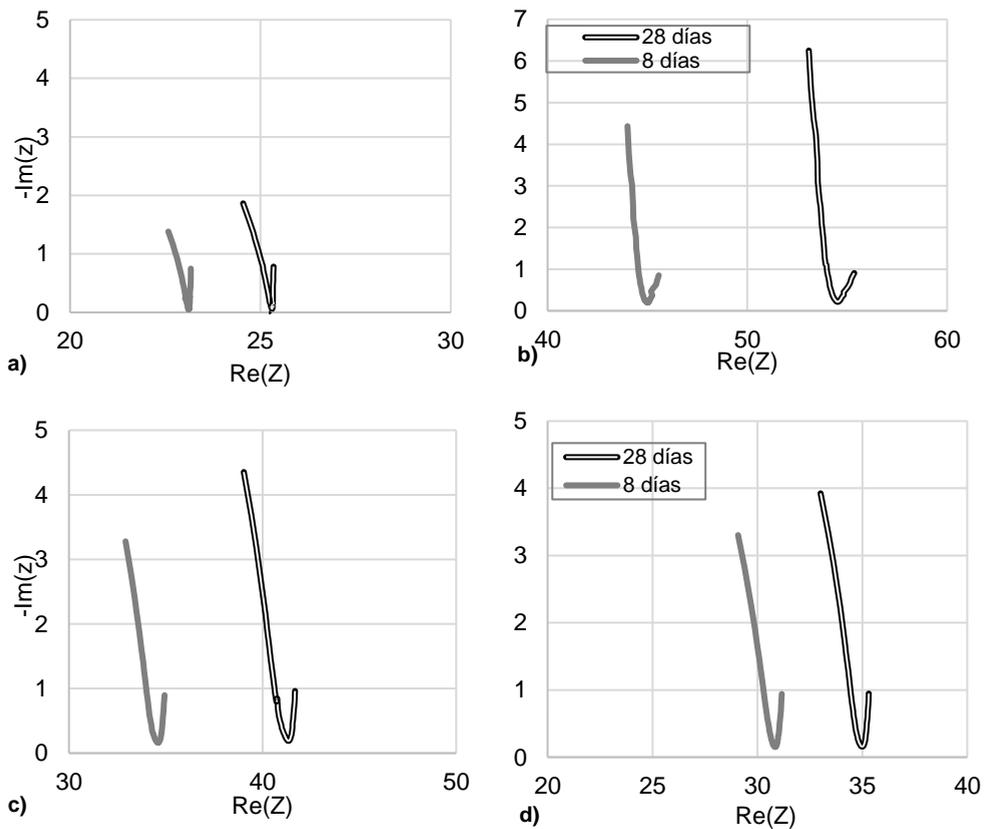
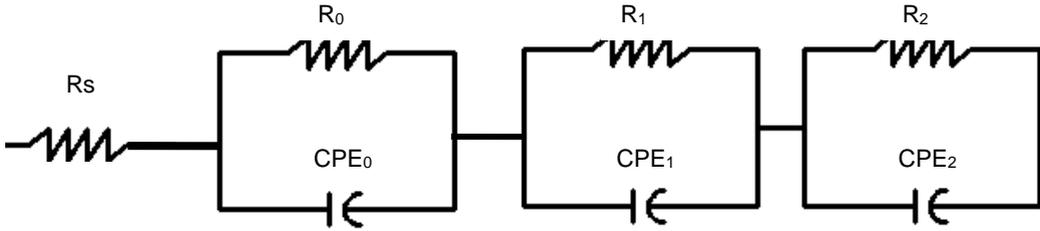


Figura 5.12. Z-plot [(Re(Z) frente -Im(Z)] en los días 8 y 28 de curado de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Una vez identificadas estas relajaciones, se propone un circuito eléctrico equivalente (CEE) que considera tres relajaciones. Una asociada a la impedancia

de la interfase electrodo-solución (Z_i) y dos relajaciones asociadas a la impedancia del propio material (Z_m).

El circuito propuesto es el siguiente: $R_s-(R_0/CPE_0)-(R_1/CPE_1)-(R_2/CPE_2)$ y representado en la Figura 4.27 del capítulo 4 de Materiales y metodología de la presente Tesis, y que se recuerda a continuación.



Circuito eléctrico equivalente propuesto (CEE).

Y corresponde a la siguiente nomenclatura:

R_s : es la resistencia eléctrica de la solución entre el electrodo y el mortero, que se obtiene independientemente, a través de la medida de la conductividad eléctrica de la solución conductora empleada.

R_0/CPE_0 : representan la impedancia de la interfase entre el electrodo y la solución.

$R_1/CPE_1-R_2/CPE_2$: representan la impedancia propia del mortero.

El rango de frecuencias en las que se han medido los morteros es entre 100 Hz y 1MHz, y se ha representado en la Figura 5.13 el diagrama de Bode con las curvas del mortero de relación 0,4, a modo de ejemplo, donde se ve la parte $Im(Z)$ respecto del logaritmo de la frecuencia. Se observan curvas similares para los tres días representados. Es importante destacar que en las zonas de mínima impedancia Im (entre 1kHz y 10 kHz) estas curvas se solapan, tal y como se muestra en la Figura 5.14.

Desde la frecuencia de 100 Hz hasta aproximadamente 500 Hz se considera la curva asociada al efecto del electrodo, por lo tanto a partir de ahora, sólo se considerarán los datos de análisis de mortero a partir de 500 Hz.

En el reducido intervalo de frecuencias en el que interviene el electrodo no es necesario considerar R_0 en la búsqueda del CEE, dado que $R_0 \rightarrow$ infinito y sólo el

CPE_0 resulta suficiente para simular la parte de frecuencias en las que hay un solape entre el electrodo y el mortero [5] [8].

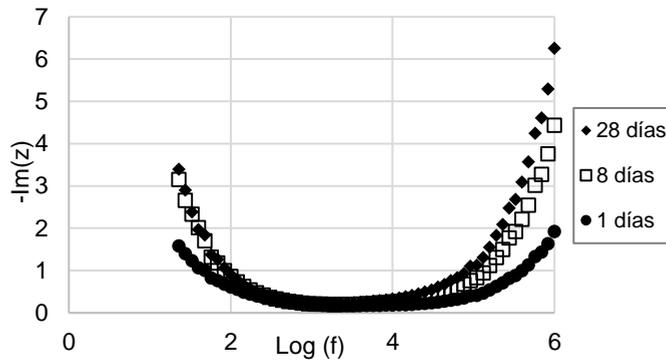


Figura 5.13. Curvas de Bode [-Im(Z) frente a Logaritmo (f)] del mortero de relación 0,4.

Una vez se preparan los datos de impedancia obtenidos (eliminando los equivalentes al rango de frecuencias que no se va a considerar para el estudio) se procede a su análisis con el programa informático LEVMW previamente comentado en el capítulo 4 de la presente Tesis de *materiales y metodología*.

Así pues, se asocian 9 parámetros que caracterizarán el CEE que se muestran en la siguiente Tabla 5.3

Tabla 5.3 Parámetros eléctricos que caracterizan el CEE.

	Solución conductora	Electrodo	Mortero	
Elementos eléctricos	R_s	CPE_0	R_1/CPE_1	R_2/CPE_2
Parámetros asociados	R_s	$Q_0; \alpha_0$	$R_1; Q_1; \alpha_1$	$R_2; Q_2; \alpha_2$

Además, a los dos conjuntos que representan las dos relajaciones del mortero (R_1/CPE_1 y R_2/CPE_2) se les atribuye una constante de tiempo característica T_1 y T_2 respectivamente, y su frecuencia de tiempo característica F_1 y F_2 respectivamente.

Las constantes de tiempo características se calculan a partir de la ecuación 10 del capítulo 4 de *Materiales y metodología* de la presente Tesis.

$$T_k = (R_k \cdot Q_k)^{1/\alpha_k}$$

Hay que tener en cuenta que los resultados que se obtienen del programa empleado dependen del valor inicial de los parámetros en el proceso iterativo. El programa encuentra un conjunto de parámetros que minimizan el residual entre valores experimentales de la impedancia y los correspondientes al CEE, pudiendo obtenerse diferentes resultados para diferentes conjuntos de parámetros de partida, aun aplicando un mismo CEE. Por lo tanto, el objetivo es buscar resultados de un CEE que tengan un significado físico.

El proceso iterativo de LEVMW se inicia con un valor fijo de α_1 igual a 0,5; valor que se relaciona con procesos difusivos [9-10]. Incluso valores mayores de 0,5 también se asocian a proceso difusivos con restricciones [7]. En un segundo paso se libera α_1 y se obtienen los resultados de los 8 parámetros libres (R_s es conocido pues se mide de forma independiente).

En la Figura 5.14 se muestra las constantes de tiempo T_1 y T_2 obtenidos con valores de α_1 igual a 0,5 y valores de α_1 libres, frente a las edades de los morteros de OPC.

Todos los morteros presentan una tendencia similar. Por un lado, el parámetro T_1 muestra una mayor dispersión en todo el periodo, probablemente a causa del intervalo de la frecuencia de solape del electrodo-mortero. Asimismo, hay que destacar que los valores obtenidos del mortero de relación a/c 0,35 muestran una gran dispersión en general, atribuida a la heterogeneidad de su matriz debida a las dificultades de mezcla y compactación y la falta de pasta para unir las arenas, que se irán viendo a lo largo del análisis.

Durante los primeros días, para las relaciones a/c 0,35, 0,4 y 0,5 (figuras a), b), y c)) el valor de T_1 tiene un valor ligeramente superior al valor constante de 10^{-5} s al que se acerca a partir del día 8, donde permanece prácticamente constante para el resto del intervalo de tiempo medido. Sin embargo, en la relación a/c 0,6, prácticamente desde el inicio de la medida, ya se encuentra en este valor. Por otra parte, el parámetro T_2 alcanza el valor de 10^{-8} s a partir del día 3 y permanece constante durante todo el periodo de medida y para todas las relaciones a/c.

Las frecuencias características de las dos relajaciones son $F_1=15,9$ kHz y $F_2=15,9$ MHz respectivamente.

Estas dos relajaciones han sido presentadas por otros autores. La relajación T_2 se asocia a la porosidad de gel de los productos hidratados SCH [6] [11].

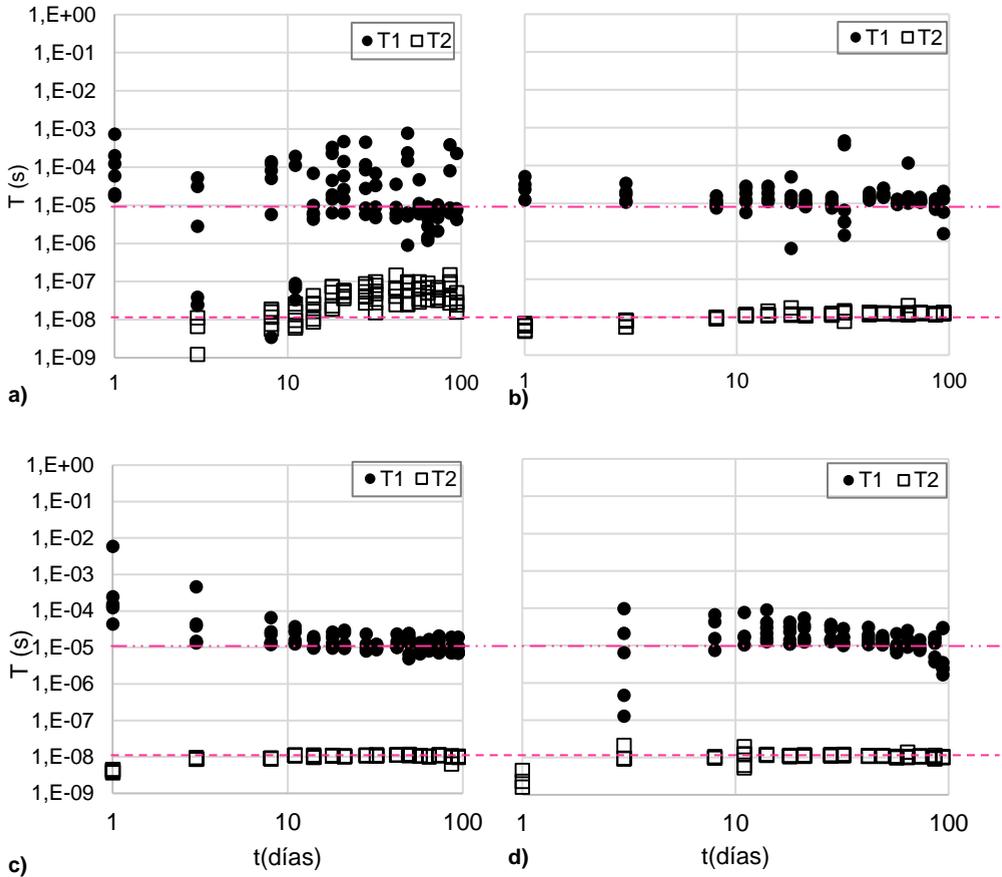


Figura 5.14. T_1 y T_2 frente al tiempo en escala logarítmica de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Para interpretar la dispersión de T_1 , en la Figura 5.15 se han representado los valores de T_1 y T_2 frente α_1 (fijo y libre) para todos los morteros. Como se puede observar el comportamiento de todos los morteros es similar, y el valor de α_1 libre varía entre (0,3-,0).

Se puede observar cómo el valor de T_2 no varía en función del valor de α_1 aunque presenta una ligera dispersión en el mortero de relación 0,6 con valores de $\alpha_1 = 0,5$.

El valor de T_1 presenta una gran dispersión cuando el valor de α_1 es 0,5 y sin embargo desaparece cuando se libera y se obtienen valores $\alpha_1 > 0,5$ y se obtienen valores de T_1 alrededor de 10^{-5} .

La elevada coincidencia de las tendencias de T_1 y T_2 en las tres muestras de los cuatro morteros revela que las dos relajaciones estudiadas de la impedancia son características intrínsecas de la hidratación del cemento, independientemente de la relación a/c empleada en la amasada y que se relacionan con la estructura del cemento hidratado (matriz e ITZ) que rodea las partículas de arena.

Las frecuencias características de las relajaciones se relacionan con el coeficiente de difusión y con el tamaño del poro en el que se produce [7]. La frecuencia F_2 se corresponde con tamaños menores de poro asociada a la porosidad de gel. La frecuencia F_1 se corresponde con tamaños mayores, por tanto, asociados probablemente a la interfase de la porosidad capilar y de gel.

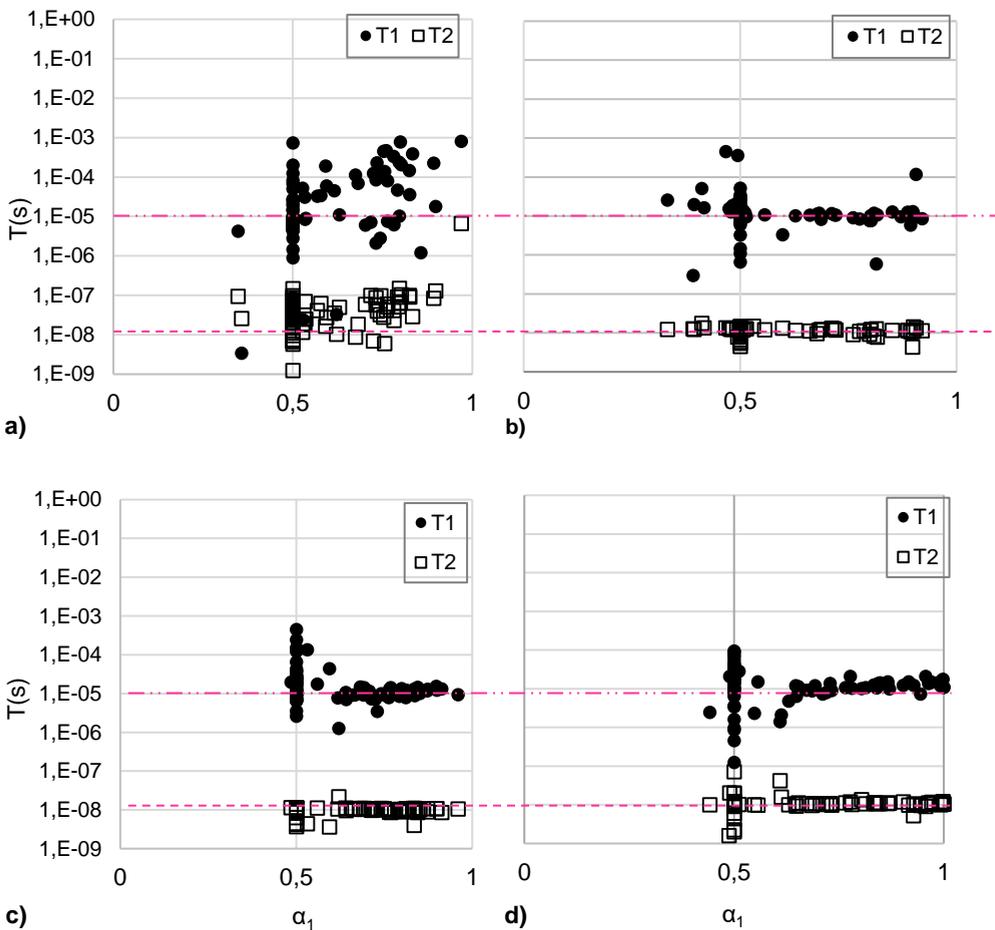


Figura 5.15. T_1 y T_2 frente a α_1 de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Para estudiar la elevada dispersión observada para valores de α_1 entre (0,3-1,0) se ha representado en la Figura 5.16 (a), (b), (c) y (d) la relación entre α_1 frente a los valores α de las otras dos relajaciones α_0 y α_2 .

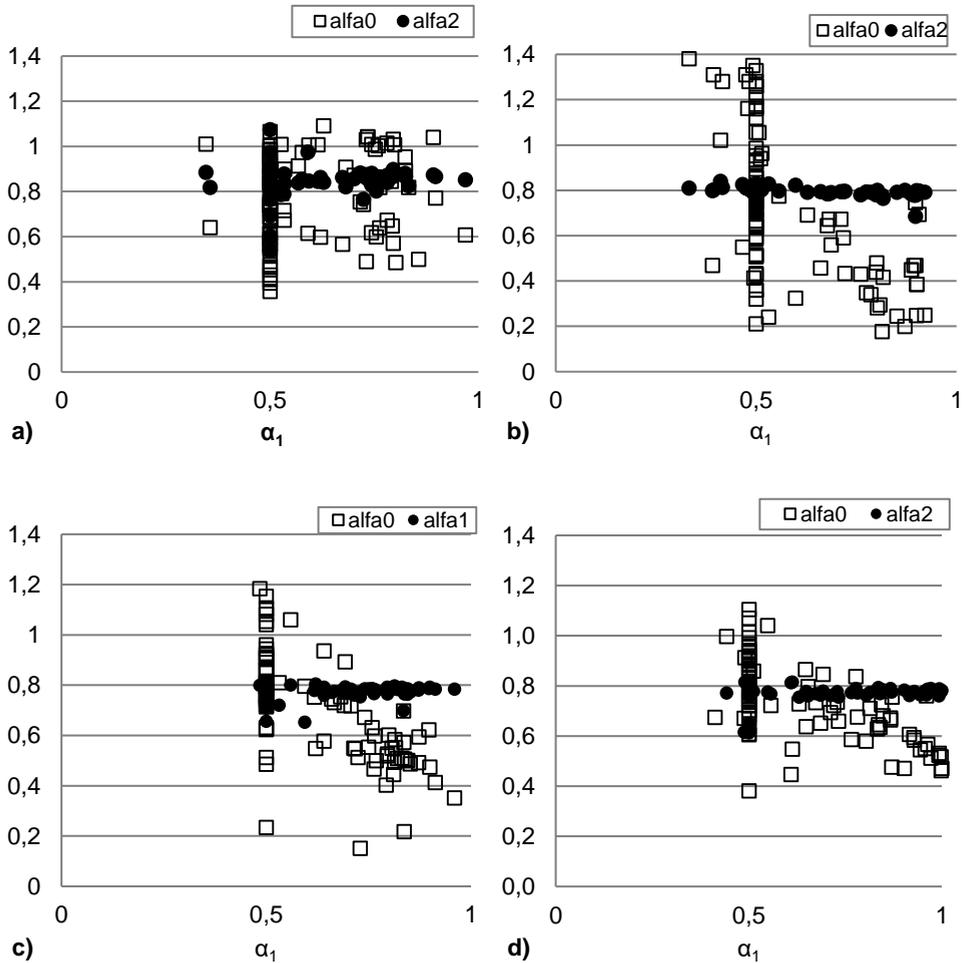


Figura 5.16. α_0 y α_2 frente a α_1 de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Como se puede observar el parámetro α_2 de la relajación T_2 no varía prácticamente con α_1 en todos los morteros. Tiene un valor ligeramente superior a 0,8 en el mortero de 0,35, un valor de 0,8 en el mortero de relación 0,4 y se encuentra en el intervalo de (0,75-0,8) para los morteros de relaciones 0,5 y 0,6.

Sin embargo, el parámetro α_0 relativo al CPE_0 presenta una gran variabilidad en función de α_1 , probablemente debido a que equivale a la interfase del electrodo con

el mortero, como previamente se ha comentado, y en ese rango de frecuencias las impedancias de ambos se solapan. Se puede ver como para $\alpha_1=0,5$ hay una gran dispersión con valores en el intervalo de (0,2-1,2). Para valores de $\alpha_1 > 0,5$ la dispersión disminuye, pero se mantiene entre 0,2 y 0,8.

Por lo tanto, se puede extraer la conclusión de que los resultados de α_0 y α_1 están interrelacionados. Asimismo, el valor de α_2 no está prácticamente afectado por los valores que puedan tener α_0 y α_1 .

Estos valores de α_2 en el rango de (0,80-0,84) se han interpretado de tres modos distintos en la bibliografía consultada. En primer lugar, se considera que es, como el porcentaje dieléctrico para una combinación de componentes dieléctricos y conductivos formado por los productos de hidratación SCH [11]; también, como un parámetro fractal, que caracteriza la superficie del gel [12] y, por último, como la anchura de la relajación T_2 [13]. Por lo tanto, CPE_2 se puede interpretar como el parámetro característico del gel SCH, con una frecuencia F_2 característica [14].

5.1.1.4.2. Análisis de las resistencias del CEE.

Continuando con el estudio de los 9 parámetros eléctricos del CEE propuesto, tras el método DIA, a través de un circuito en serie, en la gráfica siguiente 5.17 se ha representado el valor de la resistencia eléctrica R_1 en función del tiempo de curado.

Como se puede observar, la resistencia de polarización R_1 asociada a la relajación de baja frecuencia tiende a ser inferior a 1Ω para los morteros analizados, excepto en el mortero de relación 0,35 que tiene mayor dispersión y alcanza valores entre $1-9\Omega$, a lo largo del periodo del ensayo.

Además, se aprecia una elevada dispersión de los datos sobre todo en los primeros y últimos días de medida, debido a que se han representado tanto los datos para α_1 fijo y libre, hecho que afecta al valor alcanzado de R_1 .

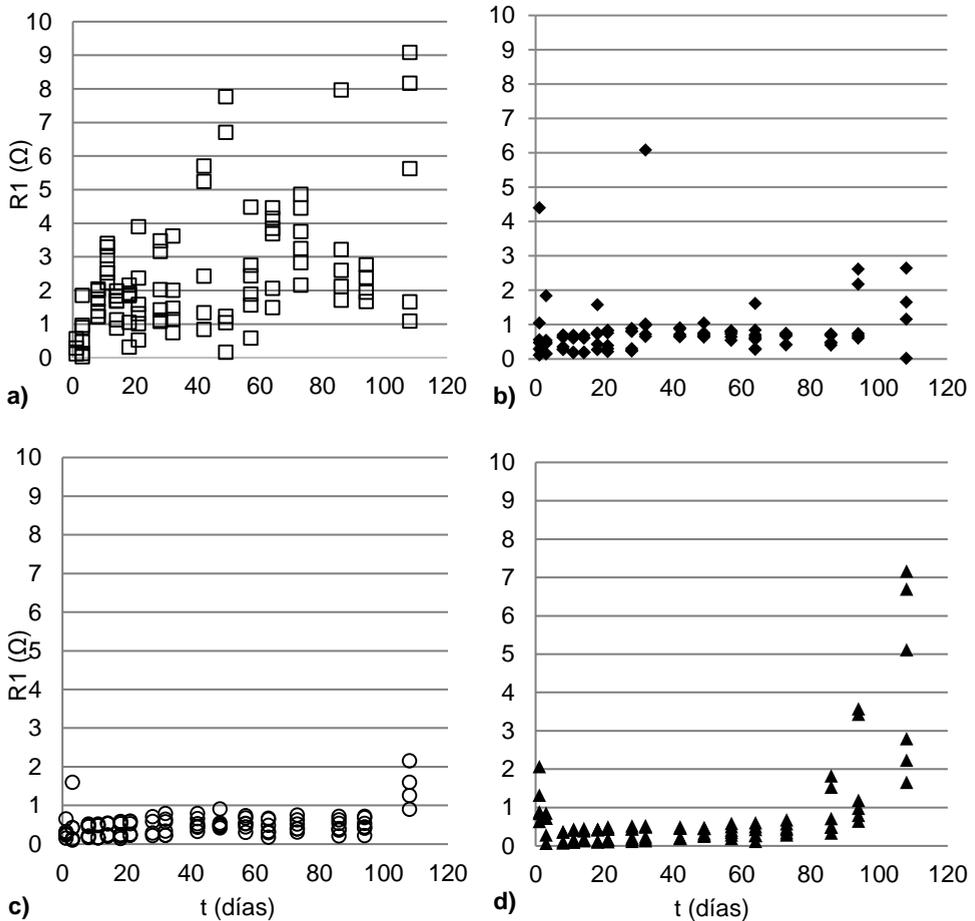


Figura 5.17. R_1 en función del tiempo de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

En la Figura 5.18 se representa el valor de R_2 con el tiempo, para todos los morteros. Se observa un comportamiento muy diferenciado de R_1 . Los valores presentan una menor dispersión que los de R_1 , aun habiendo representado todos los valores de R_2 con α_1 fijo y libre. Además, todos siguen una tendencia similar, con un crecimiento entre los días 1 y 28 aproximadamente a partir del cual el valor de R_2 tiende a un valor constante.

El valor de R_2 se ordena según la relación a/c. El valor máximo está alrededor de 50 Ω para el mortero 0,40; unos 40 Ω para el mortero 0,50; y unos 30 Ω para el

mortero 0,60. La excepción la encontramos otra vez en el mortero 0,35, que tiene una R_2 inferior al mortero 0,60. La explicación de este hecho ya se ha dado tras analizar el valor de R_{cp} , al saturarse los grandes poros de estos morteros, que están llenos de solución.

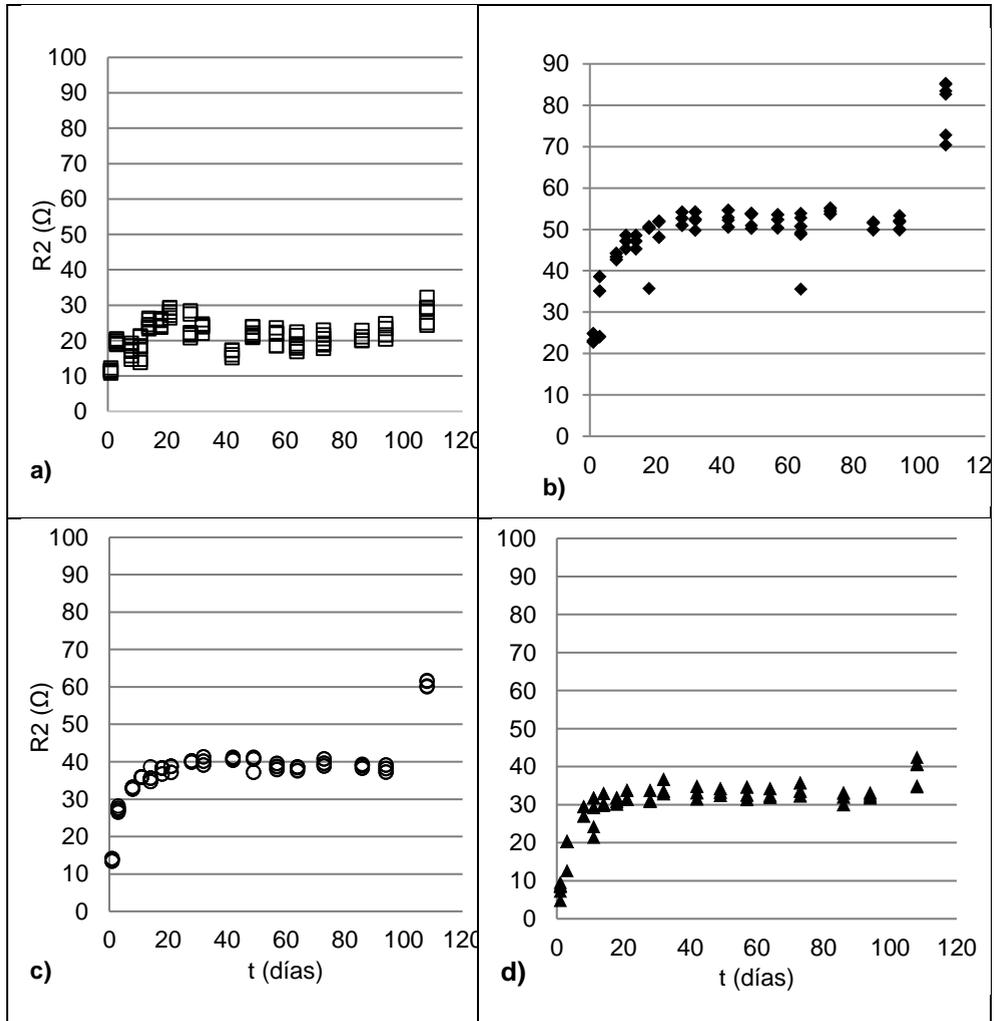


Figura 5.18. R_2 en función del tiempo de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

La resistencia total del mortero es la suma de las dos R_1 y R_2 : $R_{dc}=R_1+R_2$. R_1 es mucho menor que R_2 por tanto el comportamiento de R_{dc} sigue el comportamiento de R_2 . ($R_{dc}=p_{dc}$).

La resistividad R_2 está asociada a la relajación T_2 con α_2 igual a 0,8, por tanto, representa la resistencia eléctrica de la porosidad tipo gel. En concreto, el parámetro R_1 se asocia al proceso de difusión que se desarrolla en la interfase entre las dos porosidades y que está en función de la relación a/c de los morteros.

El parámetro R_1 está asociado a la relajación T_1 de la interfase de la fase capilar y gel.

Por tanto, se puede concluir que el valor de R_{dc} prácticamente se obtiene del que aporta R_2 , puesto que y muestran un comportamiento similar; y además caracterizan las distintas relaciones a/c de los cuatro morteros estudiados. El parámetro R_2 caracteriza las distintas relaciones a/c al igual que R_{dc} .

5.1.1.5. Ciclos secado-saturado de las muestras.

Con el fin de comprobar la aplicabilidad del CEE a los morteros en diferentes condiciones, se realizaron varios ciclos de secado y saturado de las probetas, tal y como se muestra en la Tabla 5.4.

De este modo, se ha estudiado la modificación de los parámetros eléctricos del CEE asociados a los cambios de la estructura porosa de las muestras en función de los ciclos.

Tabla 5.4 ciclos secado-saturado probetas OPC

Nº ciclo secado-saturado	Temperatura	Hidratación
--------------------------	-------------	-------------

1	Ambiente	Saturado vacío
2	Ambiente	Saturado en vacío
3	Estufa 50°	Saturado en vacío
4	Estufa 50°	Saturado en vacío
5	Estufa 50°	Saturado en vacío
6	Estufa 50°	Saturado en vacío

Los cambios en la composición química de una matriz de cemento hidratada después del secado desde temperatura ambiente hasta a altas temperaturas se pueden evaluar con las pérdidas de peso que se producen a distintas temperaturas del agua libre, intersticial y combinada [15]. Según la bibliografía consultada, desde

temperatura ambiente hasta 100°C la pérdida de agua que se produce es del agua libre y no es hasta el rango de entre 100-300°C cuando se asocian las pérdidas a la deshidratación de la pasta de cemento, en concreto a la descomposición de la etringita entorno a los 90-100°C y del agua combinada del gel C-S-H a partir de 120°C. Sin embargo, en procesos de secado, la deshidratación de las fases de cemento es un fenómeno continuo que empieza a bajas temperaturas [16]. En los procesos de secado de matrices de cemento Portland hasta los 60°C los efectos de la deshidratación se asocian a la generación de tensiones hidrostáticas de la microestructura y los daños que éstas producen a la estructura porosa ya que reordenan los productos de hidratación. Esta tensión se relaciona con el secado de la red capilar, generando colapsos en los poros más finos y por tanto un incremento de los poros más grandes [17]. Otros autores como Shoek, han obtenido resultados similares tras secar matrices de cemento Portland con diferentes técnicas a bajas temperaturas y concluyen que las tensiones capilares debidas al retroceso de los meniscos del agua libre durante el secado a temperaturas hasta 50°C inducen a la modificación de las propiedades de las muestras y el poro capilar que alberga el agua libre colapsa, provocando un descenso de la cantidad y forma de poros más pequeños, por lo tanto de la red porosa del gel C-S-H [18].

De este modo, se puede esperar que los mayores cambios en los parámetros eléctricos tras los ciclos sean relativos a la segunda relajación del circuito, dado que es la que se ha asociado a la porosidad gel.

En la Figura 5.19 se muestra el agua absorbida W_a (en % de volumen) para todos los morteros saturados.

Como se puede observar, la variación del contenido en agua entre el saturado inicial (1) y el final (6) del mortero de relación 0,35 disminuye y sin embargo aumenta en el resto de morteros.

Esta gran diferencia es visible ya en el primer ciclo, donde se observa una gran diferencia entre 0,35 y el resto de morteros, dado que absorbe un 15% mientras que el resto de morteros no alcanzan el 5%. Esto indica que el mortero de relación 0,35 tiene un gran volumen capilar de grandes poros los cuales se secan a temperatura ambiente.

Del ciclo 1 al 2, cuyos ciclos ya son a 50°, el mortero 0,35 absorbe un escaso 5% más de agua que el realizado a temperatura ambiente, mientras que el resto de los morteros se ordenan en función de su relación a/c 0,4; 0,5 y 0,6 respectivamente, con valores del 6, 8 y 10% respectivamente. Esto puede indicar que estos morteros presentan un volumen capilar con poros de menor tamaño cuya agua libre (no combinada) necesita de mayor temperatura para secarse. Este volumen de poro

más pequeño se debe a una mayor hidratación del cemento en morteros con mayor relación a/c.

El W_a sigue aumentando con los ciclos de manera gradual en los morteros de relaciones 0,40, 0,50 y 0,60 hasta alcanzar los valores más altos en el último ciclo en torno al 10,5 para el mortero de relación 0,4 y un 13,5 para los morteros de 0,5 y 0,6.

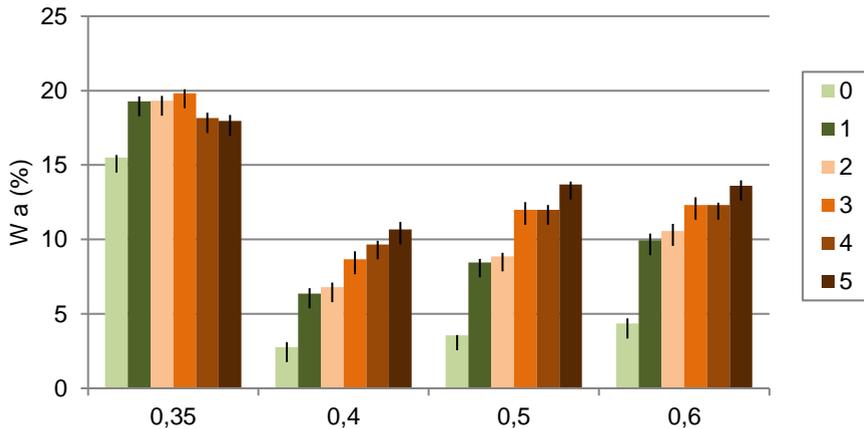


Figura 5.19. W_a en % de los morteros tras ciclos de secado-saturado

A continuación, se muestran exclusivamente los parámetros eléctricos que han sufrido modificaciones tras cada ciclo de secado-saturado.

Principalmente se han observado cambios en la segunda relajación. La Figura 5.20 muestra el descenso del valor de α_2 para todos los morteros tras cada ciclo de secado y saturado. En las gráficas se han mantenido los días previos a los ciclos para tener de referencia el valor del que partían cada uno de los morteros analizados (ciclo 0).

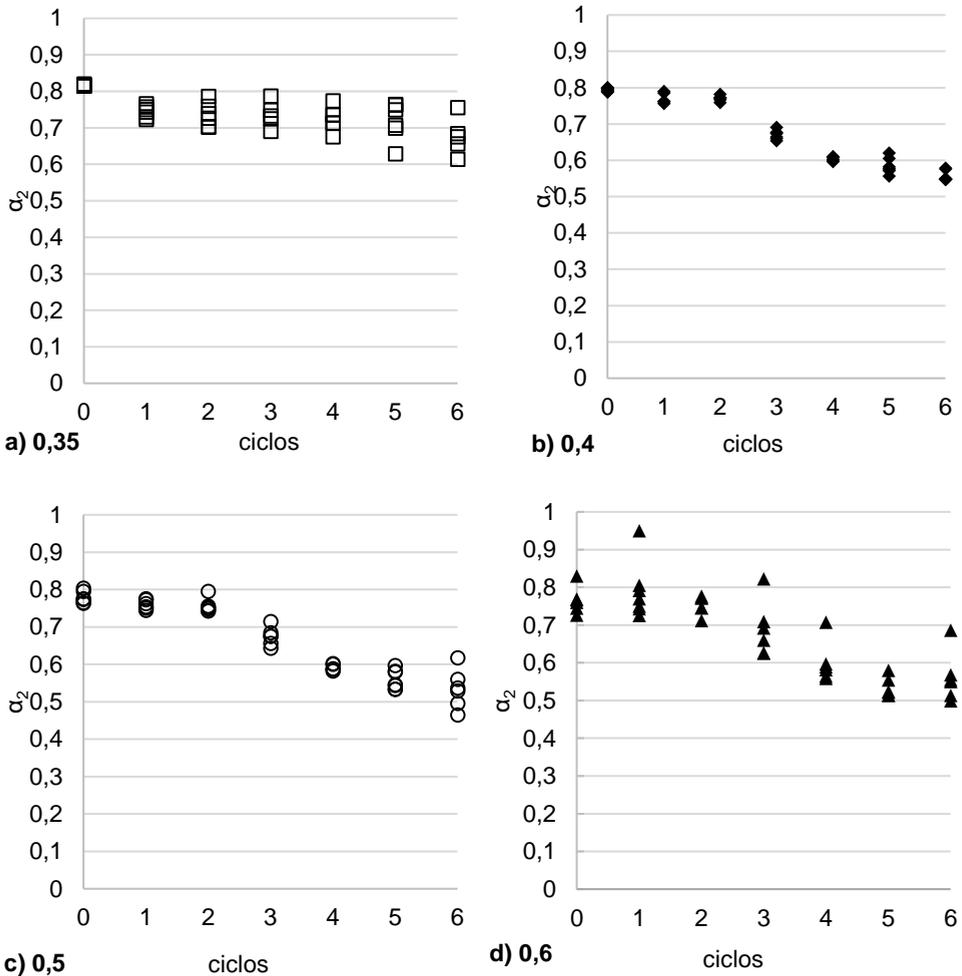


Figura 5.20. α_2 en función de los ciclos de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Como se aprecia en la Figura 5.20, el valor de α_2 va disminuyendo con cada ciclo realizado a los morteros sobre todo a partir del tercer ciclo. En los tres primeros no hay apenas variación. Todos ellos partían de un valor entre 0,7 y 0,8 y se observa un descenso del valor del parámetro hasta valores comprendidos entre 0,6-0,7 en el mortero de relación a/c 0,35. El resto de morteros disminuyen algo más hasta α_2 alrededor de 0,5-0,6. Sobre todo, después de los ciclos de secado a 50°.

La caída del valor de α_2 verifica los cambios producidos en la red porosa de gel tras los ciclos, donde se ha ido modificando la microestructura de las muestras, ya que

el agua libre que alberga el poro capilar al secarse colapsa, provocando un descenso de la cantidad de poros más pequeños, siendo éstos los de la red porosa de gel CSH, y es apreciable con este método y concretamente asociado a ese parámetro eléctrico.

Asimismo, la constante de tiempo T_2 se ve ligeramente afectada por los ciclos como se muestra en la Figura 5.21, ya que se producen cambios en la red porosa del gel (matriz e ITZ). Se observa que la menor variación de T_2 se produce en los ciclos de mortero 0,6. Se puede deducir que el mayor contenido de agua en la matriz amortigua el efecto del secado a 50°C y posterior saturación. Sin embargo, su α_2 disminuye lo que quiere decir que, a pesar de no variar la constante de tiempo de relajación, sí aumenta la anchura de la relajación, indicando un cambio de la microestructura distinto al que se produce en el resto de morteros.

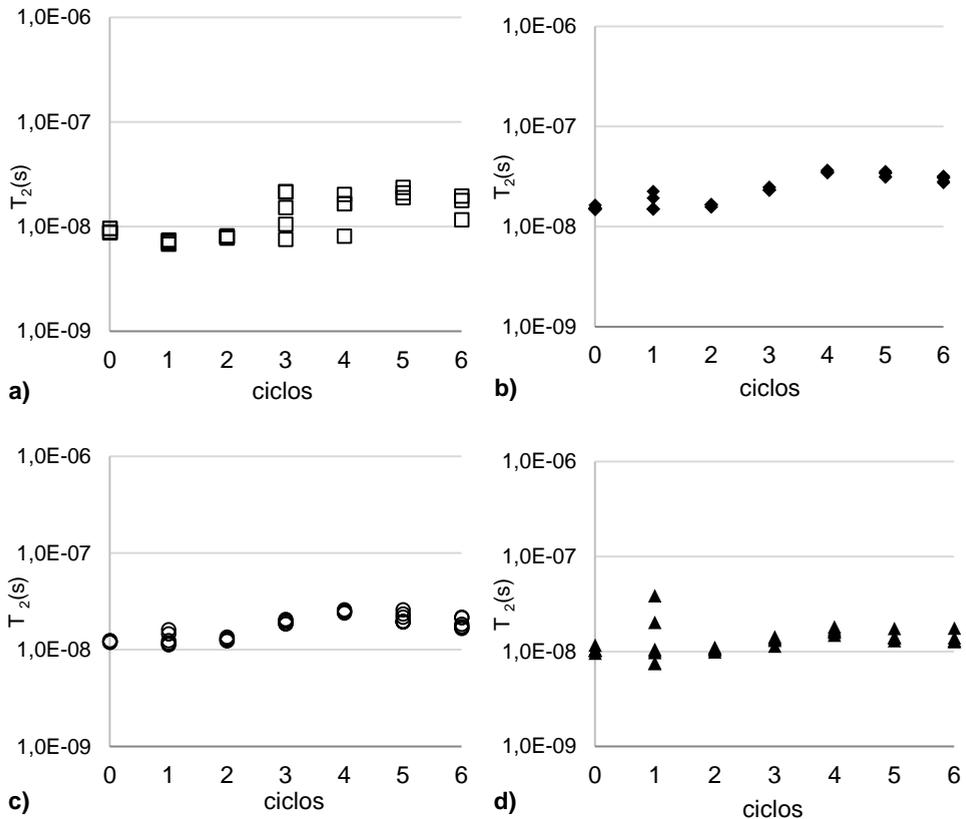


Figura 5.21. T_2 en función de los ciclos de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Del mismo modo, las resistividades R_1 y R_2 , parámetros asociados con la interrupción de la red capilar y de gel, respectivamente, se ven alterados con los procesos de secado y saturado, como se ve en la Figura 5.22.

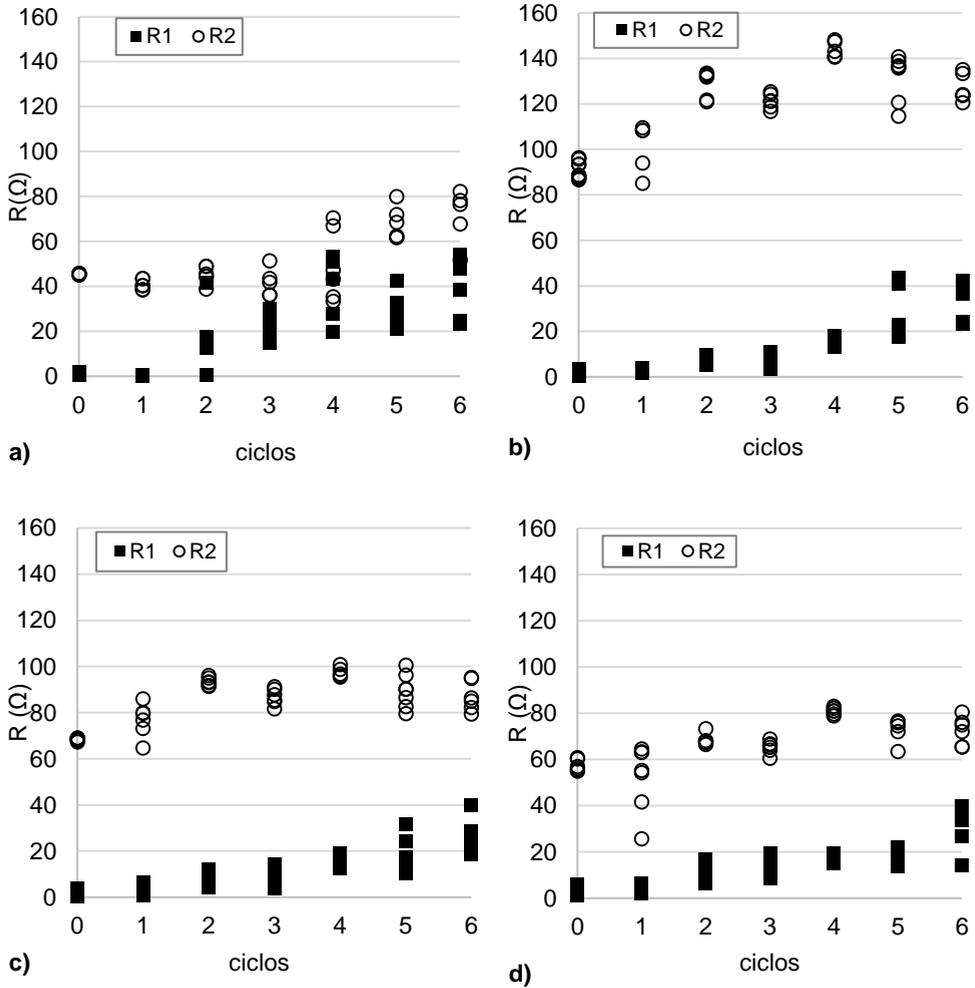


Figura 5.22. R_1 y R_2 en función de los ciclos de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Se aprecia cómo ambos parámetros (R_1 y R_2) aumentan tras cada ciclo de secado y saturado. R_1 se multiplica por un factor de 40 en todos los morteros, lo que significa que representa una fase común a todos ellos, con independencia de la relación a/c. Sin embargo, R_2 evoluciona de forma distinta dependiendo del mortero. La variación que muestra R_2 es inversamente proporcional al contenido a/c del mortero 0,4 y 0,6.

Y muestra diferencias en 0,35. Este resultado afianza la idea de que R_2 está asociada a la porosidad de gel y R_1 a la interfase de la porosidad capilar con la porosidad gel.

La evaporación del agua contenida en los poros capilares debido al proceso de secado genera tensiones microestructurales que afectan directamente a los poros más pequeños, siendo estos los del gel CSH. La bibliografía consultada ratifica que, conforme el agua albergada en los poros capilares se va drenando por el proceso de secado, el agua de los poros más pequeños se transporta al exterior donde también se evaporará. Por tanto, el principal daño se produce en la porosidad gel. La Figura 5.23 muestra un esquema del proceso de drenaje de poro grande/pequeño (capilar y gel respectivamente) durante el secado de una muestra.

Los dos poros tienen su radio característico inicialmente iguales y están interconectados de manera discontinua en su interfase. En estado saturado (Figura 5.23 a) la evaporación se producirá en los meniscos de los poros con un mismo radio, independientemente del tamaño del poro. Y conforme se produce el drenaje del poro, la diferencia de presión capilar atraerá el líquido hacia los meniscos más pequeños hasta llegar al equilibrio [18].

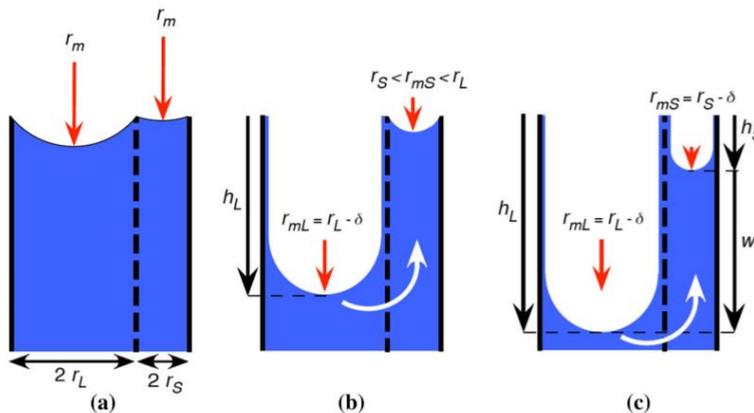


Figura 5.23. Esquema de la evaporación de poros por G.W. Scherer [19]

Conforme continúa la evaporación debida al secado, el radio de los meniscos disminuye (Figura 5.22 b), hasta el punto en el que el radio del menisco de los poros más pequeños no puede disminuir más y se produce una diferencia de presión tal, que el poro pequeño aspira el líquido del poro capilar, y colapsa.

Durante el proceso de saturado, se produce la cristalización de las sales en los poros de las muestras, pero durante el secado o evaporación o en presencia de un

gradiente de temperatura, los cristales de sal más pequeños se irán disolviendo y alimentando el crecimiento de los más grandes hasta llegar al equilibrio [19]. Durante el proceso de saturado, no todos esos cristales llegan a disolverse de nuevo, provocando depósitos salinos que serán los responsables del crecimiento de las resistividades de ambas relajaciones.

Por tanto, el aumento tanto de R_1 como de R_2 durante los ciclos de secado-saturado está relacionado con cambios en la red porosa. Con el secado se elimina el agua libre de la porosidad capilar, ésta genera depósitos de Na, etringita y carbonatos en forma de sales. Al saturarse de nuevo las sales no se disuelven completamente, por lo que las resistividades R_1 y R_2 aumentan debido a la constricción de los poros por la acumulación de estas sustancias [20].

5.1.1.6. Análisis de las propiedades mecánicas.

En este apartado se presentan los resultados de resistencia mecánica de los morteros de cemento Portland obtenidos para cada una de las relaciones a/c y durante los siguientes tiempos de ensayo: 3, 7, 14, 28, 60, 90 y 210 días de curado.

La Figura 5.24 muestra la evolución de la resistencia a flexotracción de los morteros en función del tiempo de ensayo en días. Como se puede observar, los valores obtenidos a flexión de todos los morteros están en un rango de resistencias en el intervalo entre 4,5 y 11,5 MPa.

Todos ellos evolucionan de manera creciente en función del tiempo de curado, y muestran una ligera disminución de resistencia entre el día 60 y 90, para recuperarse posteriormente hasta el día de ensayo 210. Estas pérdidas pueden deberse probablemente al valor fluctuante que muestra a menudo las resistencias a flexotracción. El mortero de relación 0,35 mantiene un valor similar de flexión hasta el día 60 de curado a partir del cual alcanza valores mayores, cercanos a los 10 y 12 MPa en las edades de 90 y 210 días, respectivamente. El mortero de relación 0,4 también desarrolla la resistencia a flexión en función del tiempo de curado y alcanza su máximo a 14 días de curado, el cual se mantiene con un valor aproximadamente de 9 MPa durante el resto de la experiencia. Así mismo le sucede al mortero de relación 0,5 pero obtiene valores superiores a los previamente citados hasta un máximo de aproximadamente 10 Mpa a 210 días de curado.

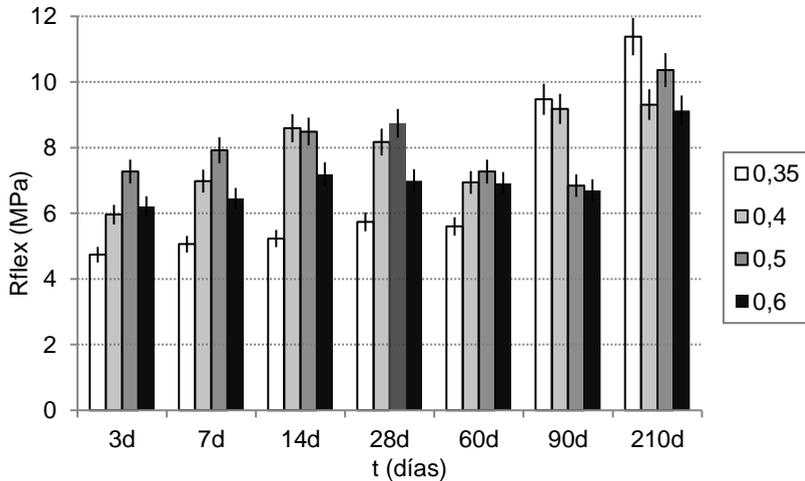


Figura 5.24. Resistencia mecánica a flexotracción de los morteros OPC

En la Figura 5.25 se representa la resistencia mecánica a compresión de los morteros, en función del tiempo de curado. Se puede observar que la resistencia a compresión se sitúa en un rango entre 30 y 80 MPa.

El mortero de relación 0,35 alcanza un valor de 30MPa a 3 días de curado, la cual prácticamente mantiene durante toda la experiencia, salvo que a día 210 de curado presenta un gran aumento de resistencia el cual se puede atribuir a la hidratación de las partículas de cemento durante el curado bajo la solución de agua-cal, que ha podido favorecer la hidratación a aquellas partículas de cemento anhidro, debida a la baja cantidad de agua de amasado en esta relación. Cabe indicar que al mortero con relación 0,35 no se le añadió ningún tipo de plastificante, lo cual produjo una muestra muy poco trabajable que presentaba algún problema de compactación cuando se colocó en el molde. Además, la cantidad de pasta existente no es suficiente para rellenar los poros entre arenas, por lo que la porosidad es mayor. Todo ello, hace que la resistencia a compresión sea inferior a la esperada.

Los morteros de relación 0,4 y 0,5 evolucionan así mismo en función del tiempo de curado con valores muy similares a lo largo de toda la experiencia, y alcanzan su máxima resistencia mecánica a 60 días de curado con valores próximos a los 70 MPa.

El mortero 0,6 también evoluciona positivamente con el tiempo de curado pero con valores inferiores de resistencia a compresión a los obtenidos para las relaciones de 0,4 y 0,5. Este comportamiento era el esperado ya que a mayor relación agua/cemento menores resistencias mecánicas se alcanzan. Este mortero de relación 0,6 alcanza su máximo valor de resistencia mecánica de aproximadamente 65 MPa a día 210 de curado, valor muy importante a pesar de utilizar una relación tan elevada.

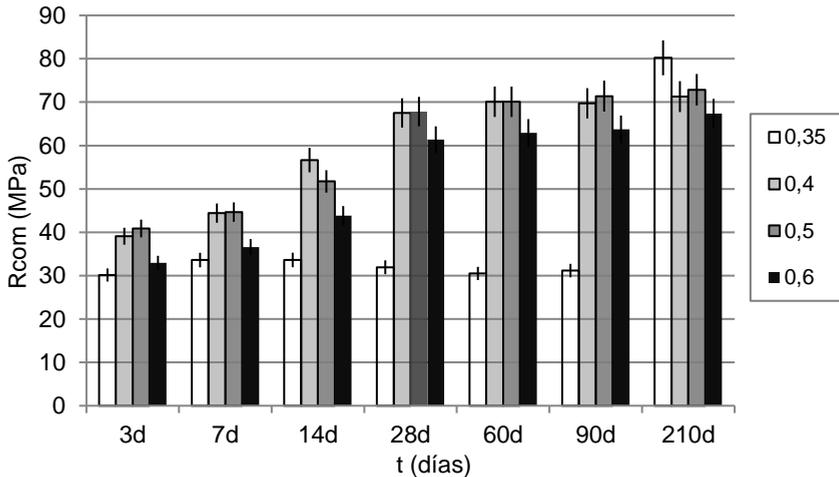


Figura 5.25. Resistencia mecánica a compresión de los morteros OPC

De manera general, se constata que los valores de resistencia dependen lógicamente de la relación agua-cemento, siendo óptimas la comprendidas entre 0,4 y 0,5 ya que son las que presentan valores mayores respecto al resto y menor variabilidad.

5.1.1.7. Modelos de hidratación.

Dada la importancia de la hidratación del cemento en los morteros y hormigones, y su relación con la resistencia mecánica y la durabilidad de los materiales, un gran número de investigadores se han centrado desde hace décadas en la búsqueda de modelos matemáticos donde se permita predecir y simular la hidratación del cemento. La mayoría de los modelos matemáticos que se han ido desarrollando para el análisis y predicción de la resistencia mecánica de materiales cementantes se fundamentan en los cambios de temperatura en el interior del material, producidos durante la hidratación del cemento, los cuales están

relacionados con las propiedades mecánicas de éste [21-22]. Estos métodos se basan en el historial de temperatura de morteros y hormigones para estimar el desarrollo de la resistencia, siempre que estén bajo condiciones óptimas de humedad durante todo el tiempo de curado.

En esta Tesis Doctoral se ha aplicado una variante del modelo teórico de dispersión-parabólico de Knudsen desarrollado en profundidad en el *capítulo 4 de Materiales y metodología*.

Para estudiar la evolución de la hidratación del cemento en función del tiempo y su relación con la resistencia mecánica, así como con la durabilidad, se ha representado para todos los morteros el modelo simulado de esta evolución con los datos obtenidos de resistencia mecánica a compresión R_{com} , de resistencia eléctrica R_{cp} y de resistividad en corriente continua ρ_{dc} .

- **Resistencia mecánica, R_{com}**

Las siguientes gráficas representadas en la Figura 5.26 muestran el estudio del modelo de hidratación propuesto para las relaciones a/c 0,35; 0,4; 0,5 y 0,6 relacionando los valores de la resistencia a compresión (R_{com}) con el tiempo de curado. Se obtienen buenas relaciones lineales excepto para el mortero con relación a/c 0,35.

Se observa en todas ellas, que la R_{com} evoluciona con una relación lineal de pendiente negativa.

Las pendientes de las rectas, que se muestran en la Tabla 5.5 reflejan la velocidad de aumento de resistencia mecánica a compresión en relación directa con la velocidad de hidratación del modelo propuesto. Esta pendiente sirve para clasificar todos los morteros de OPC, pues a mayor relación a/c mayor es la pendiente. El mayor valor, 2,28 correspondiente al mortero 0,6, debido a que es el que tiene mayor agua de amasado.

También se puede observar en la Tabla 5.5, el coeficiente de determinación R^2 del modelo de hidratación con valores alrededor de 0,9 para todos los morteros, excepto el mortero 0,35. Este mortero es el que peor ajuste tiene para este modelo matemático, probablemente debido a la mala compactación y a la mayor porosidad.

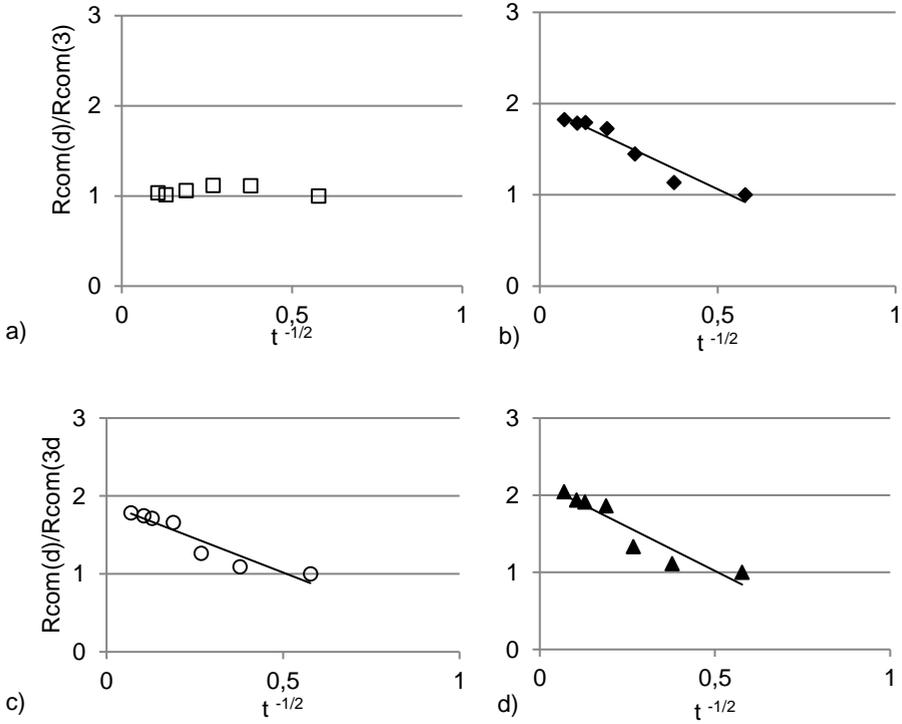


Figura 5.26. Modelo dispersión-parabólico de Knudsen de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6. Tiempo t en días.

Tabla 5.5. Modelo dispersión-parabólico de Knudsen. $y=R_{com}(d)/R_{com}(3)$, $x=t^{-1/2}$

Mortero	Ecuación	R ²
0,4	$y = -1.83x + 1,98$	0,94
0,5	$y = -1.76x + 1,89$	0,89
0,6	$y = -2,28x + 2,16$	0,89

- Resistencia eléctrica, R_{cp}

Las gráficas de la Figura 5.27 muestran la evolución del parámetro eléctrico R_{cp} con el tiempo. La Tabla 5.6 muestra los parámetros del modelo lineal para todos los morteros.

Existen muy buenas correlaciones en los morteros 0,4-0,5-0,6, y peor correlación para el mortero 0,35. Destaca la pendiente de todas ellas por ordenar los morteros por su relación a/c. Al igual que el parámetro R_{com} , las pendientes aumentan con la relación a/c. Por tanto, las pendientes de las rectas detallan la velocidad de crecimiento de R_{cp} y están directamente relacionadas con la hidratación de los morteros evaluados.

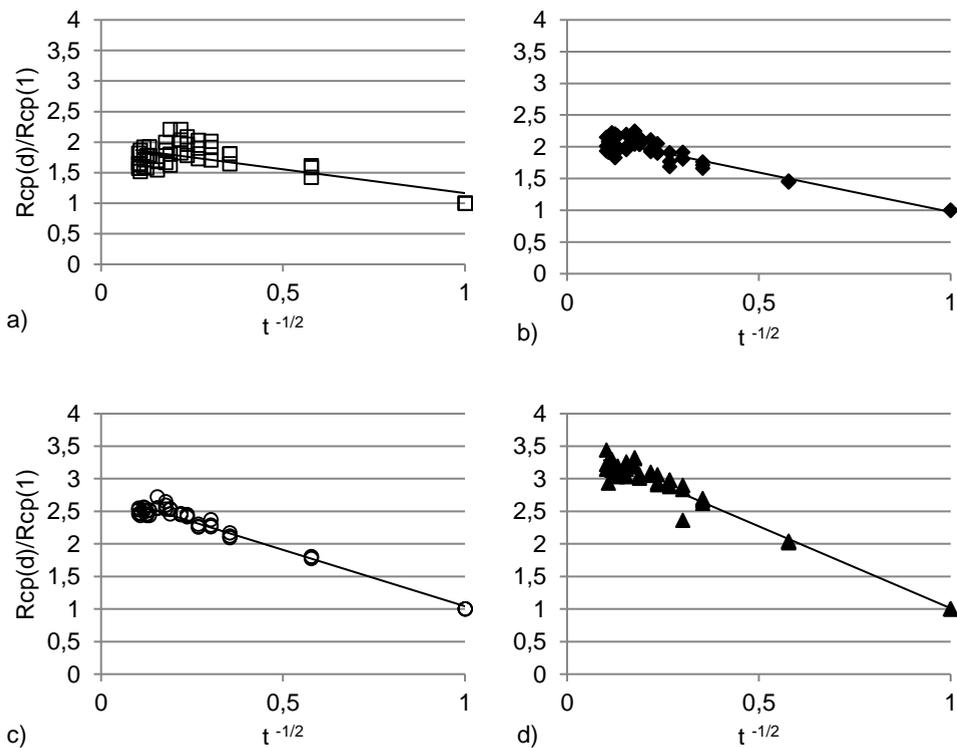


Figura 5.27. Modelo dispersión-parabólico de Knudsen de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6. Tiempo t en días.

Tabla 5.6. Ajustes dispersión-parabólica de Knudsen morteros OPC. $y=R_{cp}(d)/R_{cp}(1), x=t^{-1/2}$

Mortero	Ecuación	R ²
0,35	$y = -0,78 + 1,95$	0,46
0,4	$y = -1,25x + 2,22$	0,88
0,5	$y = -1,73x + 2,77$	0,96
0,6	$y = -2,52 + 3,53$	0,96

El parámetro eléctrico R_{cp} se ha obtenido a priori, sin suponer ningún CEE.

- **Resistividad eléctrica, ρ_{dc}**

Para continuar, se ha estudiado la resistencia eléctrica ρ_{dc} ($\rho_{dc}=R_1+R_2$), obtenida a través del CEE, con todos los resultados obtenidos ($\alpha_1=0,5$ fijo y libre), en función de la variable temporal $x = (t)^{-\frac{1}{2}}$.

En primer lugar, Figura 5.28, se representa el valor absoluto de ρ_{dc} en función de la variable temporal del modelo de hidratación.

Se observa que este parámetro presenta una dispersión muy reducida, menor al 10% para cada día de medida, sobre todo durante los primeros 28 días de curado. Este hecho indica que ρ_{dc} no depende de α_1 y por tanto es un parámetro correctamente evaluado, con independencia de los parámetros de partida del programa LEVM.

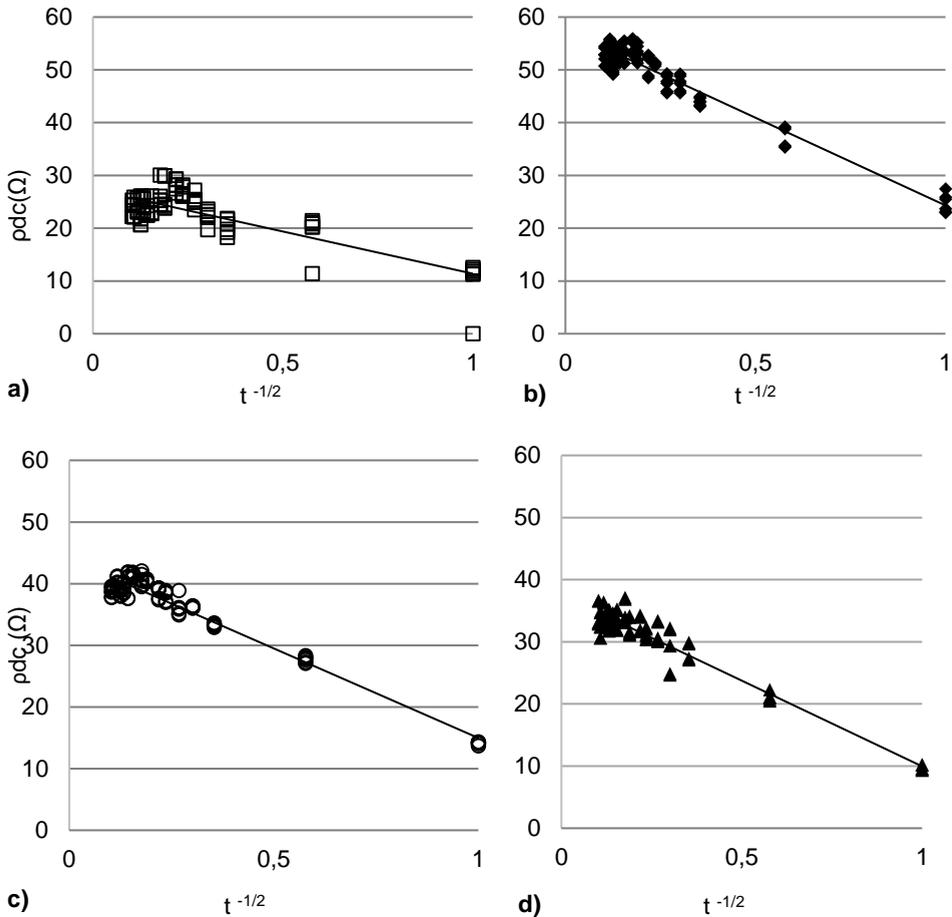


Figura 5.28. ρ_{dc} en función de la variable temporal de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6. Tiempo t en días.

En la siguiente Tabla 5.7 a) se han presentado las ecuaciones de cada una de las funciones lineales, así como el coeficiente de determinación R^2 con valores superiores a 0,93, excepto para el mortero con relación $a/c = 0,35$.

El término independiente de cada ecuación indica el valor máximo de ρ_{dc} que disminuye en función de las relaciones a/c empleadas, a excepción de 0,35.

La Tabla 5.7 b) muestra los datos del modelo de hidratación lineal propuesto para el parámetro eléctrico ρ_{dc} normalizado a día 1. Las pendientes de todos los morteros están ordenadas por la relación a/c , la cuál es la responsable de la hidratación del

cemento. A mayor relación a/c, mayor velocidad de hidratación, al igual que sucedía en los dos parámetros anteriores, R_{com} y R_{cp} .

Tabla 5.7. a) Ecuaciones de ρ_{dc} en función de la variable temporal, de todos los morteros OPC, donde: $y = \rho_{dc}$, $x = t^{-1/2}$. b) Modelo de hidratación de ρ_{dc} a partir de día 1, donde $y = \rho_{dc}(d)/\rho_{dc}(1d)$, $x = t^{-1/2}$

a)	Mortero	Ecuación	R ²
	0,35	$y = -15,97x + 27,36$	0,61
	0,4	$y = -33,24x + 57,55$	0,93
	0,5	$y = -29,05x + 44,02$	0,95
	0,6	$y = -27,59x + 37,55$	0,93

b)	Mortero	Ecuación	R ²
	0,35	$y = -1,23x + 2,10$	0,61
	0,4	$y = -1,38x + 2,40$	0,93
	0,5	$y = -2,08x + 3,14$	0,95
	0,6	$y = -3,07x + 4,17$	0,93

Por lo tanto, se puede concluir que la función temporal que define la hidratación de los morteros de OPC, se cumple tanto en el parámetro mecánico R_{com} como en los parámetros eléctricos R_{cp} y ρ_{dc} . En todos ellos la velocidad de hidratación aumenta con la relación a/c .

5.1.1.8. Análisis de la microestructura

En este apartado se han estudiado las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico de los morteros de cemento Portland. De este modo se puede valorar la influencia de las distintas relaciones agua-cemento en la cantidad de productos de hidratación formados en los morteros, lo cual repercute tanto en sus valores de resistencia mecánica como en la durabilidad de los mismos.

El intervalo de calentamiento del ensayo está definido entre 35-600°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se ha elegido este rango de temperaturas debido a que los procesos de deshidratación de los hidratos formados se producen normalmente entre dichos valores.

A continuación, se han graficado las curvas DTG que permiten identificar con mayor precisión a qué temperatura suceden estos procesos de pérdida de masa. En la Figura 5.29 se representan las curvas DTG de los morteros con relaciones 0,35; 0,4; 0,5 y 0,6 a día 3 de curado, y a modo de ejemplo se identifican los picos asociados a la pérdida de masa de la curva TG con un número.

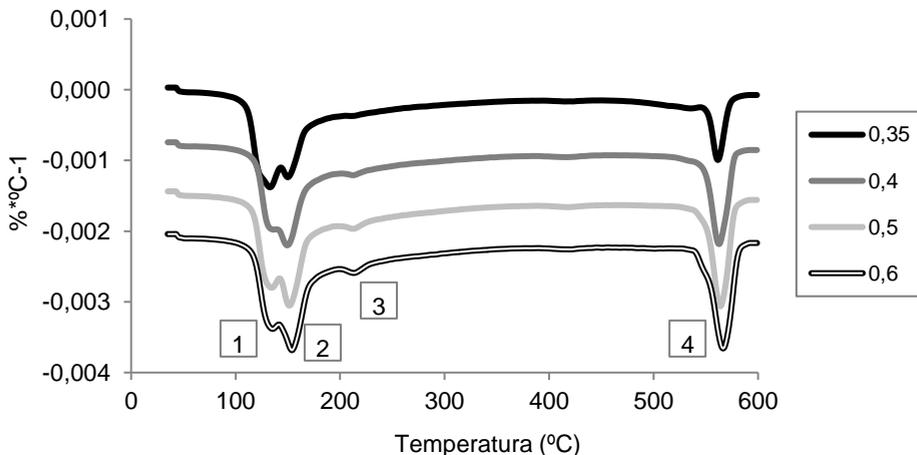


Figura 5.29. Curvas DTG correspondientes a los morteros de OPC a día 3 de curado

La asignación de los picos es la que sigue:

El pico 1 se identifica con la deshidratación de los silicatos cálcicos hidratados (SCH) que se produce entre los 100-180°C. En este intervalo también se solapa el pico 2 que se asocia al agua combinada de la etringita.

El pico 3 se asocia a las deshidrataciones de los silicoaluminatos y aluminatos cálcicos hidratados SACH-ACH de diferentes composiciones, produciéndose en el rango de 180-250°C.

El pico 4 está referido a la pérdida de masa que tiene lugar en el intervalo de temperatura de 520-600°C, y corresponde a la deshidroxilación del hidróxido de calcio o portlandita, por lo que se puede identificar la cantidad de portlandita presente en la muestra.

Como se puede observar en la Figura 5.30 se han representado las curvas derivadas de la curva TG, asociadas a las pérdidas de masa de todos los morteros a 28 y 90 días de curado. En las curvas se detecta los picos en el intervalo 100-250°C, debido a la deshidratación de los SCH, ACH y SACH, y el pico 4, asociado a la deshidratación de la portlandita aumenta conforme es mayor la cantidad de agua de amasado.

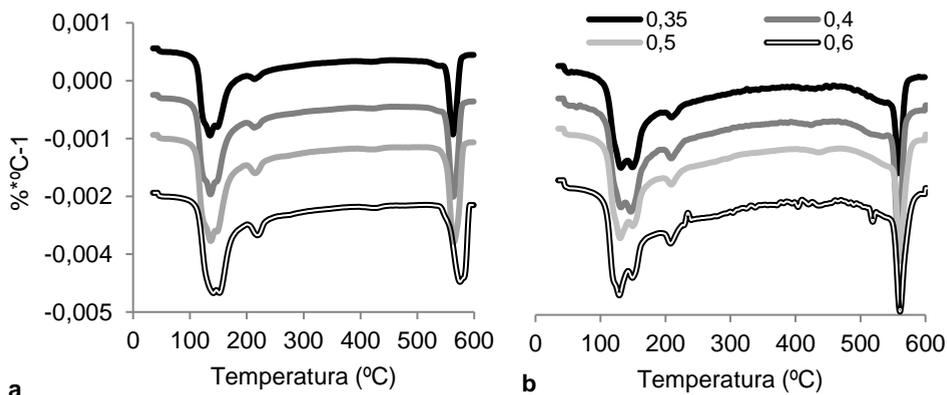


Figura 5.30 Curvas DTG correspondientes a los morteros de OPC (a) 28 días, (b) 90 días y (c) 365 días de curado.

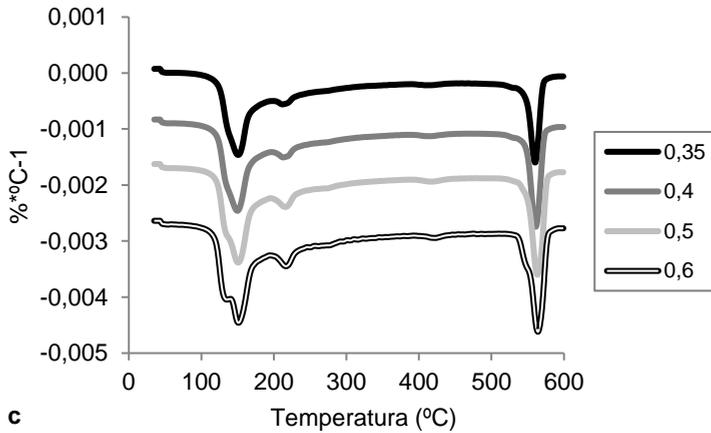


Figura 5.30 (c). Curvas DTG correspondientes a los morteros de OPC a 365 días de curado

En la Tabla 5.8 se cuantifican las pérdidas de los morteros analizados por termogravimetría. En ellas se constata que, para un mismo día de curado, la pérdida de masa es mayor conforme aumenta la relación agua-cemento de las muestras, tal y como se ha observado previamente, dado que se forma una mayor cantidad de geles SCH porque la velocidad de hidratación es mayor conforme aumenta la relación a/c.

Tabla 5.8. Pérdidas de masa parciales y totales de los morteros de OPC

Pérdida de masa en %				
	a/c	%H ₂ O Total	% H ₂ O Combinada	% Ca(OH) ₂
3d	0,35	15,27	14,01	5,16
	0,4	16,09	13,54	10,47
	0,5	17,71	14,93	11,43
	0,6	18,34	15,22	12,86
28d	0,35	18,09	15,78	9,47
	0,4	19,96	17,06	11,91
	0,5	21,56	18,11	14,18
	0,6	22,40	18,62	15,53
90d	0,35	16,05	14,62	5,90
	0,4	17,53	15,97	6,41
	0,5	16,67	14,45	9,13
	0,6	19,94	15,33	6,61

	0,35	18,31	15,90	9,92
365d	0,4	19,67	16,70	12,20
	0,5	21,0	17,63	14,12
	0,6	22,49	18,7	15,24

La pérdida de agua total a día 3 es menor para la relación 0,35 con un total del 15,27%, le sigue la relación 0,4 y 0,5 con 16,09 y 17,71% respectivamente y con mayor pérdida se sitúa la relación 0,6 con un 18,34% de pérdida total. Este hecho sucede también para las pérdidas parciales, y si se observa la columna de porcentaje de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la menor cantidad de portlandita presente la registra el mortero de relación 0,35 con un 5,16%. Sin embargo, el contenido de este compuesto en el resto de dosificaciones es significativamente mayor a éste y efectivamente aumenta conforme lo hace la cantidad de agua de amasado, siendo estos valores de 10,47; 11,43 y 12,86% respectivamente para los morteros de relaciones a/c 0,4; 0,5 y 0,6.

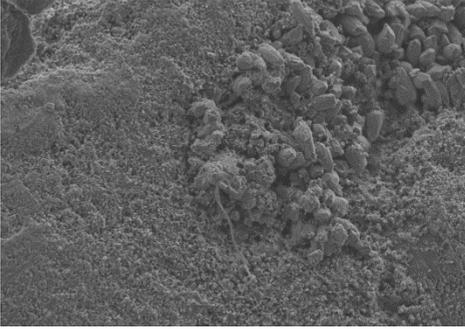
En la Tabla se detallan igualmente estas pérdidas totales y parciales para los días 3, 28, 90 y 365 de curado. Los hechos descritos previamente se van repitiendo para cada edad, y se puede observar que las pérdidas de agua combinada se producen en un rango entre el 14 y el 22% (datos normales para este tipo de pastas y edades), y además se muestra que, en general, conforme aumenta la edad de curado la pérdida del porcentaje de agua combinada es superior, dado que con el tiempo se permite una mayor formación de compuestos de hidratación con el tiempo. Las pequeñas fluctuaciones en estos datos son debidas normalmente a la recombinación de los productos de hidratación formados.

5.1.1.9. Estudio de la microscopía electrónica (SEM)

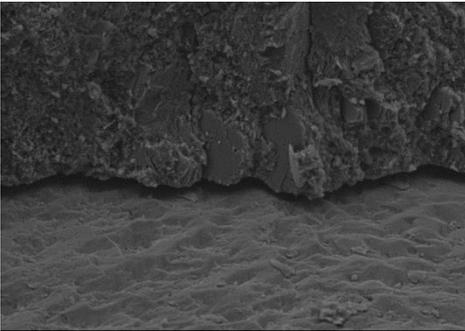
A continuación, en este apartado se han estudiado los productos de hidratación y morfología de los morteros ensayados, visualizándolos mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido a las edades de 28 y 365 días de curado. Se escogen éstas dos edades alejadas en el tiempo, para comprobar si la matriz con el tiempo se modifica y se hace más densa, y qué productos de hidratación se pueden observar.

Previo al análisis por SEM las muestras han de ser tratadas con acetona para detener el proceso de hidratación y se secan a 60°C durante una hora. Se guardan en un vial totalmente cerrado para evitar su carbonatación. Las muestras fueron recubiertas con platino para obtener una mejor calidad en las micrografías.

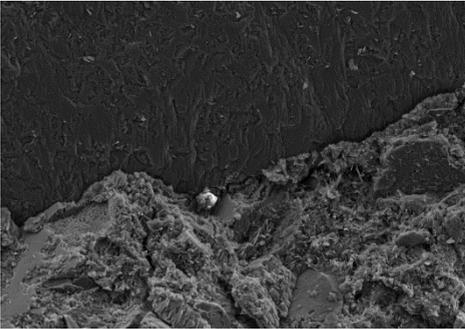
La Figura 5.31 se muestran las imágenes obtenidas de los morteros de cemento Portland a edad de 28 días.



a. a/c 0,35



b. a/c 0,4

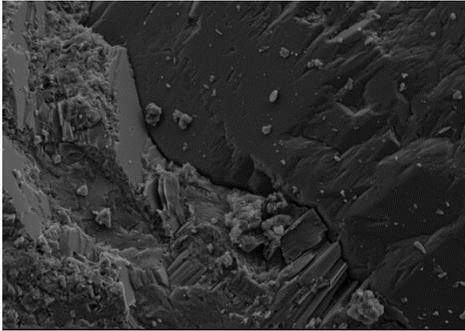


c. a/c 0,5

Esta imagen muestra la matriz del mortero de relación 0,35. Se puede apreciar cómo hay una gran cantidad de partículas de cemento sin hidratar debido a la poca cantidad de agua de amasado que se emplea en esta dosificación. Lo cual confirma los datos previamente obtenidos en las pérdidas totales de masa en las curvas de DTG.

En esta imagen aparece la interfase entre el árido del mortero y la pasta de cemento, en la cual se aprecia la formación de productos de hidratación como la portlandita, con forma de cristales hexagonales.

Asimismo, en esta Figura se aprecia de nuevo la interfase del árido-pasta del mortero, mucho más densa y compacta que en la relación a/c 0,4. También se aprecian los cristales de portlandita además de etringita, que tiene forma de pequeñas agujas.

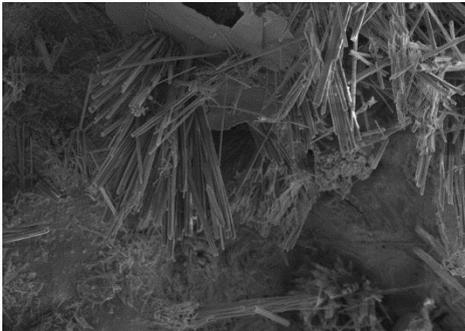


En el mortero de relación 0,6 se muestra cómo la matriz es mucho más densa y la interfase del árido-pasta es casi imperceptible. También se pueden observar la formación de la portlandita y etringita y demás productos de hidratación tipo amorfo de los SCH

d. a/c 0,6

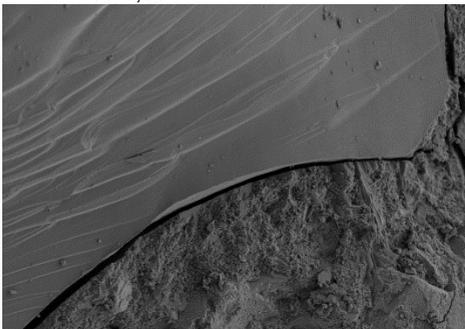
Figura 5.31 (a), (b), (c) y (d). Morteros de OPC a 3000 aumentos a 28 días de curado

En la Figura 5.32 se muestran las micrografías obtenidas de microscopía electrónica a 356 días de curado a 10000 aumentos para obtener mayor detalle de las muestras.



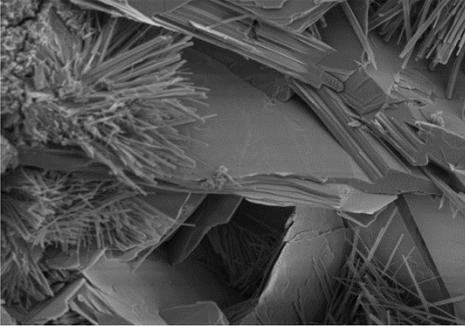
Esta imagen muestra los cristales de etringita con forma de aguja y los cristales de portlandita en mayor cantidad que se podían observar a 28 días de curado de esta misma relación.

a. a/c 0,35



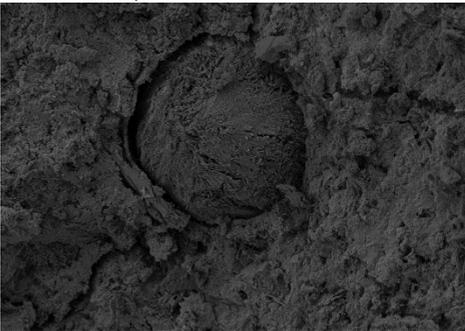
En esta imagen se muestra claramente la interfase de la pasta de cemento con el árido. Es este caso es más densa la matriz y más uniforme.

b. a/c 0,4



c. a/c 0,5

Del mismo modo, en este caso para la muestra de a/c 0,5 se muestran núcleos de formación de los productos de hidratación, además de portlandita y etringita.



d. a/c 0,6

Como se puede observar en esta imagen, la relación a/c 0,6 tiene una matriz muy compacta, y presenta formación de los productos de hidratación en los poros, donde se puede observar una gran densidad de portlandita.

Figura 5.32. SEM a 1,00K aumentos a 365 días de curado de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

5.1.1.10. Conclusiones parciales

1. R_{cp} es un parámetro eléctrico obtenido sin suponer a priori ningún circuito eléctrico equivalente. Caracteriza los morteros OPC por su relación a/c entre 0,40 y 0,60. Este parámetro se relaciona con la conductividad de los poros comunicados. Sin embargo, formados en la hidratación del cemento. El mortero con muy reducida relación a/c 0,35 se comporta según R_{cp} como un mortero con mayor a/c que 0,6 porque se comprueba en los ciclos de secado-saturado y los grandes poros conectados que se forman en el proceso de amasado están llenos de solución conductiva.



2. El análisis DIA, que tampoco necesita la suposición a priori de un circuito, indica una dispersión lineal de la constante de tiempo T con una pendiente similar en todos los morteros. Demuestra por una parte que las relajaciones de impedancia en los morteros OPC son del tipo R/CPE y por otra que en los cuatro morteros las relajaciones son las mismas, reflejando un mismo proceso de hidratación del cemento.
3. El circuito eléctrico equivalente con dos relajaciones tipo R/CPE se ajusta muy bien a los datos de impedancia de los morteros. Se obtienen dos relajaciones con frecuencias características de 15,9 kHz y 15,9 MHz. La de mayor frecuencia se asocia con la porosidad de gel de los productos hidratados SCH con exponente $\alpha_2=0,80$. La de menor frecuencia se corresponde con la interfase entre los poros mayores de la porosidad capilar y los poros más pequeños del gel.
4. El proceso de sucesivos ciclos de secado-resaturación de los morteros produce un cambio en la estructura del gel a partir del ciclo 3, reflejado en una disminución del exponente α_2 y un aumento de la constante de tiempo T_2 . Las resistencias R_1 y R_2 aumentan desde el primer ciclo.
5. El modelo de hidratación propuesto, variante del modelo parabólico de Knudsen, indica que el proceso de hidratación afecta de igual modo a los parámetros eléctricos R_{cp} y ρ_{dc} y al parámetro mecánico R_{com} . Se observan relaciones lineales con pendiente negativa que disminuye y un término independiente que aumenta, respectivamente, con la relación a/c del mortero. Se observa, por tanto, que a mayor relación a/c mayor grado de hidratación.
6. De manera general, se constata que los valores de resistencia a compresión de las probetas de cemento Portland dependen lógicamente de la relación a/c , siendo óptimas las comprendidas entre 0,4 y 0,5. A su vez, se ha aplicado el modelo teórico de dispersión-parabólico de Knudsen para estudiar la evolución de la hidratación del cemento en función del tiempo y su relación con la resistencia mecánica, obteniéndose los mejores ajustes para estas relaciones a/c .
7. Los resultados de termogravimetría y microscopia, corroboran los resultados encontrados; en general una mayor cantidad de productos de hidratación con el tiempo de curado y la relación a/c .

8. En microscopía se observan los productos cristalinos típicos de la hidratación del cemento Portland como etringita, aluminatos cálcicos hidratados y portlandita.

5.1.2. Morteros de activación alcalina usando como precursor FCC (Residuo de Catalizador de craqueo catalítico)

En este apartado se procede al análisis de los datos obtenidos en los morteros de activación alcalina fabricados con residuo de catalizador de craqueo catalítico, denominado FCC, como material conglomerante en lugar del cemento Portland. Estos morteros, denominados geopoliméricos, se describen a continuación en la Tabla 5.9 la dosificación empleada. Se realizaron cuatro amasadas distintas con un mismo ratio molar sílice/sodio de 1,17 pero obtenido a través de concentraciones molales de hidróxido de sodio (NaOH) y por tanto con distintas adiciones de Silicato de sodio (Na_2SiO_3). Además, se han empleado dos relaciones de agua/sólido (a/FCC), así como el uso de un aditivo químico superplastificante en una de las amasadas. Igualmente, también se ha evaluado el efecto del empleo de un activador alternativo al silicato de sodio comercial, se trata de una mezcla de ceniza de cáscara de arroz (CCA) con hidróxido sódico para tratar de obtener un silicato sódico similar al comercial.

Tabla 5.9 Morteros realizados con conglomerante FCC

Mortero	Relaciones				Número amasadas	Rango de edades (días)
	Molar ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	NaOH(m)	a/FCC	aditivo		
F1	1,17	10	0,4	-	4	2-108
F1SP	1,17	10	0,4	5%	4	2-108
F2	1,17	7,5	0,6	-	2	2-105
F2C	1,17	7,5	0,6	CCA*	2	2-105

*La CCA se usa en la preparación de la disolución activadora, en lugar de silicato sódico comercial.

Tras la obtención de datos y su respectiva corrección, descrita previamente en el capítulo 4 de la presente Tesis Doctoral, se procede al análisis de los mismos. El estudio se lleva a cabo de manera análoga al ya descrito en el apartado de morteros de OPC. Primero se evalúan las propiedades eléctricas, a continuación, las mecánicas y finalmente las microestructurales. Para, en definitiva, tener una visión global del comportamiento de este material alternativo y poder compararlo con los morteros de cemento Portland que serán

el material de referencia, dado que es el material más utilizado a nivel mundial en el campo de la ingeniería y la construcción.

5.1.2.1. Análisis de la conductividad eléctrica

5.1.2.1.1. Análisis de la conductividad real en función de la frecuencia y el tiempo de curado

En este apartado se analiza la conductividad real normalizada de los cuatro morteros de FCC de diferentes dosificaciones: F1: 10-80-0,4; F1SP: 10-80-0,4 (con un 5% Sika); F2: 7,5-60-0,6 y F2C: 7,5-60-0,6 (con silicato formado a partir de CCA).

Las Figuras 5.33 (a), (b), (c) y (d) muestran la conductividad real normalizada a 10kHz de todos ellos, como el cociente entre la parte real de la conductividad a cualquier frecuencia f ($Re(f)$) y el valor a la frecuencia de 10kHz ($ReY(10kHz)$) dentro del rango de frecuencias desde 10kHz a 1MHz. La escala es logarítmica, en el periodo de 1 a más de 100 días de medida, y el eje vertical tiene una escala adimensional. Dada la homogeneidad de las muestras y de las medidas obtenidas se ha representado en estas figuras una probeta de cada material analizado. Como se puede observar en las Figura 5.33 (a) y (b) el comportamiento de ambos morteros sigue la misma tendencia, ya que conforme aumentan la frecuencia y aumenta el tiempo de curado, va aumentando la conductividad ReY . Sin embargo, este crecimiento no lo hacen del mismo modo. La Figura 5.33 (a) representa la evolución del F1 y se observa un crecimiento parabólico con el logaritmo de la frecuencia, a lo largo del tiempo. Asimismo, en la Figura 5.33 (b) se representa su análogo al que se le ha añadido un 5% de aditivo en la composición. No se observan cambios significativos debidos al aditivo químico en este parámetro. Ambos siguen una misma tendencia y alcanzan valores máximos alrededor de 1,03.

Se puede observar en las gráficas 5.33 (c) y (d) la evolución de la conductividad real normalizada de los morteros F2 y F2C respectivamente. En este caso el comportamiento de estos morteros no es igual entre ellos, así para el mortero F2 que se fabricó con silicato de sodio comercial, prácticamente tiene un valor constante a lo largo del tiempo de medida, de tendencia parabólica y con valores máximos por debajo de 1,02. Sin embargo, el aumento de la conductividad real normalizada en el mortero F2C es prácticamente lineal con el logaritmo de la frecuencia y alcanza valores por encima de 1,07. Se puede ver cómo la influencia del tipo de silicato de sodio afecta a este parámetro. Por tanto, el tipo de activador empleado tiene una influencia importante en la conductividad real normalizada.

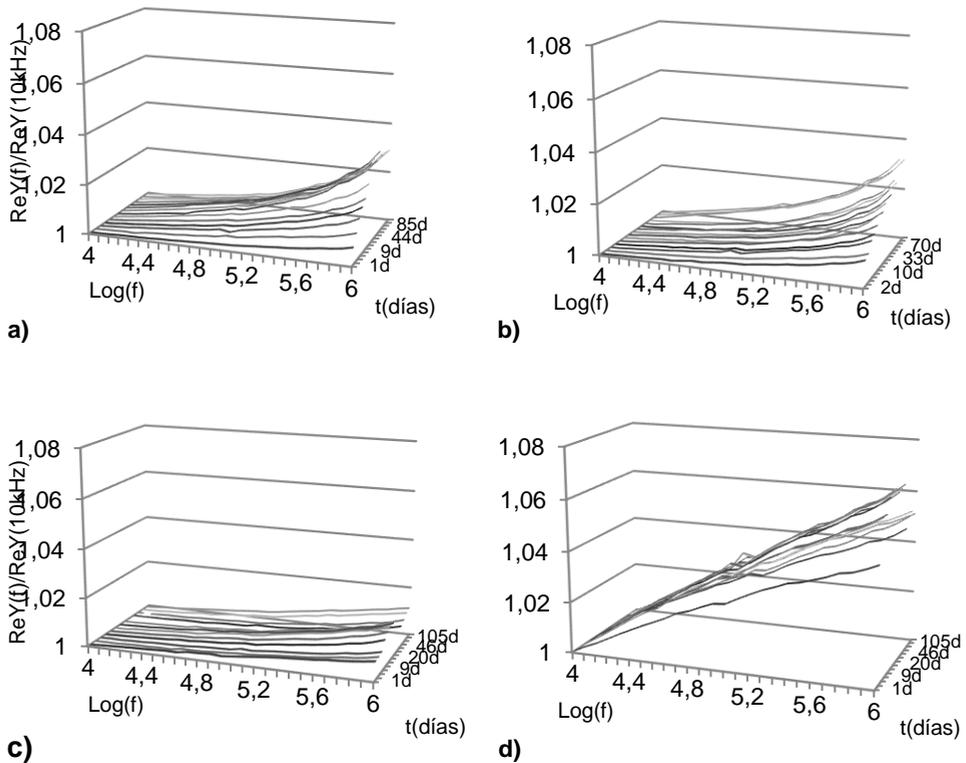


Figura 5.33. Relación $\text{Re}Y(f)/\text{Re}Y(10\text{kHz})$ de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

En la Figura 5.34 se representa los valores relativos de la parte real de la admitancia a 1MHz, como se puede observar existe una diferencia clara entre los morteros de dosificaciones F1 y F2.

Los morteros F1 y F1SP siguen una evolución similar entre ellos, tal y como se había comentado previamente, sin apreciarse ninguna influencia del aditivo comercial en la conductividad real. Estos dos morteros F1 de relación 10-80-0,4 tienen un crecimiento rápido de conductividad entre los días 1 y 28 días de curado, después este crecimiento prácticamente se paraliza y tiende a una asíntota con un valor de 1,03.

Los morteros de relación F2 presentan diferencias más evidentes de crecimiento comparados entre ellos mismos y comparados a su vez con los F1.

Se puede observar cómo influye el empleo de un silicato de sodio alternativo respecto al silicato comercial, ya que el mortero F2C alcanza los valores más altos respecto de su homólogo con silicato comercial y respecto del resto de morteros, donde, además, rápidamente, entre los días 3 y 15 de curado aumenta progresivamente y llega a un máximo de aproximadamente 1,07. A partir de este día decrece para estabilizarse a partir del día 46 de curado con un valor alrededor de 1,05. El mortero F2 fabricado con silicato de sodio comercial apenas varía en los primeros 180 días, manteniéndose alrededor de 1,01.

Por lo tanto, en estos cuatro morteros de FCC con un mismo ratio molar sílice/sodio en su composición de 1,17, se aprecia de manera evidente la influencia de la relación entre el hidróxido de sodio (NaOH) y Silicato de sodio (Na_2SiO_3), así como la importancia del silicato empleado en su fabricación. Sin embargo, no se han apreciado diferencias significativas del empleo de un aditivo superplastificante en la evolución de la conductividad real de los mismos.

Si se comparan estos valores con los que se han analizado en los morteros de OPC, el rango de valores para los morteros de FCC es similar al de los morteros con OPC (1,03-1,08).

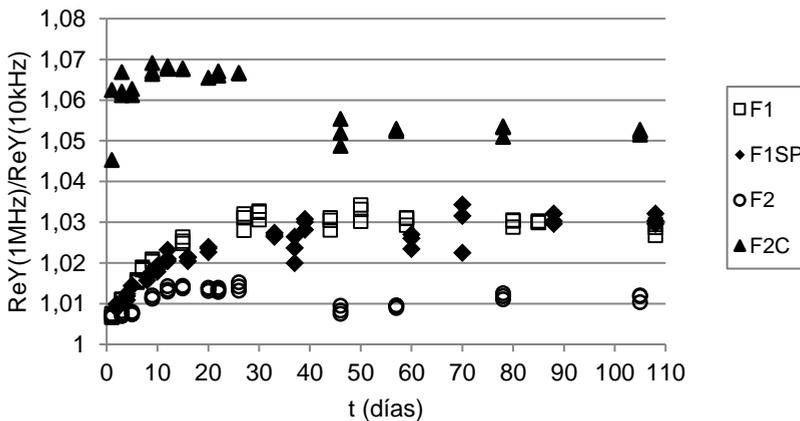


Figura 5.34 Relación $\text{ReY}(1\text{MHz})/\text{ReY}(10\text{kHz})$ de todos los morteros de FCC en función del tiempo en días.

5.1.2.1.2. Análisis de la conductividad imaginaria en función de la frecuencia y el tiempo de curado

En este apartado se procede al análisis de la parte imaginaria de la conductividad normalizada, en función de la frecuencia y del tiempo de curado, para los cuatro morteros de FCC.

La Figura 5.35 representa la conductividad imaginaria normalizada a 10kHz, como el cociente entre la parte imaginaria de la conductividad a cualquier frecuencia $\text{Im}Y(f)$, y el valor a la frecuencia de 10kHz $\text{Im}Y(10\text{kHz})$, en el rango de frecuencias entre 10kHz y 1MHz. Tal y como se ha procedido para la parte real, están representados en función de la frecuencia en escala logarítmica y para un periodo de tiempo entre 1 y más de 100 días de medida, para todos los morteros. La escala del eje vertical es adimensional.

La Figura 5.35 (a) representa el mortero F1, se aprecia un crecimiento de la conductividad imaginaria tanto con el tiempo como con la frecuencia. El comportamiento es similar para cada uno de los días estudiado y alcanzan los valores más altos próximos a 15. Sin embargo, si se observa la Figura 5.35 (b), los valores máximos que alcanza F1SP son superiores al mortero análogo F1, por lo que se aprecia cierta influencia del empleo de aditivo superplastificante en la parte imaginaria de la conductividad.

Las Figuras 5.35 (c) y (d) muestran este parámetro para los morteros F2 y F2C, donde se observa que los valores que alcanzan son inferiores a los de los morteros tipo F1. Para el caso del mortero F2 aumentan con el tiempo hasta un máximo de 9; y sin embargo, el mortero F2C prácticamente tiene un valor constante desde el día uno de medida sin superar en ningún caso el valor de 2.

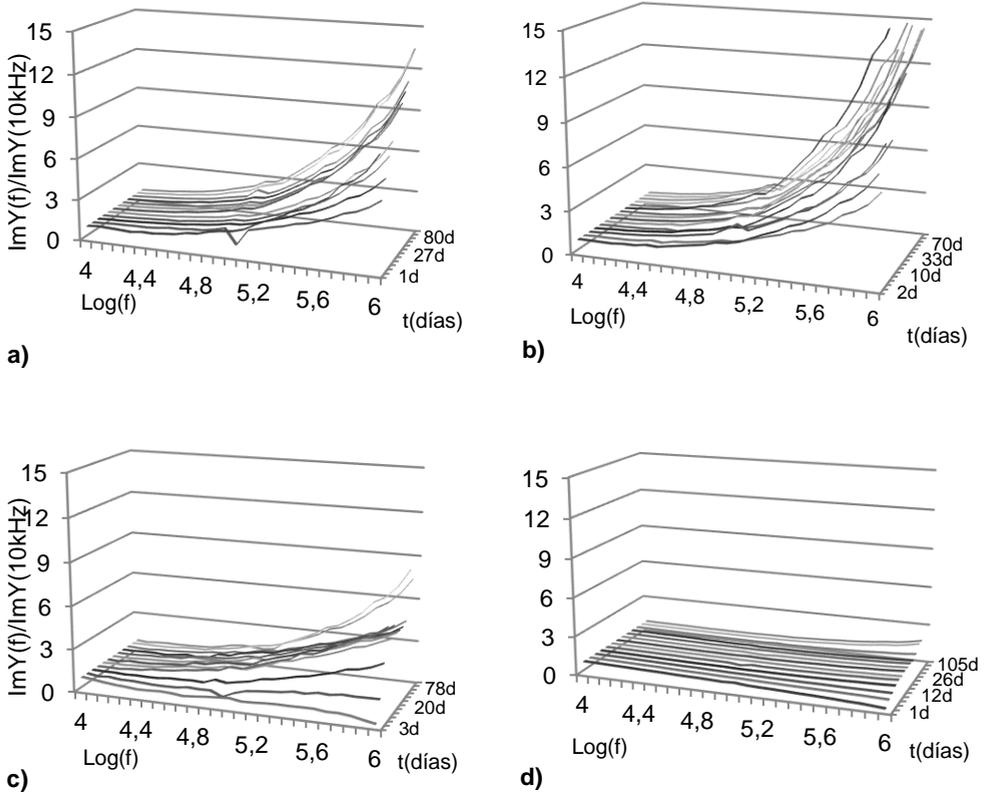


Figura 5.35. Relación $\text{Im}Y(f)/\text{Im}(10\text{kHz})$ de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

Para poder analizar con mayor claridad estas tendencias, se han representado en la Figura 5.36 los cambios relativos de $\text{Im}Y$ como cociente de $\text{Im}Y(1\text{MHz})/\text{Im}Y(10\text{kHz})$, para cada mortero de FCC y a lo largo del tiempo.

Como se puede observar en la Figura 5.36, existe una separación de los morteros según la dosificación empleada. Por un lado, los morteros F2 y F2C a lo largo del tiempo de curado siempre alcanzan valores inferiores a los obtenidos por la serie F1.

Siguiendo con los morteros F2, entre ellos también hay diferencias de comportamiento. El mortero cuyo silicato sódico empleado en la fabricación es el comercial evoluciona desde los primeros días de medida más rápido y siempre por

encima de los valores que registra su homólogo de silicato alternativo, cuyo valor más alto está alrededor de 2. Con el empleo de silicato comercial, estos valores suben hasta alcanzar los valores más altos es torno a 8 en el día 80 y a partir de ahí se mantienen constantes a lo largo del tiempo de ensayo.

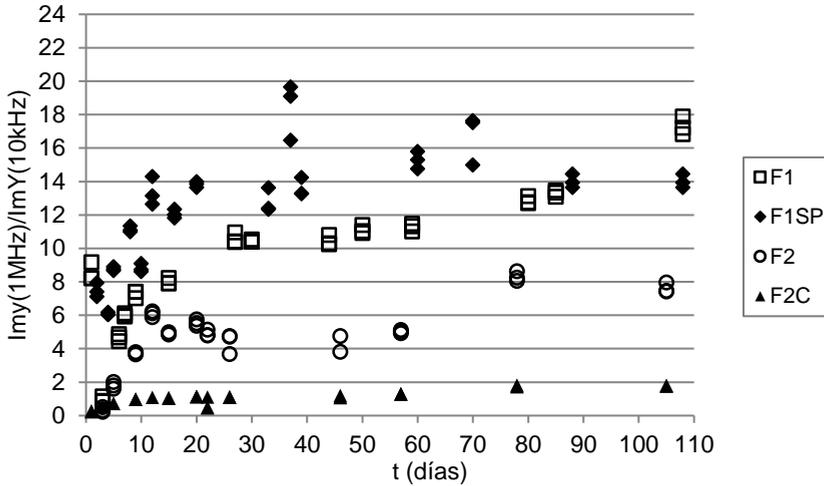


Figura 5.36. Relación $ImY(1MHz)/ImY(10kHz)$ de los morteros de FCC.

Si se comparan las series F1 con las F2, se puede ver cómo los primeros están por encima de los últimos. La conductividad imaginaria normalizada en F1 evoluciona aumentando progresivamente con el tiempo, alcanzando los mayores valores, alrededor de 18, a día 108. Si se compara F1 con F1SP, se puede observar cómo la conductividad imaginaria de F1SP está por encima de la F1, con una tendencia de crecimiento similar hasta día 80. A partir de este día, los valores tienden a igualarse alrededor del día 90 de medida.

Este análisis constituye la radiografía de la conductividad imaginaria de cada mortero ya que muestra la estructura eléctrica de los morteros fabricados en función de la dosificación empleada en cada uno de ellos.

Si se comparan estos valores de la conductividad imaginaria con los respectivos de los morteros de OPC estudiados anteriormente, los morteros de FCC alcanzan valores inferiores, ya que se mueven en un rango entre 2 y 18. El rango de los morteros OPC oscilaba entre 11 y 31.

5.1.2.2. Análisis de $R_p(f)$ de la impedancia representada como $R_p(f)/C_p(f)$

La Figura 5.37 representa el parámetro $R_p(f)$ de los morteros de FCC en función del logaritmo de la frecuencia y el tiempo de curado. Todos los morteros tienen un crecimiento de $R_p(f)$ a lo largo del tiempo de curado, aunque alcanzan valores máximos distintos, siendo de aproximadamente 30Ω el $R_p(f)$ que alcanzan

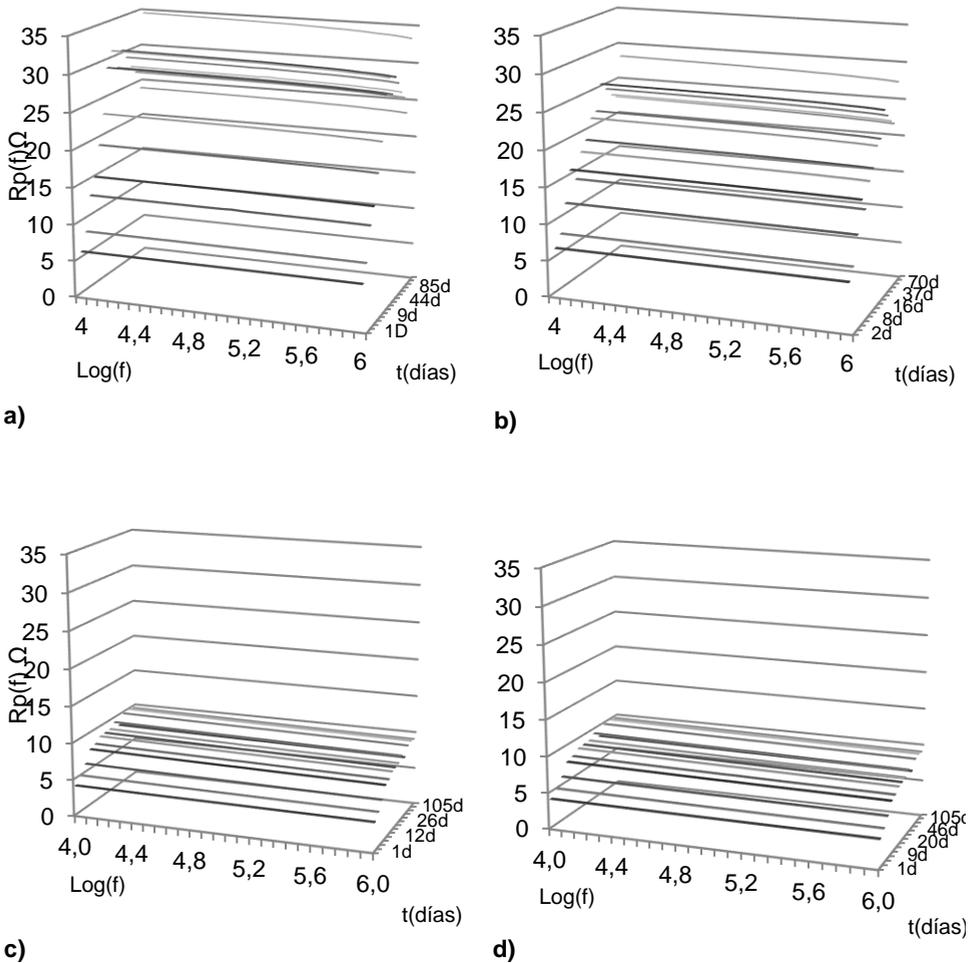


Figura 5.37. $R_p(f)$ de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

las dosificaciones F1, frente a los 10 Ω de los morteros F2. En todos los morteros FCC el valor de $R_p(f)$ disminuye con la frecuencia, al igual que ocurría con los morteros OPC.

En la Figura 5.38 se muestra la evolución de R_p a 10kHz y 1 MHz de todos los morteros con el tiempo de curado. No existen diferencias significativas entre frecuencias. Pero sí existen diferencias significativas en la evolución de los morteros tipo F1 y tipo F2. Ambos empiezan con valores alrededor de 5 Ω . Los de tipo F2 alcanzan un valor máximo de 10 Ω , sin observarse diferencias entre ambos (F2, F2C). Por el contrario, los morteros F1 alcanzan valores de 30 Ω y los F1SP no superan los 25 Ω .

$R_p(f)$ se corresponde con la conductividad eléctrica iónica dependiente de la frecuencia. El aumento de $R_p(f)$ en función del tiempo se puede atribuir a que la porosidad conectada saturada con la solución iónica se va interrumpiendo debido a la formación del gel característico de los morteros de activación alcalina sin cal en su composición, denominado gel N-A-S-H por su composición rica en sodio y aluminosilicatos hidratados. Estos tipos de geles presentan características físicas similares [23-24], por lo que se puede entender que este comportamiento de $R_p(f)$ sea análogo para los morteros de cemento Portland así como los fabricados con FCC y activados alcalinamente.

Dadas las diferencias en el parámetro R_p de morteros tipo F1 y tipo F2 se puede decir que la cantidad de NaOH y Na_2SiO_3 en la dosificación repercute directamente en la cantidad de formación de geles geopoliméricos en las matrices, así como la cantidad de agua de amasado de las mezclas.

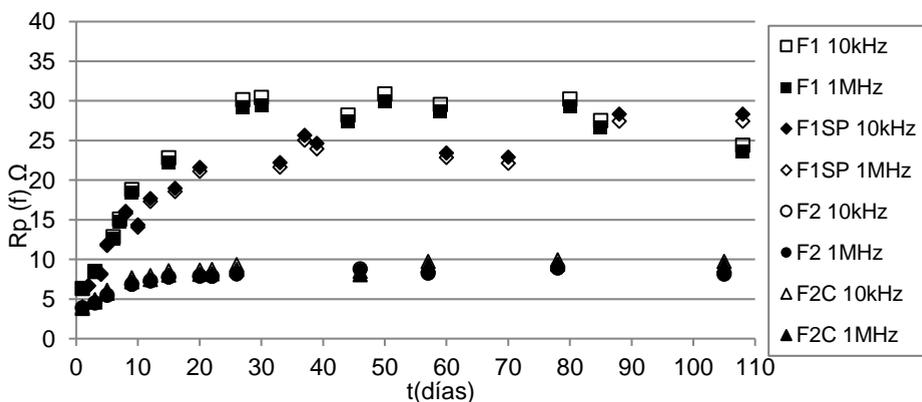


Figura 5.38. $R_p(f)$ de los morteros FCC en función del tiempo en días, para las frecuencias de 10kHz y 1MHz.

Para analizar la variación de $R_p(f)$ con la frecuencia, se representa en las Figuras 5.39 y 5.40 la derivada de $R_p(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia. En la Figura 5.39 se muestran los datos de los morteros F1 con y sin aditivo F1SP y F2. Se observa cómo la derivada va disminuyendo conforme la frecuencia baja, de modo que para frecuencias próximas a 10kHz la derivada tiende a un valor constante y mínimo (valor absoluto), por lo que existe un valor característico del parámetro $R_p(f)$ alrededor de esta frecuencia para cada mortero y día, tal y como se ha estudiado en todos los morteros de OPC.

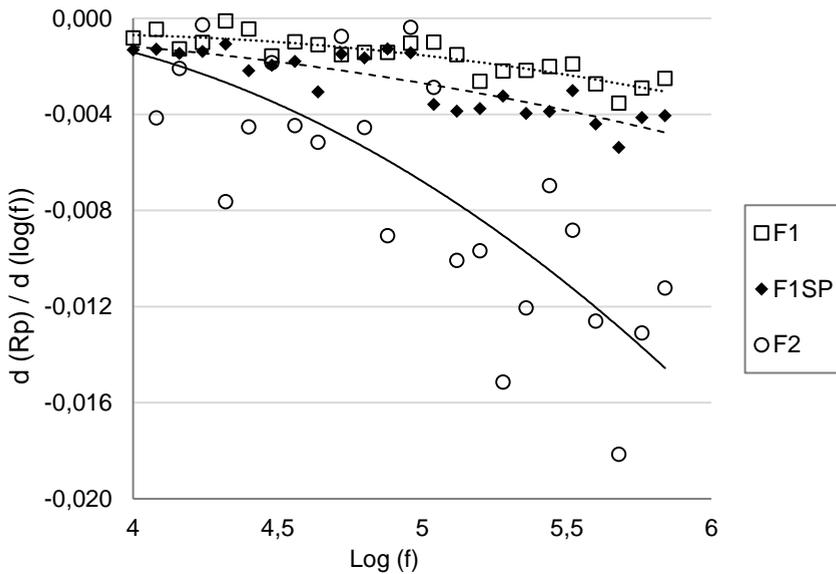


Figura 5.39 Derivada de $R_p(f)$ respecto del logaritmo de la frecuencia de los morteros de FCC a día 1. Las curvas mostradas son resultado de ajustes parabólicos.

El comportamiento del mortero F2C se muestra en la Figura 5.40 ya que presenta un comportamiento muy distinto al resto de morteros de FCC, pues la pendiente de su derivada aumenta al disminuir la frecuencia hasta un valor máximo y constante, a la frecuencia de 10kHz.

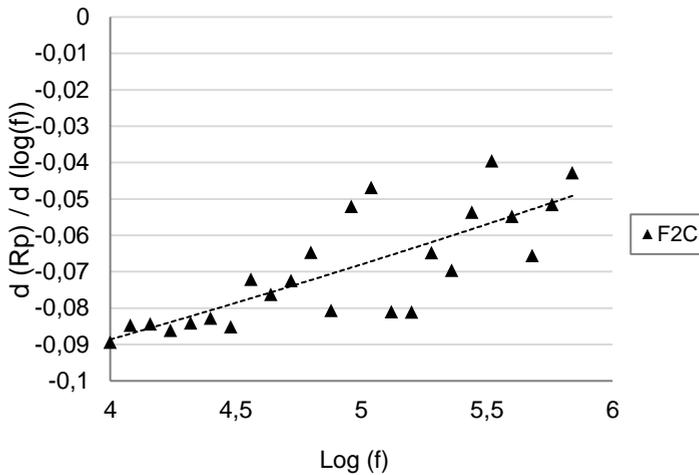


Figura 5.40. Derivada de $R_p(f)$ respecto del logaritmo de la frecuencia del mortero de F2C a día 1. La curva mostrada es resultado de un ajuste parabólico.

Tras el estudio del parámetro $R_p(f)$ en función del tiempo y tal y como se describió previamente en el capítulo 4 sobre metodología, mediante las ecuaciones (4.7) y (4.8), se ha procedido al cálculo de $R_p(f \rightarrow 0)$ denominado R_{cp} .

La Figura 5.41 representa los valores de R_{cp} de las tres probetas de todos los morteros F1, F1SP, F2 y F2C, en función del tiempo de curado. En primer lugar, se puede observar que la tendencia para todos ellos es similar, dado que entre los días 1 y 28 de medida presentan un aumento acentuado del valor de R_{cp} , y a partir de ese día todos tienden a un valor constante. Además, se ven diferencias claras en los dos tipos de mortero F1 y F2, ya que los valores a los que tienden están bien diferenciados. Se pueden ordenar en función de su relación a/con. Los morteros F1 de relación a/con 0,4 tiene valores de R_{cp} alrededor de 30 Ω , mientras que los morteros F2 de relación 0,6 tiene valores de R_{cp} en torno a 10 Ω . Entre los morteros F2 y F2C no aparecen diferencias significativas, sin embargo, los morteros F1 y F1SP presentan fluctuaciones y mayor dispersión de datos que sus homólogos F2 y F2C.

Si se comparan estos resultados con un OPC de relación a/c equivalente se comprueba que el mortero OPC de relación 0,4 tiene un R_{cp} alrededor de 60 Ω de 30 a 90 días mientras que los morteros de tipo F1 no superan los 35 Ω . En cuanto a los morteros de OPC 0,6 tienen valores de R_{cp} inferiores a 40 Ω hasta día 90 de curado, en contraste con los morteros de tipo F2 que no superan los 15 Ω en el mismo periodo analizado.

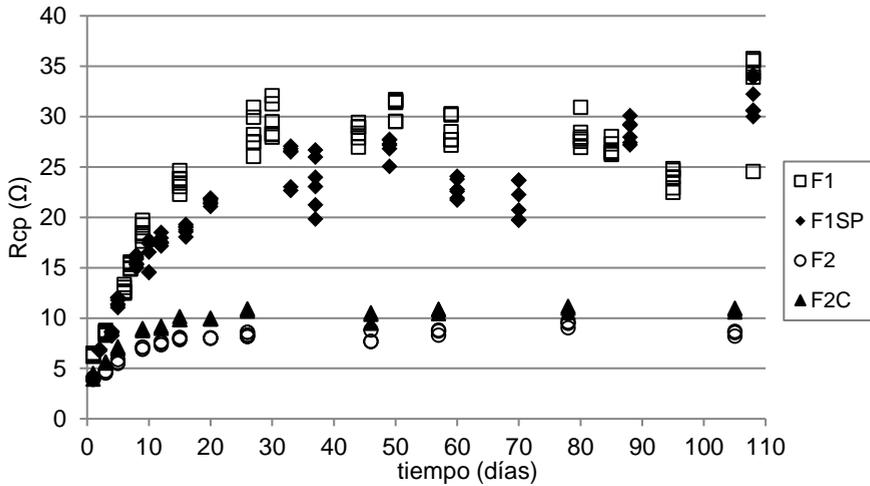


Figura 5.41 Rcp de los morteros FCC en función del tiempo de curado

5.1.2.3. Análisis Diferencial de la Impedancia (DIA)

A continuación, se estudian las constantes de tiempo $T(f)$ del método DIA, las cuales caracterizarán los morteros de FCC, calculadas según las ecuaciones descritas en el capítulo 4 de *Materiales y metodología* de esta Tesis.

A modo de ejemplo la Figura 5.42 representa el logaritmo de la constante de tiempo $T(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia del mortero F1. Se observa una relación lineal para todos los días de ensayo.

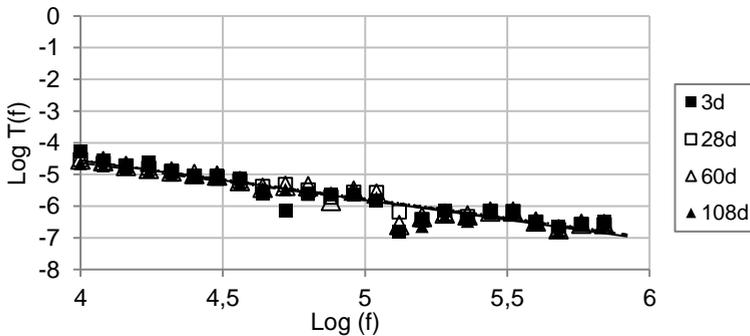


Figura 5.42 log $T(f)$ frente al log (f) del mortero F1 entre los días 3 y 108

En la Tabla 5.10 Figuran los parámetros de los ajustes lineales entre $\log T(f)$ y $\log(f)$ para todos los morteros, desde día 1 a día 108. Los coeficientes de determinación

R^2 obtenidos se encuentran entre 0,85 y 0,99, que indica un buen ajuste al modelo lineal.

Tabla 5.10. Ecuaciones por día y mortero de FCC.

Día	F1		F1SP	
	Ecuación	R^2	Ecuación	R^2
3	$y = -1,24x + 0,42$	0,85	$y = -1,18x + 0,23$	0,93
28	$y = -1,21x + 0,29$	0,95	$y = -1,16x + 0,05$	0,92
64	$y = -1,22x + 0,34$	0,92	$y = -1,22x + 0,27$	0,83
108	$y = -1,18x + 0,08$	0,93	$y = -1,15x - 0,89$	0,89
Día	F2		F2C	
	Ecuación	R^2	Ecuación	R^2
1	$y = -1,61x + 2,38$	0,96	$y = -1,02x - 0,43$	0,99
28	$y = -1,13x - 0,11$	0,95	$y = -1,03x - 0,41$	0,99
64	$y = -1,47x + 1,81$	0,93	$y = -1,04x - 0,34$	0,99
108	$y = -1,12x - 0,13$	0,87	$y = -1,02x - 0,45$	0,99

Estas rectas significan que los morteros de FCC tienen relajaciones en la impedancia de tipo R/CPE. Los morteros F1 y F1SP tienen pendientes alrededor de -1,2, F2 entre -1,1 y -1,6 y F2C, con valores muy diferentes al resto, un valor constante de -1,0. Estos datos indican que las relajaciones de F1, F1SP y F2 son similares a las de OPC. El modelo F2C tiene un comportamiento diferente.

Como se ha podido observar a lo largo de la representación de los distintos parámetros eléctricos, el mortero realizado con silicato, obtenido a partir de la ceniza de cáscara de arroz muestra comportamientos distintos a sus morteros homólogos. Este comportamiento se podría deber por un lado a la presencia de partículas de CCA sin reaccionar y por otra parte, a la formación de geles ligeramente distintos en su composición a los obtenidos cuando se utilizan silicato comercial.

5.1.2.4. Análisis del circuito eléctrico equivalente (CEE)

A continuación, se da paso a evaluar el circuito eléctrico equivalente, y determinar los parámetros eléctricos correspondientes, con el fin de identificar las relajaciones características de este tipo de morteros.

Previamente se han representado en la Figura 5.43 los diagramas de Nyquist (Z-plot) de la impedancia corregida.

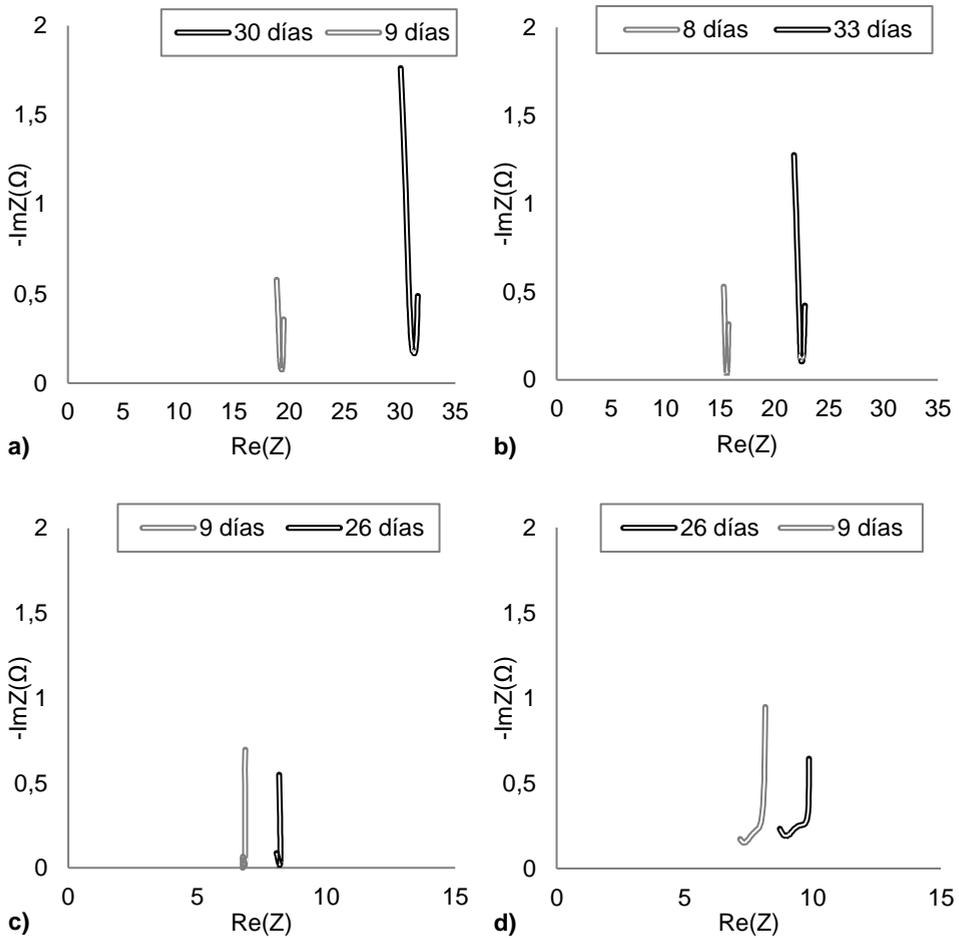


Figura 5.43. Z-plot [(Re(Z) frente -Im(Z)] de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

Se puede observar cómo varían con los días de curado, y cómo evolucionan tanto la parte Re como la parte Im.

En primer lugar, las curvas muestran cómo el primer día de medida los materiales prácticamente son resistivos y van evolucionando hasta que el día 9 ya desarrollan

la rama de alta frecuencia (a la izquierda de cada conjunto de datos). Del mismo modo que sucedía en los morteros de OPC, la rama de la derecha representa una relajación con el máximo en $-\text{Im}(Z)$, en la baja frecuencia, que corresponde con la interfase del electrodo y la solución de medida.

Los morteros F1 y F1SP presentan valores de la parte Real mucho más elevados que los F2 y F2C, dado que los primeros se mueven en un rango entre 5-30 Ω y los últimos entre 5-10 Ω ; lo mismo ocurre en la parte imaginaria.

Para todos ellos la rama de la izquierda es ascendente con la frecuencia y pueden observarse distintas pendientes sobre todo en el mortero F2C si se compara con su homólogo F2, a día 26.

Dado que en este caso la identificación de las relajaciones se presenta más difícil que en los morteros de OPC donde se identificaban con más claridad las relajaciones, se parte del mismo circuito CEE donde se consideran tres relajaciones, una asociada a la impedancia de la interfase electrodo-solución (Z_i) y dos relajaciones asociadas a la impedancia del propio material (Z_m).

En la Figura 5.44, se muestra la parte imaginaria frente al logaritmo de la frecuencia para el mortero F1 en los días 1, 9 y 30. En la baja frecuencia se observa una curva análoga para los tres días, indicando el mismo efecto electrodo en todos ellos. La evolución del material se observa claramente a partir de la frecuencia 10 KHz.

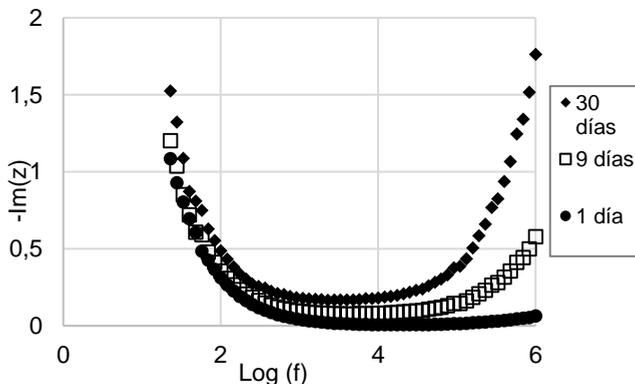


Figura 5.44. Curvas de Bode de $-\text{Im}(Z)$ frente a Logaritmo (f) del mortero F1.

Para la búsqueda del CEE, y de las relajaciones de cada material, se ha partido de los 9 parámetros eléctricos que caracterizarán el circuito, tal y como se procedió en los morteros de OPC, siguiendo el mismo procedimiento. Se parte de un CPE1 con

α_1 de 0,5 que representa una impedancia la cual se asocia a los procesos difusivos y después se libera.

5.1.2.4.1. Relajaciones en la impedancia

En la Figura 5.45 (a), (b), (c) y (d) se representan las constantes de tiempo T_1 y T_2 con la edad de los morteros de FCC. Como se puede observar, todos los morteros presentan dos constantes de relajación claramente identificables.

Como se observa en la Figura 5.45, los morteros se comportan de un modo similar, todos ellos muestran claramente dos constantes de tiempo diferenciables.

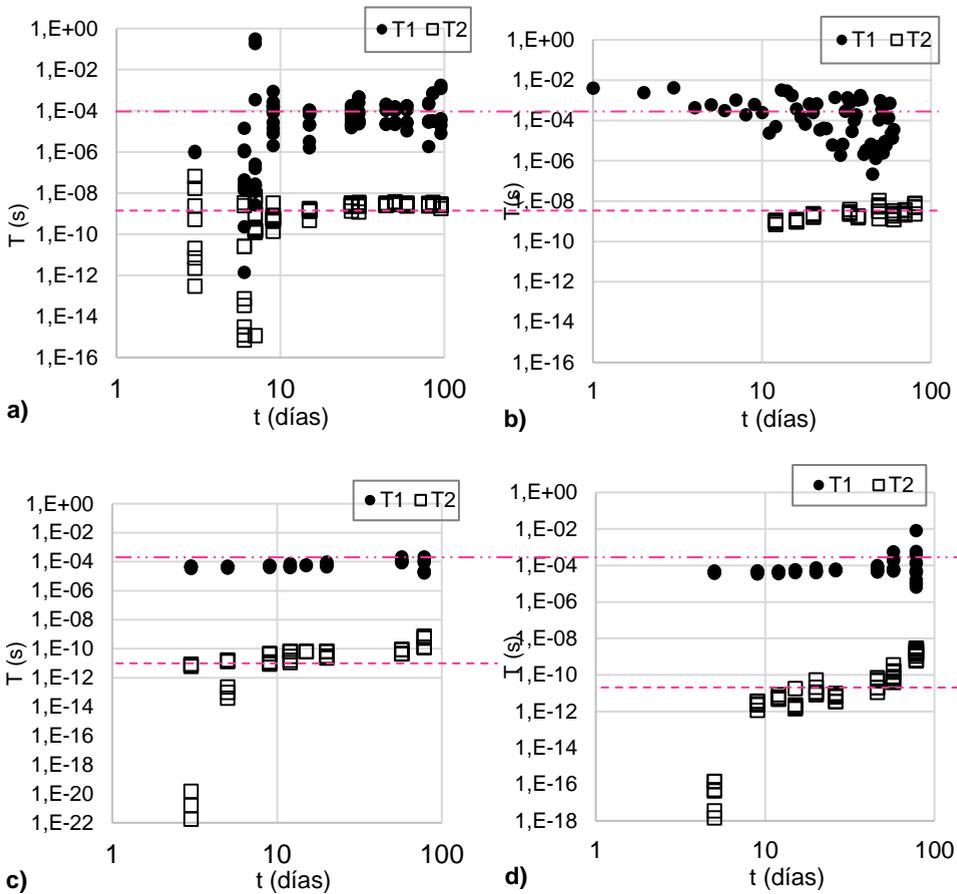


Figura 5.45. T_1 y T_2 frente al tiempo en escala logarítmica de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

Se aprecia cómo el parámetro T_1 tiende a valores de 10^{-4} s y el parámetro T_2 valores de 10^{-9} s en los morteros F1 y F1SP, y de 10^{-10} - 10^{-11} s en los morteros F2 y F2C respectivamente. Las constantes de tiempo características de los morteros OPC fueron 10^{-5} y 10^{-8} s.

El exponente α_1 de la relajación T_1 presenta valores entre (0,5-1) para los morteros F1 y F1SP, como ocurría en los morteros OPC, y en el intervalo (0,2-0,5) para los morteros del tipo F2.

Con respecto al parámetro α_2 de la relajación T_2 , se ha obtenido valores en el intervalo de 0,7 a 0,8 para los morteros F1 y F1SP, similares a OPC (0,80), y un intervalo (0,6-0,7) para los morteros F2 y F2C.

La relajación T_2 se atribuye, por analogía con los morteros OPC, a la porosidad de gel de los morteros FCC. Mientras que la relajación T_1 se asocia a la interfase entre la porosidad capilar y la de gel.

5.1.2.4.2. Resistencias eléctricas del CEE

A continuación, se representan los valores de R_1 y R_2 de los morteros FCC, en la Figura 5.46.

Como se puede observar, los valores alcanzados por el parámetro R_1 son inferiores a los del parámetro R_2 en todos los morteros FCC.

Asimismo, se observa como R_2 de los morteros F1 y F1SP evoluciona desde el primer día de medida hasta aproximadamente el día 30, a partir del cual se aprecia una sutil influencia dado que disminuye ligeramente situándose alrededor de 25Ω el mortero F1 y $23,5\Omega$ el mortero F1SP. La diferencia entre ellos es el uso de aditivo superplastificante en el segundo, por lo que se aprecia influencia en la resistividad de la microestructura gel, formada por los productos de geopolimerización de los geles tipo NASH. En ambos, el valor de R_1 se mueve en un rango comprendido entre (0,15-0,7) Ω .

Los morteros tipo F2 también muestran una tendencia similar tanto en R_1 como en R_2 .

Siendo los valores de R_1 inferiores a 2Ω y R_2 alrededor de 8Ω . Los valores de R_2 que alcanza estos morteros son hasta tres veces inferiores a los morteros tipo F1.

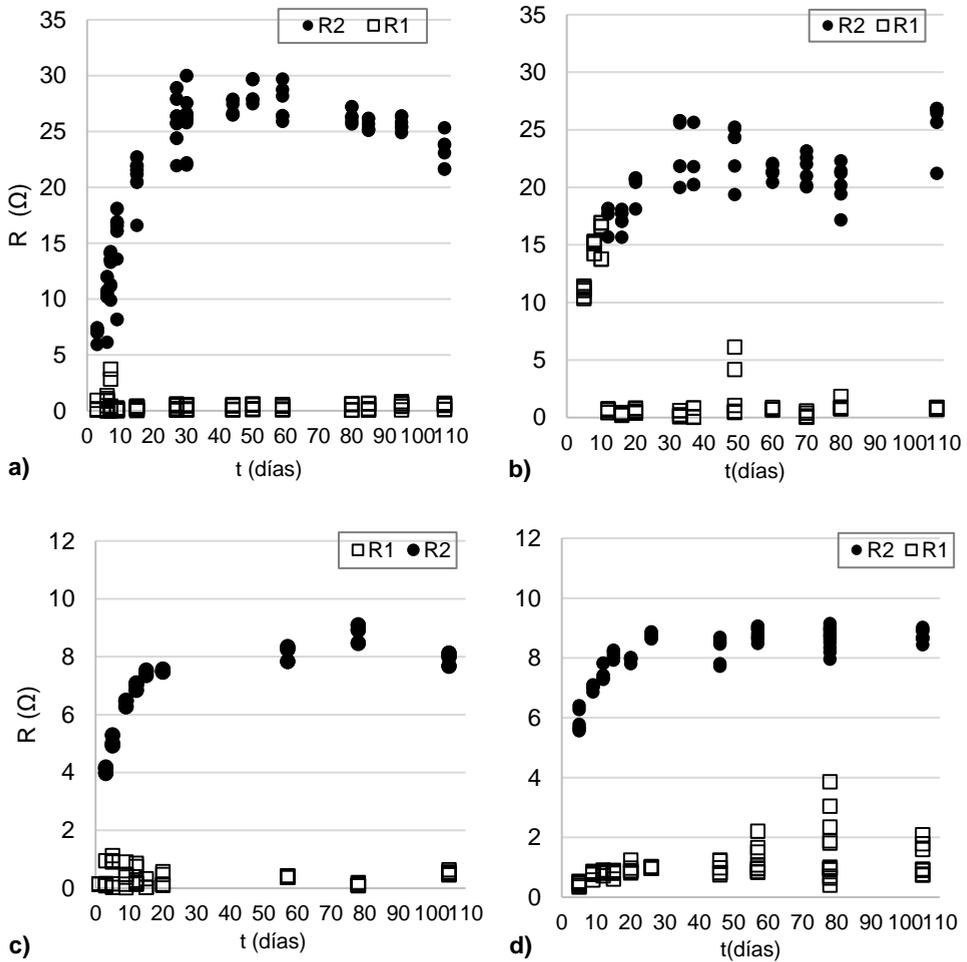


Figura 5.46. R_1 y R_2 en función del tiempo de los morteros (a) F1, (b) F1SP (c) F2 y (d) F2C.

Si comparamos las resistencias R_2 obtenidas en morteros tipo F1 son aproximadamente la mitad que las de OPC de relación a/c 0,4. En cuanto a los morteros tipo F2 son cuatro veces menores que las de OPC de relación a/c 0,6.

En general, los sistemas con un contenido pobre en calcio, como los que contienen FCC, presentan una microestructura formada por geles tipo NASH que tienen mayor porosidad que los geles formados por sistemas ricos en calcio [23] [25-26]. Además, los morteros de tipo F2 se fabricaron con una relación a/c de 0,6 lo que influye en el aumento de la porosidad de las matrices, tal y como sucede en morteros

convencionales de OPC, a mayor cantidad de agua de amasado, los sistemas son más porosos [23].

Asimismo, en la bibliografía consultada se hace referencia a los tipos de productos de hidratación que se forman con un mismo precursor y distintos ratios sílice/sodio y la cantidad de agua en el amasado. En resumen, se expone que, con ratios sílice/sodio entre 3,3 y 4,5 a mayor cantidad de agua de amasado más cantidad de gel geopolimérico se forma. Sin embargo, en sistemas con ratios inferiores a 3,3 un exceso de cantidad de agua de amasado reduce la concentración de álcalis y por lo tanto la estimulación a activar el sistema [27-28].

Sin embargo, su homólogo F2C, cuya dosificación es exactamente la misma y la relación a/con también es de 0,6 lo cual se explica por el empleo de un silicato alternativo al comercial. Con el silicato sintetizado de ceniza de cáscara de arroz en el proceso de gelificación, una gran cantidad de agua se puede retener en la microestructura del gel, y esta agua no se puede liberar totalmente. Además, hay un porcentaje remanente de sílice que no se llega a disolver por lo tanto no se combina. Además, la bibliografía muestra cómo en este tipo de silicato contiene un porcentaje de carbón no disuelto tras el ataque del hidróxido de sodio [29], factores todos ellos que pueden influir y hacer que se disponga de menos agua efectiva para el proceso de geopolimerización del FCC.

5.1.2.5. Ciclos de secado-saturado de los FCC

A continuación, tal y como se procedió en el apartado de mortero de OPC, se exponen los resultados de un estudio realizado con las probetas fabricadas con FCC, sometidas a varios ciclos de secado y saturado medidos posteriormente su impedancia eléctrica. De este modo se pretenden afianzar los resultados previos relativos a los parámetros eléctricos, en función de sus cambios con los ciclos.

El primer y segundo ciclo equivalen al secado de las muestras a temperatura ambiente hasta llegar a peso constante, para posteriormente saturarlas con agua desionizada durante 24 horas antes de tomar la medida de impedancia.

El resto de ciclos se realizan en estufa a 50°C hasta llegar a peso constante para posteriormente saturarse con agua desionizada durante 24 horas antes de tomar la medida de impedancia.

En la Tabla siguiente 5.11 se muestran los ciclos realizados.

Tabla 5.11 ciclos secado-saturado morteros FCC
Nº de ciclo Seco-saturado **Temperatura** **Hidratación**

1	Ambiente	Saturado en vacío
2	Ambiente	Saturado en vacío
3	Estufa 50°	Saturado en vacío
4	Estufa 50°	Saturado en vacío
5	Estufa 50°	Saturado en vacío
6	Estufa 50°	Saturado en vacío

La durabilidad de los conglomerantes activados alcalinamente es un campo menos explorado si se compara con la vasta información correspondiente a matrices de cemento Portland. La bibliografía consultada sugiere que la durabilidad de morteros fabricados con activación alcalina depende de diversos factores, dado que la microestructura que se forma está en función de la materia prima empleada, la naturaleza y concentración del activador y del tipo de curado del material entre otros. En general, los sistemas con alto contenido en calcio presentan una microestructura formada por geles tipo CASH que tienen menor porosidad que los geles formados por sistemas pobres en calcio, donde se forman productos tipo NASH, como en el caso del FCC [23] [27-30].

Estudios al respecto, han llegado a una conclusión muy general, para intentar conocer la durabilidad de estos materiales, sometiéndolos a métodos acelerados de envejecimiento que simulan procesos naturales. En resumen, la durabilidad de estos materiales es similar o mayor si se compara con sistemas de cemento Portland, incluso mostrando excelentes resultados frente ataques de ácidos y frente a la exposición frente a altas temperaturas [27-31].

Frente a la exposición a altas temperaturas, los geopolímeros presentan mejores prestaciones mecánicas dado que no es hasta 250°C cuando se produce la transformación del aluminosilicato amorfo pasando a un estado semicristalino y la incorporación de zeolitas cristalinas. Los tipos de zeolitas dependerán de las condiciones de curado, concentración y tipo del activador. Materiales con una cantidad moderada de zeolitas termoestables muestran una pequeña retracción después de la exposición a altas temperaturas, caracterizada por una leve deshidratación y una consecuente recrystalización, dando compuestos estables de aluminosilicato alcalino anhidro [32-37].

De este modo, se puede esperar que los cambios en la red capilar sean muy leves, y más visibles en la porosidad gel, debido a la posible deshidratación y recristalización de los compuestos.

En la Figura 5.47 se muestra el agua absorbida W_a (en % de volumen) por los morteros tras el saturado de cada ciclo.

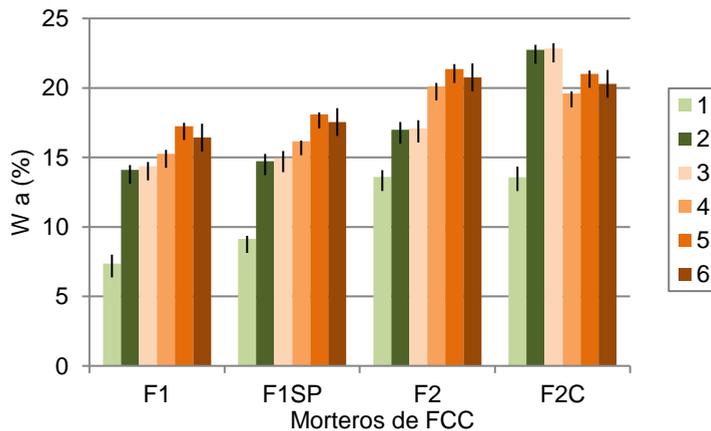


Figura 5.47. W_a en % de los morteros de FCC tras los ciclos de secado-saturado (1-6).

Como se puede observar, la variación del contenido de agua tras el primer ciclo a temperatura ambiente (1) es menor para los morteros F1 y F1SP, con un volumen de agua absorbida inferior al 10% y sin embargo los morteros F2 y F2C presentan un contenido de agua en torno al 14% del volumen. Esto indica que estos morteros F2 y F2C tienen mayor volumen capilar de grandes poros los cuales se secan a temperatura ambiente.

El segundo ciclo y tercer ciclo (2) y (3) para todos los morteros presenta grandes diferencias respecto al primer ciclo, ya que todos ellos aumentan el porcentaje de agua absorbida, alrededor del 15% para los morteros F1 y F1SP, y de un 17% para el mortero F2 y aproximadamente un 23,5% para el mortero F2C que es el que mayor volumen capilar presenta.

Tras el resto de ciclos, los morteros F1, F1SP y F2 siguen aumentando progresivamente el volumen de agua absorbida, y sin embargo el mortero F2C disminuye ligeramente la cantidad de agua. Lo que sugiere que tras tres ciclos se necesita más temperatura para poder acceder a poros de menor tamaño para secar el agua libre o que hubo colapso en la estructura y aparece agua inaccesible.

A continuación, se muestran únicamente los parámetros eléctricos que han sufrido modificaciones tras los ciclos de secado-saturado. Principalmente se han observado cambios en la segunda relajación (asociado a la fase gel).

La Figura 5.48 (a), (b), (c) y (d) muestra la variación del parámetro α_2 de la relajación T_2 de todos los morteros en función de cada uno de los ciclos, y se ha mantenido el día previo a los ciclos como referencia (ciclo 0).

Los morteros F1 partían con valores de α_2 de 0,8 aproximadamente, los ciclos (1) y (2) lo aumentan ligeramente y es a partir del tercer ciclo (3) cuando disminuye considerablemente hasta valores en torno a 0,7 por el efecto de la temperatura. Un comportamiento similar se identifica en el mortero F1SP. Este comportamiento es igual al de morteros OPC.

Este comportamiento se puede atribuir a que, en primer lugar, los procesos de secado pueden haber evaporado el agua libre de la red capilar incrementando las zeolitas anhidro de la porosidad gel, y posteriormente, al igual que sucede en morteros de OPC, el agua libre que albergan estos poros se evapora y se va drenando de los poros capilares. El agua contenida en los poros más pequeños se transporta al exterior para evaporarse, dañando los poros más pequeños hasta que se produce una diferencia de presión tal que el poro pequeño aspira el líquido del poro capilar, y colapsa.

Sin embargo, los morteros F2 y F2C no muestran ese comportamiento tras los ciclos, ya que el parámetro α_2 primero aumenta ligeramente con el ciclo (1), disminuye en el ciclo (2) y (3) y desde el ciclo (4) recupera los valores iniciales y sigue aumentando hasta ciclo (6).

Por lo que se puede entender que estas tendencias caracterizan las diferentes dosificaciones (F1 y F1SP) y (F2, F2C). Pudiéndose afirmar que el gel de los morteros tipo F2 reacciona de manera diferente en los ciclos de secado-saturación a los morteros tipo F1 y OPC.

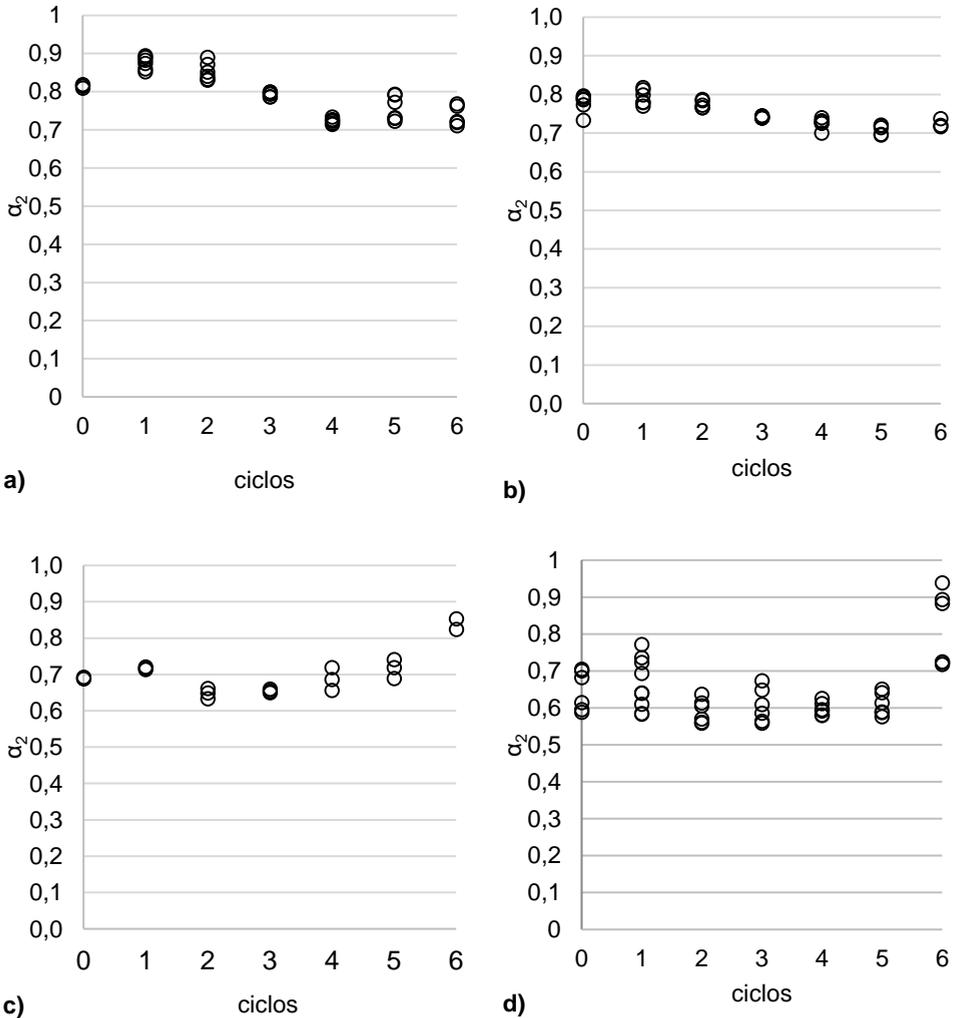


Figura 5.48. α_2 en función de los ciclos (S) de los morteros (a) F1, (b) F1SP (c) F2 y (d) F2C.

Respecto de la constante de tiempo T_2 , representada en la Figura 5.49 sucede algo similar al parámetro α_2 .

Los morteros F1 aumentan T_2 hasta el tercer ciclo y desciende hasta sus valores iniciales en el sexto ciclo. Sin embargo, F1SP tienen un ligero descenso de T_2 desde los primeros ciclos. Los morteros F2 y F2C prácticamente no varían su valor.

Para todos los ciclos T_2 es inferior en los morteros tipo F2 respecto los morteros tipo F1.

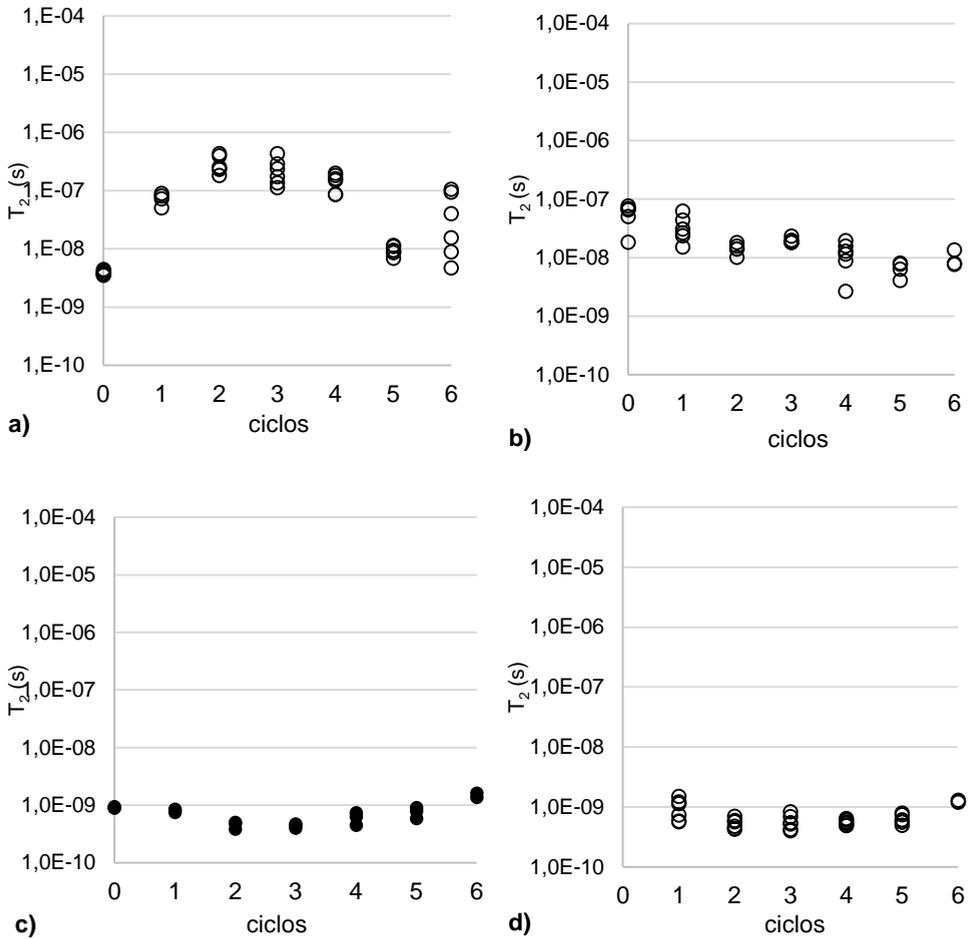


Figura 5.49. T_2 en función de los ciclos de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

Para concluir este estudio, se han representado los cambios que sufren las resistividades R_1 y R_2 (porosidades capilar y gel respectivamente) de los morteros en función de los ciclos, tal y como se muestra en la Figura 5.50.

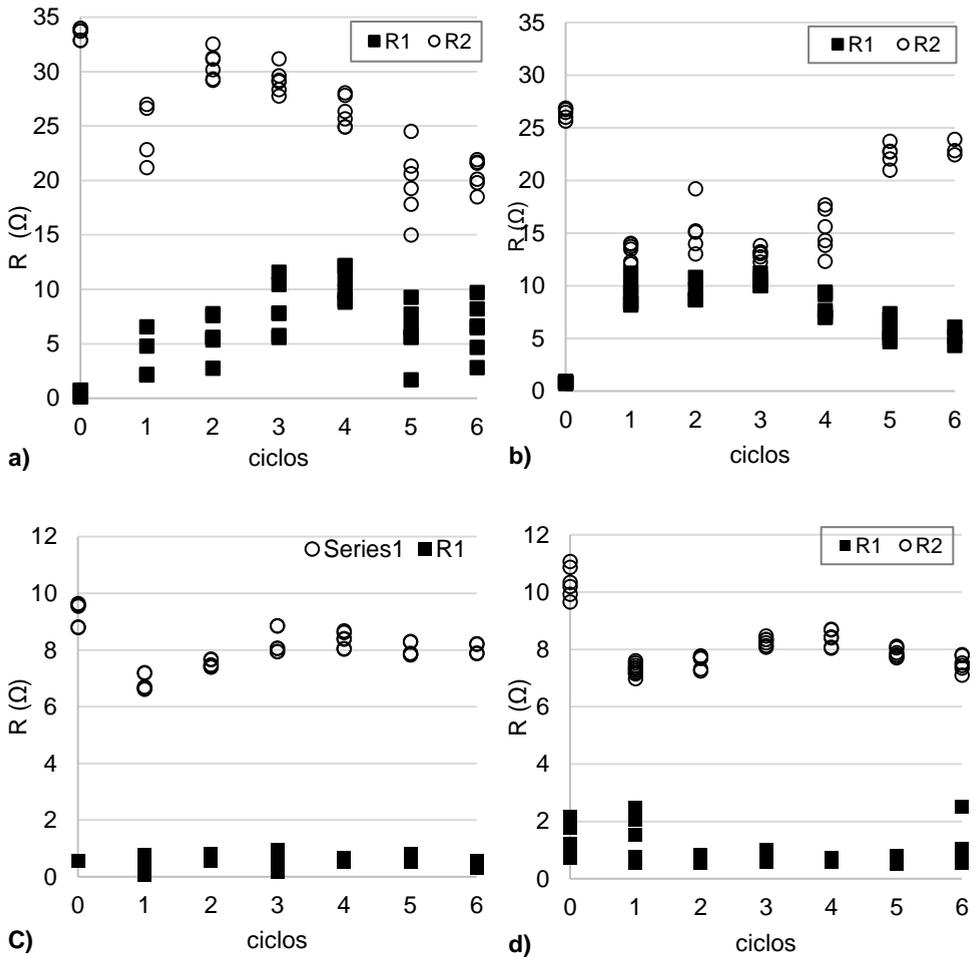


Figura 5.50. R_1 y R_2 en función de los ciclos de los morteros (a) F1, (b) F1SP (c) F2 y (d) F2C.

Como se puede observar se distinguen varios comportamientos. Por un lado, el mortero F1, cuya R_1 prácticamente se mantiene constante y con mucha dispersión. El parámetro R_2 sin embargo disminuye con los ciclos, probablemente debido a que el secado tras los ciclos afecte a la densidad del gel poroso. En el mortero F1SP sí que se aprecia un aumento del parámetro R_1 respecto del día 1 y alcanza valores similares a los de R_1 de su mortero homólogo F1. El parámetro R_2 también disminuye hasta el tercer ciclo, a partir del cual vuelve a aumentar. Probablemente debido a que los productos tipo zeolitas y sodio depositado en los poros no se combinan completamente a lo largo de los ciclos.

Respecto a los morteros de tipo F2, la resistividad R_1 se mantiene en los valores iniciales. R_2 muestra un descenso de su valor con el primer ciclo, pero en los siguientes ciclos de secado-saturado aumenta ligeramente, hasta un valor constante y sin recuperar su valor inicial. Por lo que se puede entender que el primer ciclo a temperatura ambiente produce un ligero cambio microestructural, pero se mantiene prácticamente igual sin afectarles los ciclos posteriores

5.1.2.6. Análisis de las propiedades mecánicas

En este apartado se presentan los resultados obtenidos relativos a la resistencia mecánicas tanto a compresión como a flexotracción de los morteros de FCC a las edades de 2, 3, 7, 14, 28, 90, 180, 365 días de curado.

La resistencia mecánica de los materiales activados alcalinamente depende de un amplio número de factores como el tipo de gel que se forma, la relación gel/partículas Al-Si sin disolver, la distribución y dureza de estas partículas, el tamaño de partícula, la naturaleza amorfa del geopolímero y grado de cristalinidad, así como la interfase entre el gel y las partículas Al-Si no disueltas; además del tipo de curado empleado [23] [32].

La Figura 5.51 muestra la resistencia a flexotracción de todos los morteros fabricados con FCC. Como se puede observar los morteros tipo F1 tienen valores superiores de resistencia a flexión si se comparan con los morteros tipo F2; este comportamiento era previsible ya que la relación agua/conglomerante influye en las resistencias mecánicas, a menor valor de dicha relación mayores son las resistencias a flexotracción. Aunque todos ellos en general evolucionan positivamente con el tiempo de curado.

El mortero F1 entre los días 2 y 14 de curado presenta un buen desarrollo de la resistencia a flexión y prácticamente se mantiene constante desde el día 14 en adelante. Su homólogo F1SP tiene valores superiores en ese primer periodo de tiempo, pero disminuye ligeramente a partir del día 14 y se mantiene constante a partir del día 28 de curado.

Los morteros tipo F2 presentan diferencias los días 2 y 3 de curado, donde el F2C prácticamente no llega a 1 y 2 MPa respectivamente, y la resistencia a flexión de F2 es superior, aproximadamente el doble de estos valores. Sin embargo, a partir del día 7 de curado las resistencias son similares y la tendencia de los valores no presenta cambios significativos.

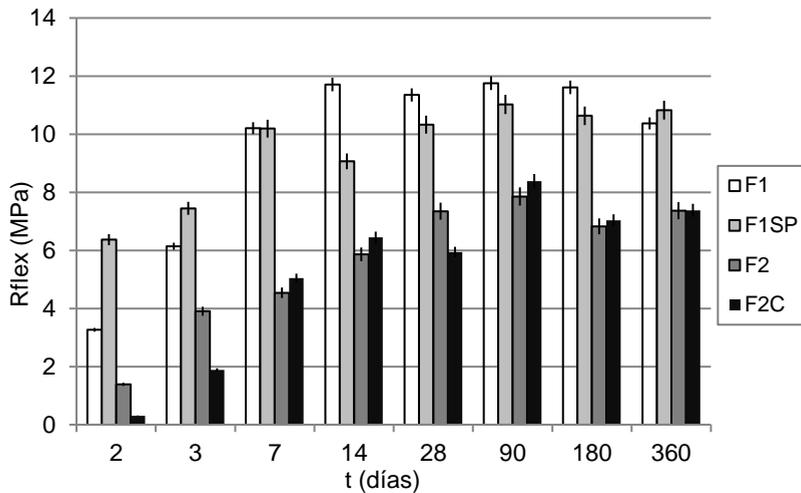


Figura 5.51 Resistencia mecánica a flexotracción de los morteros de FCC

Los valores de resistencia a compresión obtenidos de todos los morteros se muestran en la Figura 5.52 donde se pueden observar las diferencias entre los valores que adquieren los morteros tipo F1, hasta 5 veces superiores que los obtenidos por los morteros tipo F2 los primeros días de ensayo. Asimismo, los morteros tipo F1 crecen en resistencia hasta el día 14 de curado a partir del cual se mantienen prácticamente constantes con resistencias en torno a los 80 MPa. Frente a los valores de los morteros tipo F2 que aún aumentan ligeramente hasta la edad de 90 días a partir del cual se mantienen constantes, con valores próximos a los 55-60 MPa.

Además, hay que destacar que el mortero F1 siempre está por encima de su homólogo F1SP el cual tiene aditivo en su composición. Y el mortero F2 también se sitúa por encima respecto de F2C fabricado con silicato alternativo al comercial. Pero todos ellos, independientemente, tienen valores de resistencia tan altos como los que tienen los morteros de cemento Portland.

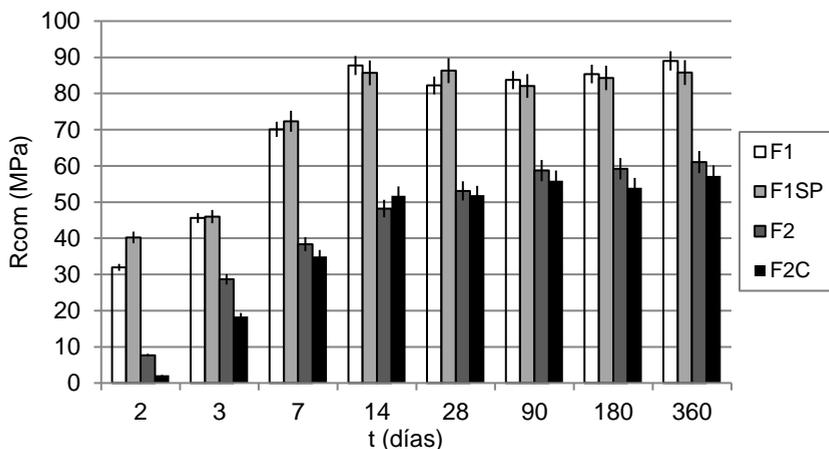


Figura 5.52 Resistencia mecánica a compresión de los morteros de FCC

Así mismo, se observa que estos morteros, fabricados con el mismo ratio molar ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de 1,7 pero distinta relación agua/con, se ven afectados en su resistencia a mayor cantidad de agua en la amasada, dado que los morteros tipo F2 tienen una relación a/con de 0,6 frente a la relación de 0,4 de los morteros tipo F1.

También es necesario destacar el hecho de que los morteros realizados con un activador alcalino alternativo al uso del silicato comercial presenta valores de resistencia muy similares a este último.

5.1.2.7. Modelos de hidratación

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior dedicado al análisis de los morteros de cemento Portland, la importancia de la evolución de la hidratación del cemento en función del tiempo y su relación con la resistencia mecánica así como con la durabilidad, son fundamentales en el desarrollo de los materiales, y por ello se ha aplicado el modelo de hidratación de Knudsen modificado, con los datos obtenidos de resistencia mecánica a compresión (R_{com}), resistividad eléctrica (R_{cp}) y de resistividad eléctrica en corriente continua (ρ_{dc}) de los morteros de FCC.

Se quiere comprobar si los materiales alternativos al cemento Portland siguen funciones similares en la evolución de sus resistencias mecánicas y sus parámetros eléctricos, de manera que se pueda establecer comparaciones en función del tipo de conglomerante utilizado.

• R_{com}

La Figura 5.53 (a), (b), (c) y (d) muestra el modelo de hidratación propuesto aplicado a R_{com} para los morteros F1; F1SP; F2 y F2C.

Se observa en todas ellas que la R_{com} evoluciona de forma lineal con la variable temporal del modelo para todos los morteros FCC.

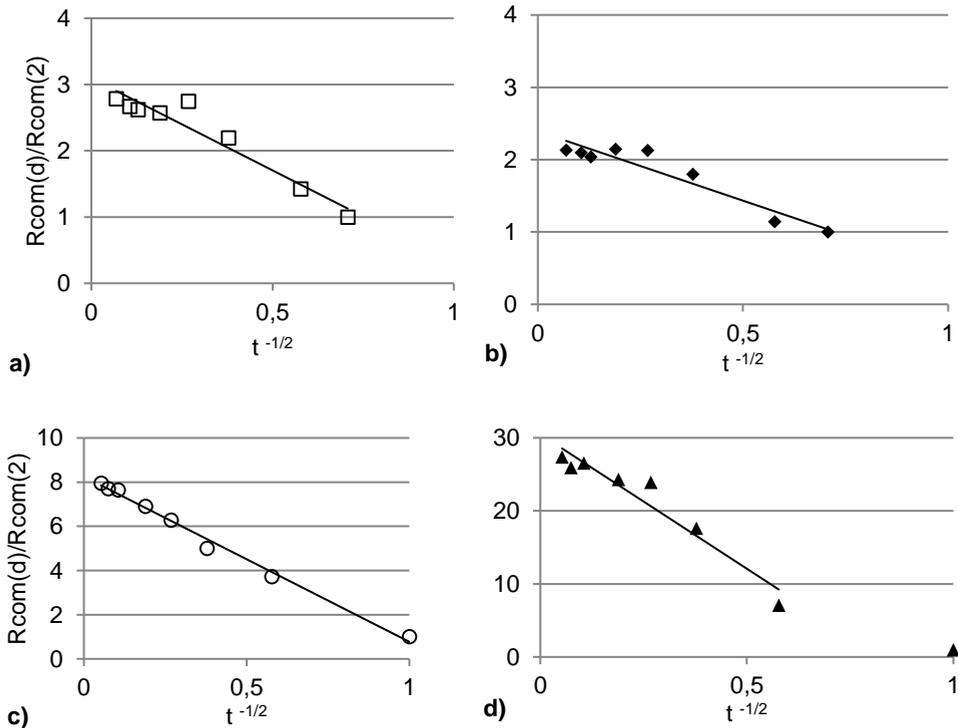


Figura 5.53. Modelo de hidratación de R_{com} para los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

En la Tabla 5.12 se presentan los parámetros de los ajustes. El coeficiente de determinación R^2 con valores superiores a 0,9 muestra la bondad del ajuste. Las pendientes de las rectas indican la velocidad de geopolimerización de los morteros estudiados, siendo el mortero F2C el que tiene mayor velocidad de reacción, con un valor de $m_{F2C}=-36,81$ frente a la pendiente del mortero tipo F2 de $m_{F2}=-7,75$, tal y como se ha mostrado anteriormente en la Figura 5.53 del parámetro R_{com} . El mortero F1SP es el de menor velocidad con una pendiente $m_{F1SP}=-1,97$, muy similar a la de su homólogo F1, con una pendiente $m_{F1}=-2,78$. Por tanto, parece que la influencia

del uso de un aditivo superplastificante en estos morteros disminuye ligeramente su velocidad de geopolimerización y el desarrollo de la resistencia mecánica.

Parece ocurrir que existen una mayor pendiente en los morteros con una relación a/conglomerante mayor, por lo que la velocidad de la reacción de geopolimerización, parece aumentar.

Tabla 5.12. Modelo de hidratación del parámetro Rcom normalizado para morteros FCC.
 $y=R_{com}(d)/R_{com}(1)$, $x=t^{1/2}$, t en días

Mortero	Ecuación	R ²
F1	$y = -2,77x + 3,09$	0,92
F1SP	$y = -1,96x + 2,39$	0,90
F2	$y = -7,47x + 8,24$	0,99
F2C	$y = -36,80x + 30,48$	0,94

- **R_{cp}**

A continuación, se ha representado en la Figura 5.54 el modelo de hidratación para evaluar la resistividad eléctrica R_{cp} en los morteros FCC.

Lo primero que destaca de estas gráficas es que entre el primer día de medida y el segundo hay una variación menor en comparación con el resto de días. El modelo de hidratación se aplica a partir del segundo día de medida.

Esto indica que en todos ellos se produce un retardo inicial en el desarrollo de la resistividad eléctrica durante los dos primeros días de medida, lo que nos indica que es probable que, en las primera horas de curado, este tipo de morteros no tengan configurada aún una red porosa con entidad.

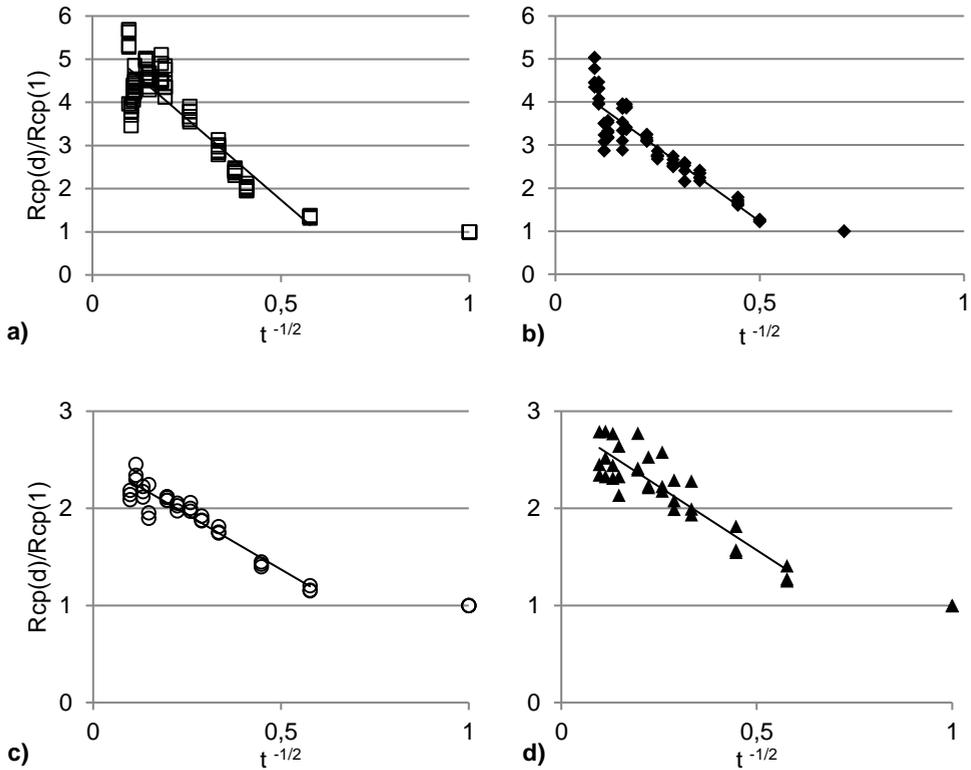


Figura 5.54. Modelo de hidratación para R_{cp} de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

En la Tabla 5.13 se se presentan los parámetros de los ajustes lineales de los datos de R_{cp} al modelo de hidratación. El coeficiente de determinación R^2 con valores superiores a 0,8 muestra la bondad del ajuste.

Las pendientes de las rectas en este caso sí que identifican el tipo de mortero que se analiza, dado que los de tipo F1 tienen pendientes mayores a las que presentan los morteros tipo F2.

Tabla 5.13. Modelo de hidratación del parámetro R_{cp} normalizado para morteros FCC.
 $y=R_{cp}(d)/R_{cp}(\min)$, $x=t^{-1/2}$, t en días

Mortero	Ecuación	R ²
F1	$y = -7,53x + 5,50$	0,83
F1SP	$y = -6,83x + 4,64$	0,84
F2	$y = -2,25x + 2,50$	0,91
F2C	$y = -2,61x + 2,84$	0,80

Como se puede observar las pendientes de los morteros F1 y F1SP son -7,53 y -6,84 respectivamente, frente a las de los morteros F2 y F2C que son casi tres veces menores, con valores de -2.26 y -2,61 respectivamente.

Las pendientes de R_{com} comparadas con las obtenidas para R_{cp} son muy diferentes en FCC, pues para R_{com} las pendientes aumentan desde los morteros tipo F1 a los morteros tipo F2, mientras que, por el contrario, en el caso de R_{cp} las pendientes descienden desde el tipo F1 al tipo F2. Hay que recordar que en el caso de los morteros OPC las pendientes eran similares al utilizar R_{com} y R_{cp} .

- ρ_{dc}

En la Figura 5.55 se representa el modelo de hidratación para ρ_{dc} , sin normalizar con respecto al valor mínimo. Se observan diferencias entre morteros de tipo F1 y F2, tanto en las pendientes como en los valores máximos alcanzados.

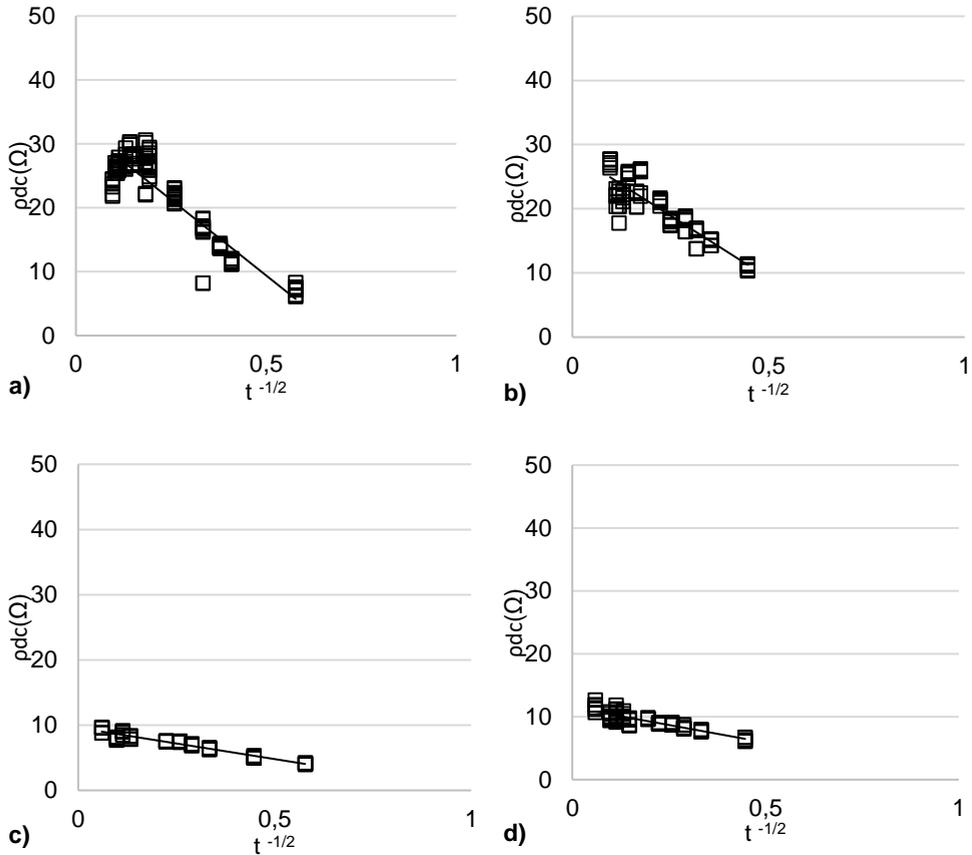


Figura 5.55. ρ_{dc} en funció de la variable temporal per als morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

En la Tabla 5.14 se han presentado las ecuaciones del ajuste de los datos ρ_{dc} al modelo de hidratación para cada uno de los morteros ensayados de FCC.

En la Tabla, se pueden ver en detalle las pendientes de las rectas de estas funciones, las cuales indican la velocidad de aumento de ρ_{dc} según la dosificación empleada. Además, el valor del término independiente de cada ecuación indica el valor máximo de ρ_{dc} que puede alcanzar de cada uno de ellos.

Tabla 5.14. Modelo de hidratación del parámetro ρ_{dc} para morteros FCC. $y=\rho_{dc}(t)$, $x=t^{-1/2}$, t en días

Mortero	Ecuación	R ²
F1	$y = -47,42x + 33,11$	0,86
F1SP	$y = -39,92x + 28,66$	0,85
F2	$y = -9,58x + 6,58$	0,94
F2C	$y = -11,20x + 11,49$	0,80

Al igual que sucedía con la resistividad R_{cp} , las pendientes de los morteros tipo F1 son superiores a las pendientes de los morteros tipo F2, así como los valores máximos alcanzados para la ρ_{dc} .

5.1.2.8. Análisis de la microestructura

A continuación, se presenta el estudio mediante termogravimetría de los morteros de FCC. Este análisis se ha utilizado para analizar el avance del proceso de geopolimerización de los morteros activados alcalinamente y puede ser útil para observar si varían y/o aumentan los productos de reacción de geopolimerización con la edad de curado. Las condiciones de ensayo son las mismas que las elegidas para los morteros de cemento Portland expuestas en el apartado 1.1.8 del presente capítulo. En la Figura 5.56 se muestran las curvas DTG de los cuatro morteros estudiados de FCC: F1; F1SP; F2 y F2C para 28 días de curado. En el termograma se aprecia un pico entre 100 y 200°C, asociado a la pérdida de masa que la curva TG, que se atribuye a los compuestos de reacción tipo gel N-A-S-H. [25-28] [30-31].

Es posible observar en estas curvas DTG, la presencia de un hombro entre 100-130°C, que se solapa con un pico de mayor intensidad centrado en el intervalo 160-180°C.

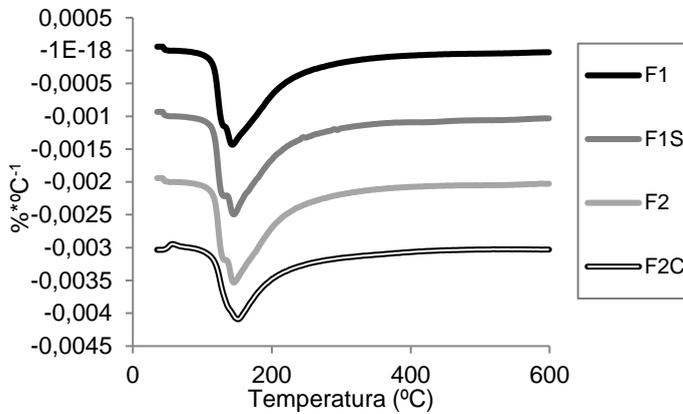


Figura 5.56. Curvas DTG correspondientes a los morteros de FCC a día 28 de curado.

En la Tabla 5.15 se recogen las pérdidas totales de masa en el intervalo de temperaturas entre 35-600°C, calculados a partir de las curvas TG. Podemos observar, que la pérdida de masa de los morteros tipo F1, F1SP y F2 se sitúa entre un 14 y 15% total de masa, siendo el mortero tipo F2C el que menos porcentaje de pérdida presenta con un 11% de pérdida total.

A continuación, en la Figura 5.57 se muestran las curvas DTG correspondientes a los morteros de FCC 210 días de curado. En este caso, no parece detectarse el hombro anteriormente observado en las curvas DTG de las muestras a 28 días, sino que se observa un único pico centrado en el intervalo 160-180°C.

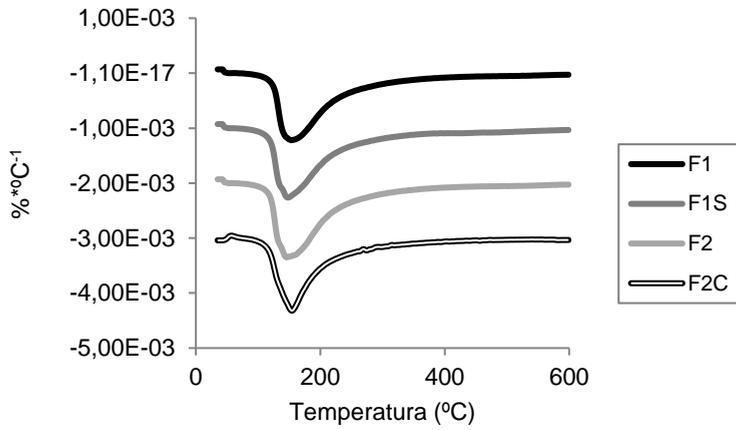


Figura 5.57. Curvas DTG correspondientes a los morteros de FCC a día 210 de curado.

En la siguiente Tabla 5.15 se detallan las pérdidas de masa totales de estos morteros

Como se puede observar, las pérdidas de masa son similares a las encontradas a 28 días para todos los morteros.

Tabla 5.15 Pérdida total de masa en % de los morteros FCC

Mortero	28 días	210 días
F1	14,72	13,75
F1SP	15,13	14,24
F2	15,26	15,03
F2C	11,00	12,26

5.1.2.9. Estudio de la Microscopía Electrónica (SEM)

A continuación, en este apartado se han estudiado los productos de hidratación y morfología de los morteros ensayados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido a 28 días.

En las cuatro micrografías de la Figura 5.58 se aprecian que todas ellas son muy similares, lo que indica que el grado de avance de la reacción y formación de productos geopoliméricos es parecido para todas las dosificaciones empleadas. Este comportamiento refuerza los resultados obtenidos en los apartados anteriores de termogravimetría. Se trata de formaciones de naturaleza amorfa, dado que el gel N-A-S-H no presenta forma cristalina, siendo como ya se ha comentado anteriormente el principal producto de reacción. Se aprecian igualmente en las micrografías partículas de FCC rodeadas de productos de reacción, junto a otras sin reaccionar con la superficie totalmente lisa.

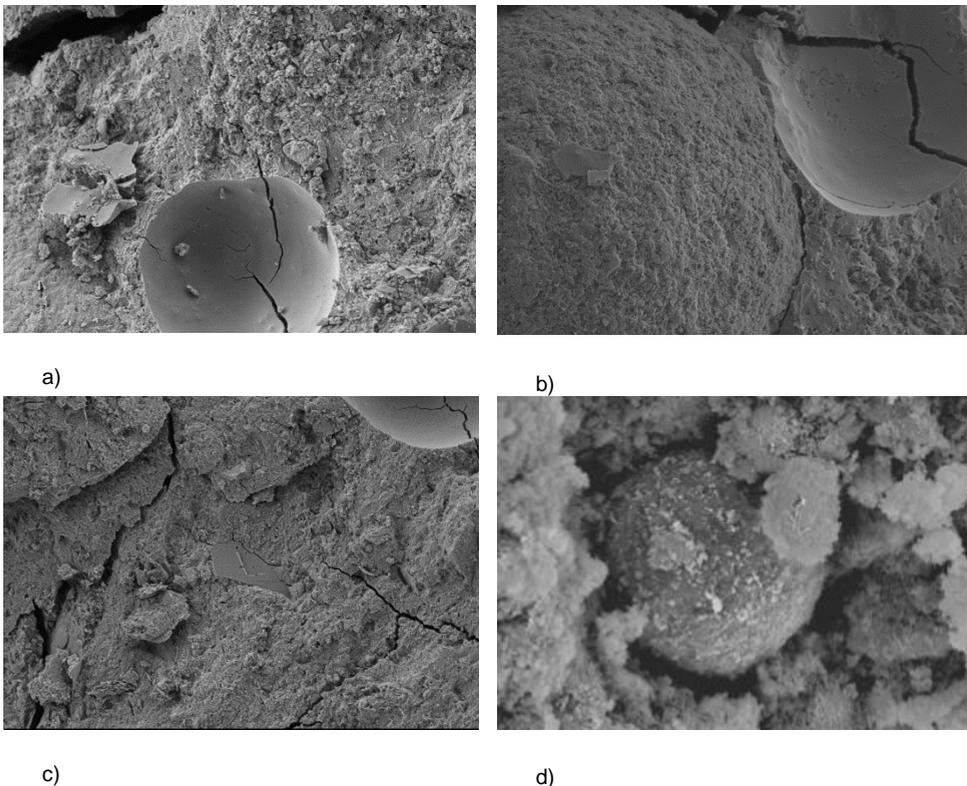


Figura 5.58. SEM a 2000 aumentos a 28 días de curado de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

5.1.2.10. Estudio de la Porosimetría de Mercurio

Dadas las diferencias encontradas en la búsqueda de las relajaciones de los morteros de FCC, se decidió hacer un estudio de porosidad.

Se ha procesado la información suministrada y se han graficado en la Figura 5.59 las curvas de volumen acumulado por intrusión de mercurio frente al tamaño de poro. Así, al representar la distribución del tamaño de poros frente al volumen diferencial de intrusión $-dV/d(\log r)$ se puede determinar el radio crítico, siendo éste el pico de cada curva, como se muestra en la Figura 5.60.

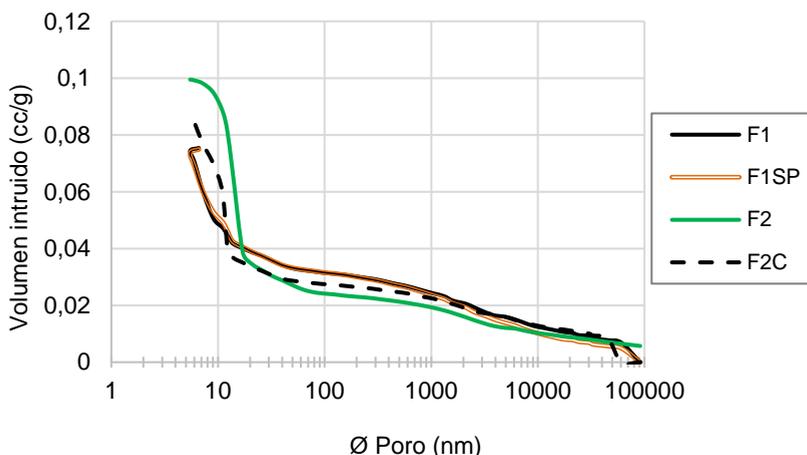


Figura 5.59. Curvas acumuladas de mercurio frente al tamaño de poro

Como se puede observar, el volumen diferencial de intrusión de Hg crítico varía en función de las dosificaciones de los morteros, en concreto de la relación a/con de las muestras. Este valor es el volumen de mercurio introducido a partir de la obtención del radio crítico, siendo menores para las relaciones 0,4 (F1 y F1SP) y mayores para las relaciones 0,6 (F2 y F2C).

El que mayor volumen de mercurio crítico introducido se detecta en el mortero F2 seguido del F2C, ambos de relaciones 0,6 a/con, por lo que parece que el contenido de agua es fundamental y crítico en la porosidad de las muestras.

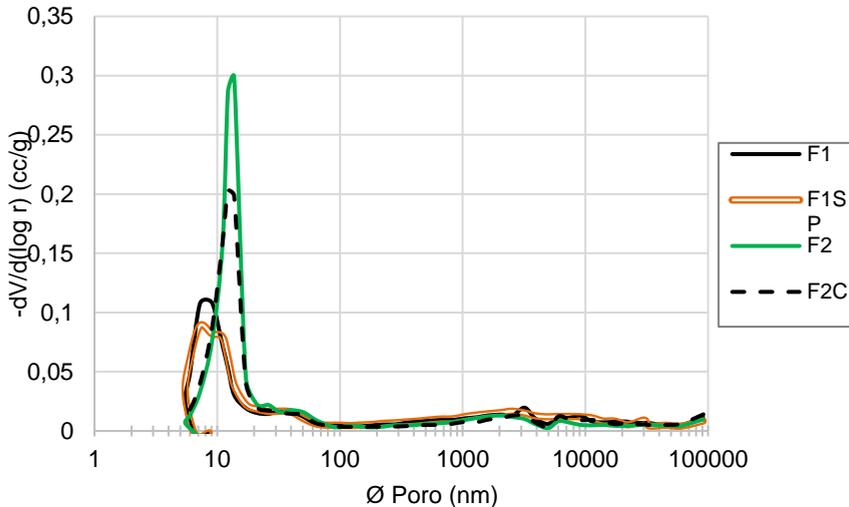


Figura 5.60. Distribución del tamaño de poro

En la Tabla siguiente 5.16 se muestran los datos más relevantes obtenidos de la Porosimetría de mercurio de las muestras. El porcentaje de porosidad total de los morteros F1 y F1SP es prácticamente similar, dado que las dosificaciones son las mismas, y el superplastificante añadido en la fabricación de F1SP no tiene una clara influencia en ella, ni en el tamaño medio de poro de las muestras (diámetro de poro relativo al 50% del volumen de mercurio introducido), que es de 8,9 nm en ambos casos. La porosidad de los morteros F2 y F2C es claramente superior, debido a la relación a/con de 0,6 empleada, y en concreto, en el mortero control F2 que tiene la mayor porosidad de los cuatro morteros. El tamaño medio de poro de estos morteros es ligeramente superior en el mortero F2 con 13,3 nm frente a 12,5 en F2C, y ambos superiores a los de F1 y F1SP.

Respecto al diámetro crítico, (punto máximo de las curvas de la Figura 5.60 se pueden observar las similitudes de los diámetros en los morteros F2 y F2C, de 13,73 nm, mucho mayores al de los morteros F1 y F1SP con diámetros críticos de 9,05 y 7,24 nm respectivamente.

Tabla 5.16 Datos más relevantes de Porosimetría de Hg en morteros FCC a 28 días de curado

Mortero	Porosidad total (%)	Ø Crítico poro (nm)	Ø medio (nm)	Tortuosidad
F1	16,24	9,06	8,9	8,49
F1SP	16,05	7,24	8,9	9,30
F2	20,19	13,73	13,3	32,94
F2C	18,50	13,73	12,5	10,07

Sin embargo, el parámetro de la tortuosidad de los morteros indica que el F2 tiene un valor de 32,93, muy superior frente al resto, tanto de su homólogo F2C como de los F1 y F1SP, entre 3,2 y 3,8 veces por encima estos.

En la bibliografía consultada se define la tortuosidad como la complejidad geométrica de un medio poroso y que caracteriza la difusión de un fluido y la conducción eléctrica a través de los poros [38]. Sin embargo, la resistividad eléctrica de F2 es similar a la de F2C. Por tanto, la elevada tortuosidad de F2 no se detecta en el análisis eléctrico.

5.1.2.11. Conclusiones parciales

Respecto al estudio de morteros prismáticos de activación alcalina a partir de FCC se puede concluir que:

1. En los valores medidos de conductividad imaginaria (capacitiva) en función de la frecuencia se encuentran grandes diferencias entre morteros geopoliméricos a partir de FCC y los morteros OPC. También hay gran diferencia entre los morteros con una relación 0,4 agua/con (tipo F1) respecto de los morteros fabricados con relación a/con 0,6 (tipo F2), especialmente con el mortero fabricado usando como activador la ceniza de cáscara de arroz (mortero F2C).
2. R_{cp} es un parámetro eléctrico obtenido sin suponer a priori ningún circuito eléctrico equivalente. Caracteriza los morteros FCC por su relación a/con 0,40 y 0,60. El mortero con CCA tiene la misma R_{cp} que el mortero fabricado con silicato sódico comercial. Además, el mortero fabricado con aditivo tiene una R_{cp} similar al que no lo tiene (a igualdad de la relación a/con).
3. El análisis DIA, que tampoco necesita la suposición a priori de un circuito, indica una dispersión lineal de la constante de tiempo T con una pendiente similar en los morteros F1 y F1SP. También indica una pendiente algo superior para F1 y la más baja de todos para el mortero F2C. Indica por una parte que las relajaciones de impedancia en los morteros FCC son del tipo R/CPE y por otra que hay diferencias entre los morteros con FCC y por tanto en la formación del gel característico.
4. El circuito eléctrico equivalente con dos relajaciones tipo R/CPE se ajusta muy bien a los datos de impedancia de los morteros. Con respecto al parámetro α_2 de la relajación T_2 , se ha obtenido valores en el intervalo de 0,7 a 0,8 para los morteros F1 y F1SP, similares a OPC (0,80), y un intervalo (0,6-0,7) para los morteros F2 y F2C.
5. El proceso de sucesivos ciclos de secado-saturación de los morteros FCC produce un cambio en la estructura del gel diferente para los de tipo F1 (con relación a/con 0,4) y tipo F2 (a/con 0,6). Los primeros muestran una disminución del exponente α_2 mientras que los últimos presentan un aumento de α_2 . En cuanto a la constante de tiempo y a la resistencia características del gel también se comportan de forma diferente.

6. El modelo de hidratación, aunque sigue un modelo lineal para todos los parámetros analizados, presenta diferencias entre el parámetro mecánico R_{com} y eléctrico R_{cp} . La velocidad de aumento de R_{com} es mayor en los morteros tipo F2, mientras que la velocidad de aumento de R_{cp} es menor en este tipo de morteros.
7. La termogravimetría muestra la formación del gel N-A-S-H característico del este tipo de morteros geopoliméricos.
8. La microscopía electrónica nos muestra la formación del gel N-A-S-H, sin apreciarse la formación de estructuras de tipo zeolítico.

5.1.3. Morteros con Silicoaluminato de Calcio Vítreo (VCAS)

A continuación, se procede al análisis de los morteros de activación alcalina fabricados con silicoaluminato de calcio vítreo, VCAS, como material precursor en lugar de FCC. En este caso se diferencia del FCC principalmente en la presencia de calcio en la composición química del VCAS.

En la Tabla 5.17 se describen los morteros analizados. Se realizaron dos tipos de amasadas con un mismo ratio molar sílice/óxido de sodio de 1,17 y única relación de agua/con de 0,4, pero en una de ellas se empleó el uso de un aditivo químico superplastificante, para estudiar su influencia en los distintos parámetros evaluados.

Tabla 5.17 Morteros con conglomerante VCAS

Mortero	Relaciones				Rango de edades (días)
	Molar (SiO ₂ /Na ₂ O)	NaOH/Na ₂ SiO ₃	a/con		
V1	1,17	10-80	0,4	-	2-110
V1SP	1,17	10-80	0,4	5% aditivo	2-110

El procedimiento de obtención de datos es el mismo que se ha descrito en los morteros de OPC y FCC. Primero se evalúan las propiedades eléctricas, a continuación, las mecánicas y finalmente las microestructurales. De este modo, se obtiene una visión global del comportamiento de este material alternativo para poder compararlo con los morteros de cemento Portland (la referencia) y los de FCC, ya que tanto éstos como los de VCAS son materiales activados alcalinamente con un mismo activador y un mismo ratio molar pero con un precursor distinto, dado que los fabricados con VCAS tendrán calcio en su composición, lo que puede provocar que los productos de reacción sean distintos, como se ha comentado previamente en el capítulo 2 de la presente Tesis.

La presencia de CaO es notable ya que este conglomerante tiene un 23% en su composición. Debido a ello, los productos resultantes de la reacción de geopolimerización serán los geles tipo C-A-S-H y en menor medida el tipo N-A-S-H [23] [31].

La evaluación de los parámetros eléctricos comienza con el análisis de la conductividad real e imaginaria normalizada, después se continua con el análisis de la impedancia representada como $R_p(f)/C_p(f)$, el análisis DIA (differential impedance Analysis), y para terminar el estudio eléctrico se lleva a cabo la búsqueda del circuito eléctrico equivalente (CEE), el análisis de las relajaciones y de las resistencias eléctricas obtenidas en el CEE. Posteriormente se analizan las propiedades mecánicas, el modelo de hidratación y para finalizar las propiedades microestructurales.

5.1.3.1. Análisis de la conductividad eléctrica

5.1.3.1.1. Análisis de la conductividad real en función de la frecuencia y tiempo de curado

En este apartado se analiza la conductividad real de los morteros de VCAS con diferentes dosificaciones.

La Figura 5.61 muestra la conductividad real normalizada a 10kHz de los morteros, como el cociente entre la parte real de la conductividad a cualquier frecuencia f [$Re(f)$] y el valor a la frecuencia de 10kHz [$ReY(10kHz)$] dentro del rango de frecuencias 10kHz a 1MHz, en el periodo de 1 a 105 días.

Las Figuras 5.61 (a) y (b) representan este parámetro a lo largo del tiempo para cada uno de los morteros V1 y V1SP respectivamente. La escala del eje vertical es adimensional. Se observa cómo el comportamiento de ambos es similar, ya que conforme aumentan la frecuencia y el tiempo, va aumentando la conductividad ReY . El origen de todas las líneas es la unidad, y alcanzan los valores máximos para la frecuencia 1MHz (extremos de las líneas).

Como se puede observar en la Figura 5.61 todos los morteros de VCAS tienen la misma tendencia, incrementan su conductividad con la frecuencia y el tiempo. No se aprecian diferencias entre ellos.

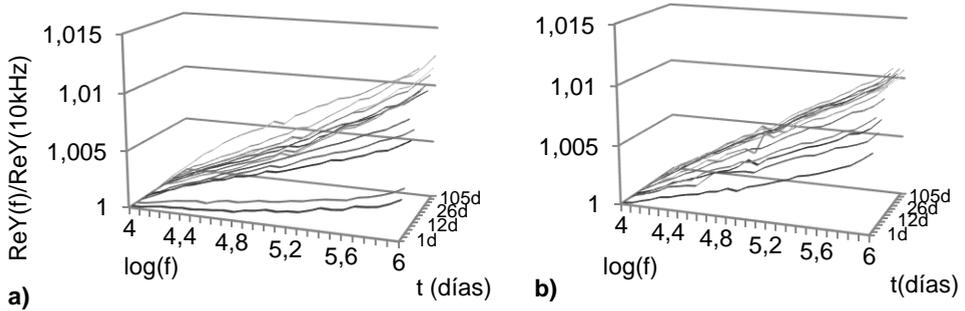


Figura 5.61. Relación $\text{ReY}(f)/\text{ReY}(10\text{kHz})$ en función de $\log(f)$ y del tiempo de curado (días) de los morteros (a) V1 y (b) V1SP.

La Figura 5.62 representa los valores máximos a 1MHz de frecuencia de las tres probetas de cada uno de los morteros V1 y V1SP, donde se puede observar un comportamiento similar. Ambos morteros comienzan con un crecimiento lineal entre los días 1 y 20 de medida. A partir del día 20 de medida se observa una estabilización de los valores en los dos morteros, en el intervalo entre 1,01 y 1,015. Del análisis de este parámetro no se observan diferencias significativas por el uso de aditivo.

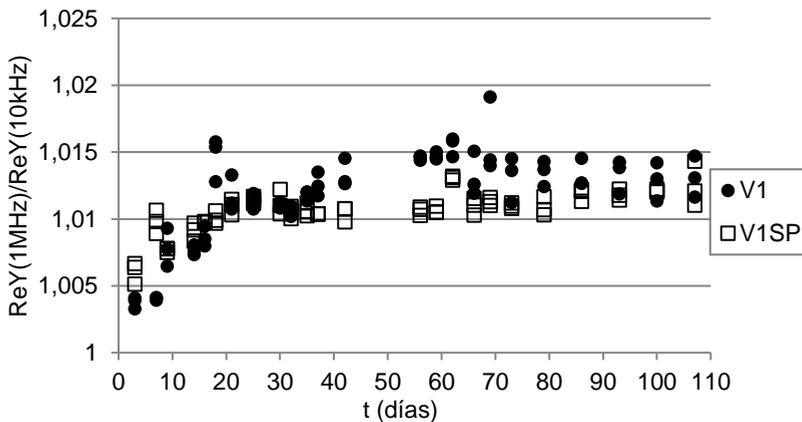


Figura 5.62. $\text{ReY}(1\text{MHz})/\text{ReY}(10\text{kHz})$ de los morteros de VCAS en función del tiempo

Estos valores son similares a los encontrados en F2 e inferiores al resto de morteros tanto de FCC (1,03-1,07) como de OPC (1,02-1,06)

5.1.3.1.2. Análisis de la conductividad imaginaria en función de la frecuencia y del tiempo de curado

En este apartado, se procede al análisis de la parte imaginaria de la conductividad, en función de la frecuencia y del tiempo de curado, para los dos tipos de morteros de VCAS.

En la Figura 5.63 (a) y (b) se muestra la conductividad imaginaria normalizada a 10kHz en función del $\log(f)$, en el periodo entre 1 y 105 días de curado. Se observa un crecimiento con el tiempo y la frecuencia en ambos morteros, aunque hay que destacar que los valores del mortero V1 están por encima de los de V1SP sobre todo a tiempos largos.

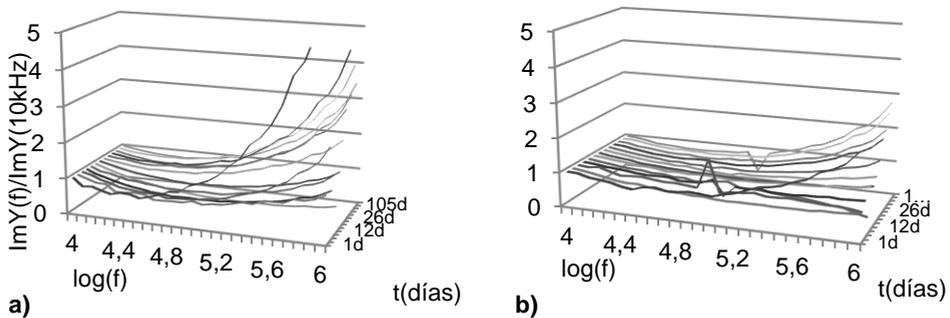


Figura 5.63. Relación $\text{Im}Y(f)/\text{Im}Y(10\text{kHz})$ respecto de la frecuencia y el tiempo de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

En la Figura 5.64 se representan los cambios relativos de $\text{Im}Y(f)$ con respecto a la máxima frecuencia (1MHz) para las tres probetas de cada mortero de VCAS y a lo largo del tiempo.

Ambos morteros a día 1 de medida parten de los valores en torno a 2 para el V1SP y alrededor de 4,6 para el V1, que permite separarlos claramente.

A continuación, ambos morteros en el día 3 de medida presentan valores alrededor de 0,2 a partir del cual, comienzan a aumentar de manera casi lineal hasta el día 37. A partir de ese día el mortero V1 alcanza valores entre 4 y 5 que permanecen hasta el final del periodo.

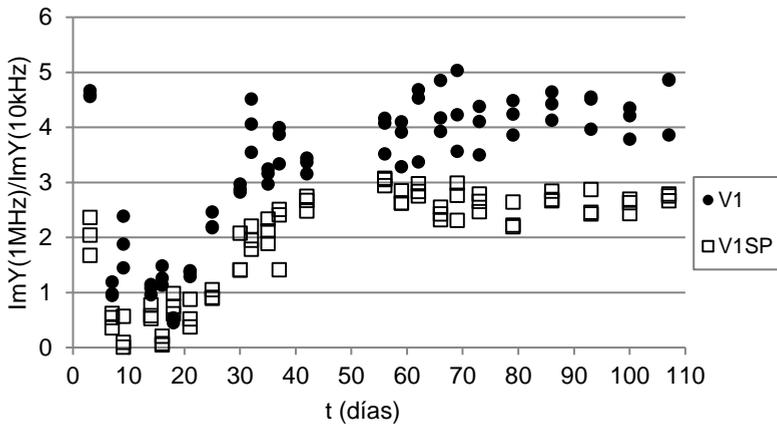


Figura 5.64 Relación $ImY(1MHz)/ImY(10kHz)$ de los morteros V1 y V1SP respecto del tiempo.

El mortero V1SP el día 37 alcanza valores en el rango (2-3) y análogamente al V1 se mantiene constante a partir de este día.

Estos cambios determinan un importante parámetro de identificación de cada uno de ellos ya que muestra la estructura eléctrica de los morteros en función de la dosificación empleada. El parámetro ImY se puede asociar principalmente a la capilaridad gel, y en este caso al gel C-A-S-H [23] [31] [39] que se va formando y es el responsable de los efectos capacitivos, relacionado con la conductividad imaginaria. Se observa que el empleo de aditivo en estas mezclas (V1SP) produce valores de este parámetro significativamente por debajo a los encontrados en el mortero V1.

Si se compara estos resultados con el resto de morteros, tiene valores superiores a F2C (1-2), inferiores a F2 (4-8) y muy por debajo de los morteros tipo F1 (12-16) y OPC (16-30).

5.1.3.2. Análisis $R_p(f)$ de la impedancia representada como $R_p(f)/C_p(f)$

Siguiendo con el análisis de los datos de impedancia eléctrica medidos en los morteros de VCAS, tal y como se ha estudiado en los morteros de OPC y de FCC, se puede identificar la impedancia con un circuito de dos ramas en paralelo $R_p(f)/C_p(f)$, y con una admitancia real representada por una resistencia eléctrica variable con la frecuencia $R_p(f)$.

Se ha representado en la Figura 5.65 el parámetro $R_p(f)$ de los morteros de VCAS en función del tiempo de curado de las muestras a las frecuencias de 10 kHz y 1MHz.

El valor de $R_p(f)$ comienza con valores similares en los primeros 28 días, entre 5 y 7 Ω . Alrededor del día 28, el mortero V1 tiene un gran aumento, alcanzando un valor de hasta 13 Ω y a continuación se va incrementando lentamente hasta un valor constante de 16 Ω entre 80 y 105 días.

El mortero con aditivo (V1SP) comienza a aumentar a partir del día 28 pero más lentamente que el mortero V1, aunque supera a éste a 80 días de curado, alcanzando valores de 23 Ω entre los 90 y 105 días.

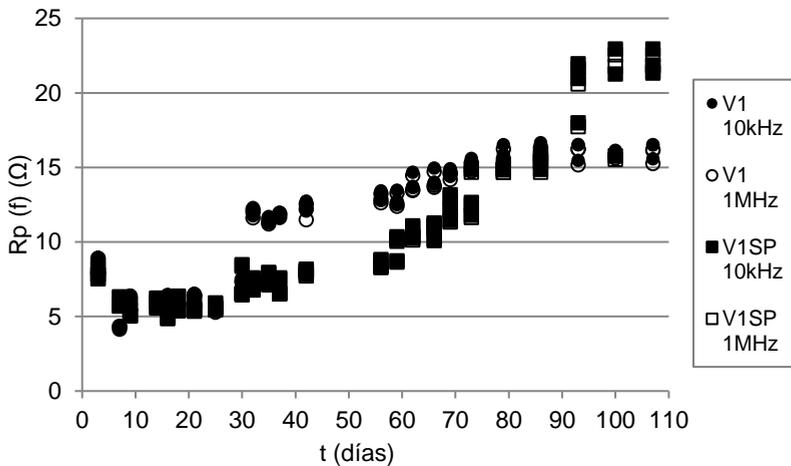


Figura 5.65 R_p a las frecuencias de 10kHz y 1MHz de los morteros V1 y V1SP en función del tiempo en días

Al parámetro $R_p(f)$ se le atribuye el fenómeno de la interrupción de la porosidad conectada saturada con la solución iónica, debido en este caso a la formación del gel C-A-S-H, por lo que reflejaría que el empleo de aditivo en estos materiales tiene una influencia significativa. Además, las derivadas sí que distinguen ambas dosificaciones empleadas, dado que los valores del mortero V1 son inferiores respecto del homólogo V1SP.

La Figura 5.66 representa la derivada de $R_p(f)$ respecto del logaritmo de la frecuencia y se aprecia cómo ésta disminuye hasta un valor constante a la frecuencia de 10kHz. donde se observa que la derivada es mínima. Estos valores de la derivada mínima de $R_p(f)$ característicos de los morteros de VCAS,

comparados con el resto de morteros, son inferiores a los encontrados en los morteros de OPC y similares a los de los morteros geopoliméricos de FCC.

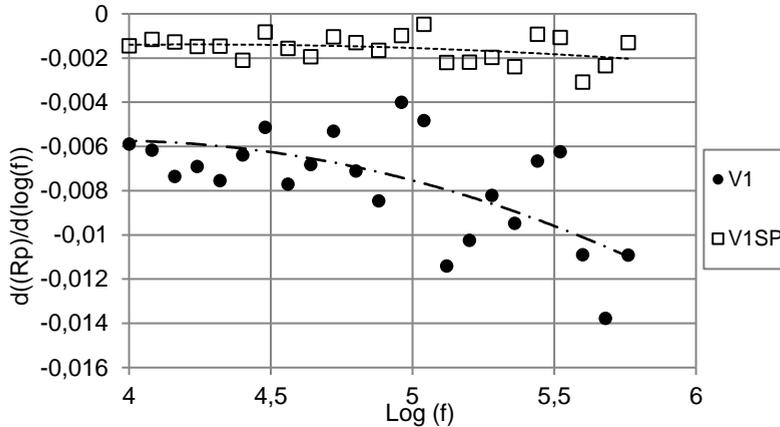


Figura 5.66 Derivada de $R_p(f)$ respecto de la frecuencia a día 2 de curado

Con la pendiente de estas derivadas alrededor de 10kHz se obtiene el valor de la resistencia a frecuencias muy bajas (corriente continua), llamada R_{cp} .

La Figura 5.67 representa este parámetro R_{cp} en función del tiempo de curado para los morteros de VCAS, V1 y V1SP, como se observa, a diferencia de $R_p(f)$, los valores de R_{cp} siguen una tendencia similar a lo largo del tiempo hasta los 70 días de curado. Comienzan en un valor alrededor de 8 Ω , disminuyen hasta 5 Ω en el día 7 y suben hasta un valor de 15 Ω a 70 días. A partir de esta edad, en el mortero V1 el parámetro permanece constante, mientras que para el mortero V1SP aumenta hasta valores de 22 Ω con una mayor dispersión.

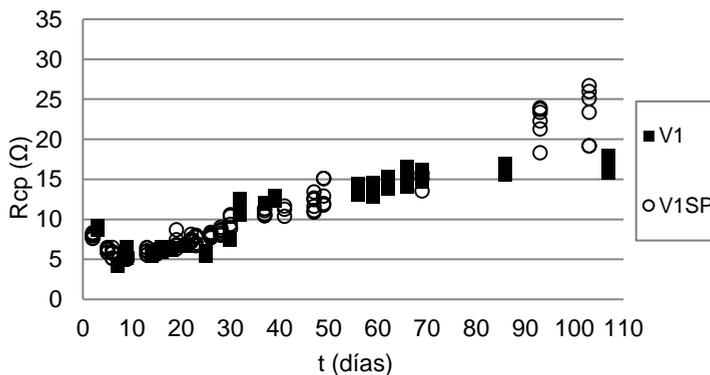


Figura 5.67 R_{cp} (10kHz) de los morteros de VCAS en función del tiempo

5.1.3.3. Análisis Diferencial de la Impedancia (DIA)

En la Figura 5.68 (a) y (b) se representa la constante de tiempo $T(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia entre 10kHz y 1MHz para los morteros V1 y V1SP. La tendencia de estos morteros es similar en ambas dosificaciones.

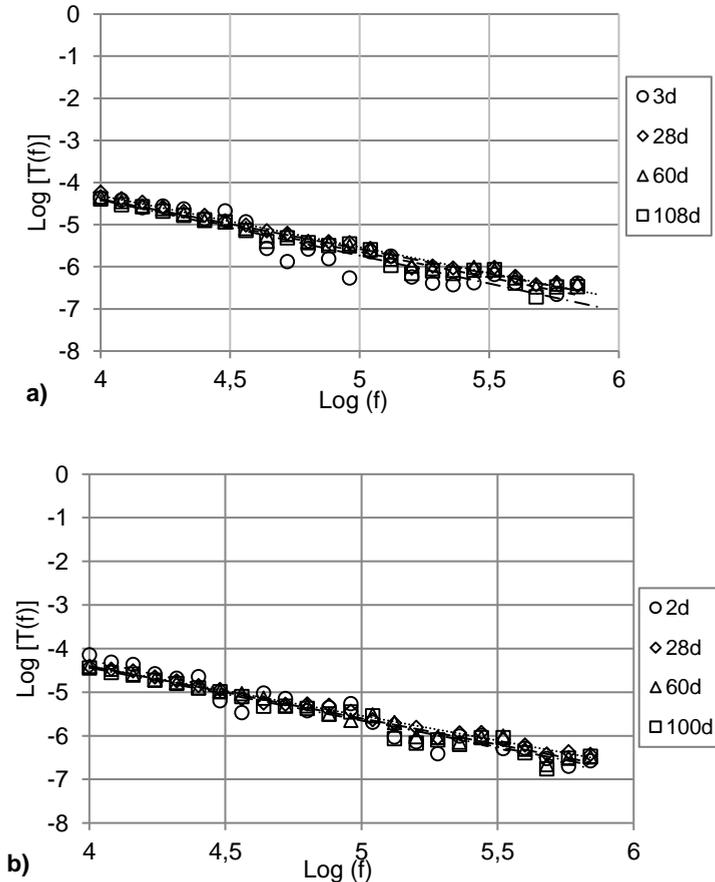


Figura 5.68 $\text{Log}[T(f)]$ en función del logaritmo de la frecuencia de los morteros (a) V1 y (b) V1SP, entre 2 y 108 días.

En la Tabla 5.18 se han representado las ecuaciones por día y mortero, y sus respectivos coeficientes de determinación R^2 . Los ajustes lineales tienen valores de R^2 entre 0,88 y 0,98 indicando buenos ajustes. Los valores de las pendientes no varían ni con el tiempo ni con la influencia del aditivo. Las pendientes tienen valores entre -1,1 y -1,3 que son similares a las encontradas para los morteros OPC. La

respuesta eléctrica de morteros VCAS indica que tiene relajaciones de tipo R/CPE, al igual que el resto de morteros, indicando una microestructura semejante.

Tabla 5.18. Ecuaciones DIA por día y mortero. $y = \text{Log}[T(f)]$ $x = \log(f)$ entre los días 1 y 108.

Día	V1		V1SP	
	Ecuación	R ²	Ecuación	R ²
1	$y = -1,32x + 0,88$	0,88	$y = -1,34x + 1,12$	0,94
28	$y = -1,22x + 0,57$	0,98	$y = -1,14x + 0,15$	0,98
64	$y = -1,18x + 0,32$	0,98	$y = -1,19x + 0,39$	0,98
108	$y = -1,22x + 0,46$	0,96	$y = -1,21x + 0,41$	0,96

5.1.3.4. Análisis del Circuito Eléctrico Equivalente (CEE)

5.1.3.4.1. Relajaciones en la impedancia

En primer lugar, se representan en la Figura 5.69 los diagramas de Nyquist (Z-plot) de la impedancia de los morteros de VCAS. Se observa cómo los primeros días de medida los materiales son resistivos (sin rama de alta frecuencia) y van evolucionando hasta que el día 16, la rama izquierda empieza a desarrollarse. Esto sucedía también en los morteros geopoliméricos de FCC.

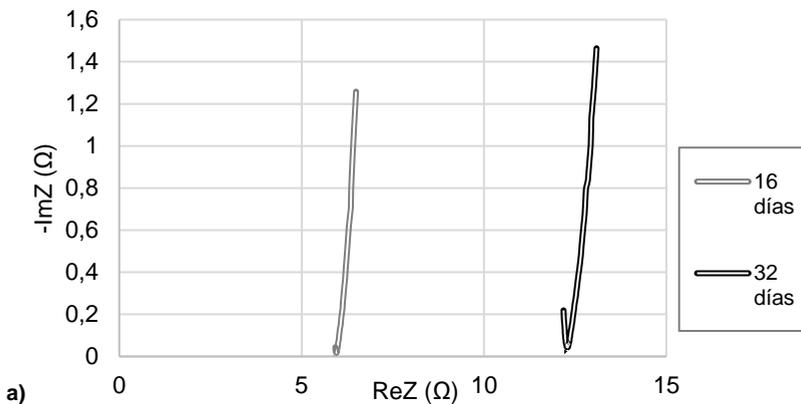


Figura 5.69. Z-plot [(Re(Z) frente -Im(Z))] de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

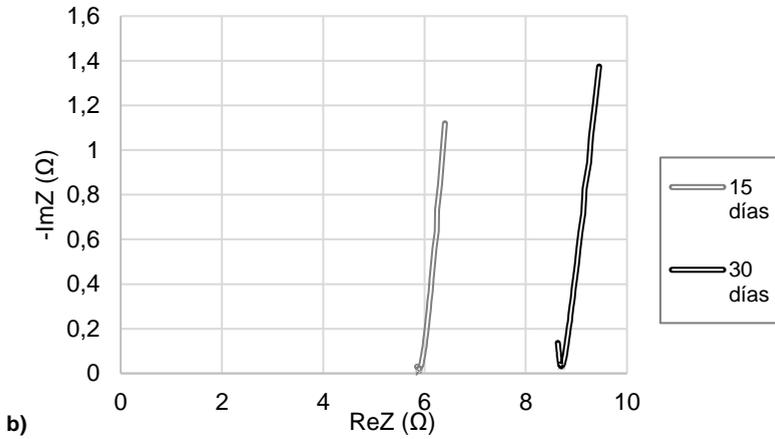


Figura 5.69. Z-plot [(Re(Z) frente -Im(Z)] de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Como el resto de morteros la parte Re(Z) aumenta con el tiempo de curado y la rama de alta frecuencia aparece más desarrollada.

En la Figura 5.70 se compara a título de ejemplo, un mortero V1 con un mortero OPC 0,4 (por tener la misma relación a/con), a tres días de curado. Se observa una gran diferencia entre ambos tanto en Re(Z) como en el desarrollo de la alta frecuencia.

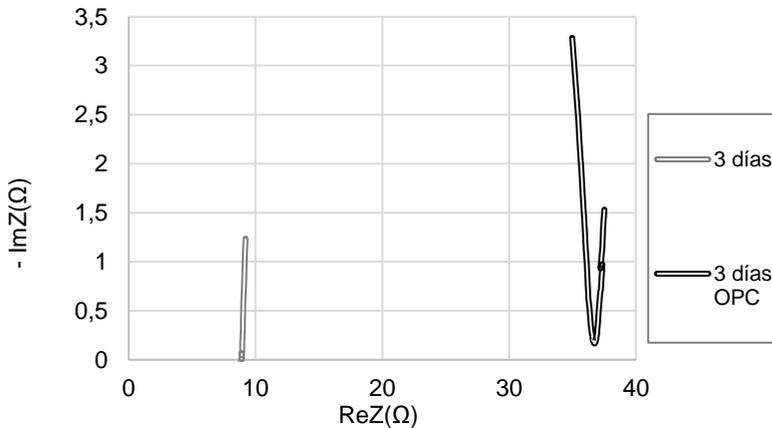


Figura 5.70 Z-plot [(Re(Z) frente -Im(Z)] de los morteros V1 y OPC 0,4

En la Figura 5.71 se muestra a modo de ejemplo el diagrama de Bode del mortero V1 representado en el rango de frecuencias medido entre 100Hz y 1MHz.

Se observa un gran solapamiento de las curvas entre los días 3-16 en todo el rango de frecuencia, mientras que a partir del día 32, ya se observa un aumento apreciable de $\text{Im}(Z)$ a alta frecuencia.

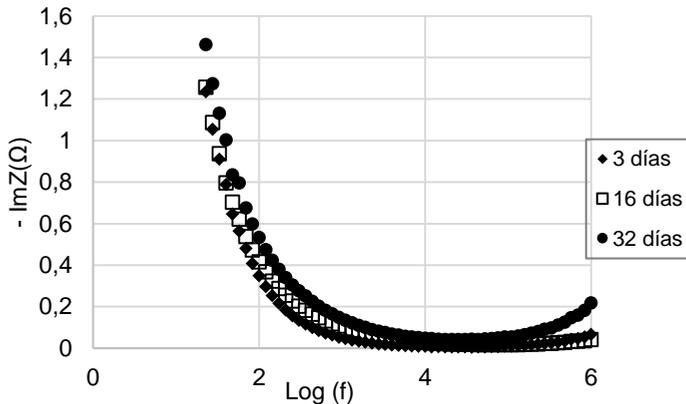


Figura 5.71 Curvas de Bode del mortero V1 en varios días de curado

Como se ha visto tanto en los diagramas Nyquist y Bode, en los primeros días la rama capacitiva está poco desarrollada, retrasada con respecto a los morteros OPC. Sin embargo, se aplicará el mismo circuito de tres relajaciones, una para el electrodo y dos para el mortero, en la búsqueda del CEE.

En la siguiente Figura 5.72 a) y b) se han representado las dos relajaciones T_1 y T_2 de los morteros V1 y V1SP, respectivamente.

Se obtiene una relajación constante de alrededor de 10^{-9} (s) para todo el periodo de medida en los dos morteros. Esta relajación de constante característica T_2 se asigna a la fase gel, por analogía con la relajación encontrada en los morteros OPC (10^{-8} s).

Por el contrario, T_1 presenta una gran variación en el mortero V1 y una gran dispersión en el mortero V1SP, reflejando diferencias debidas al uso del aditivo. No obstante, se le puede asignar un valor promedio de 10^{-5} (s), similar al encontrado para la constante de tiempo T_1 en los morteros de OPC.

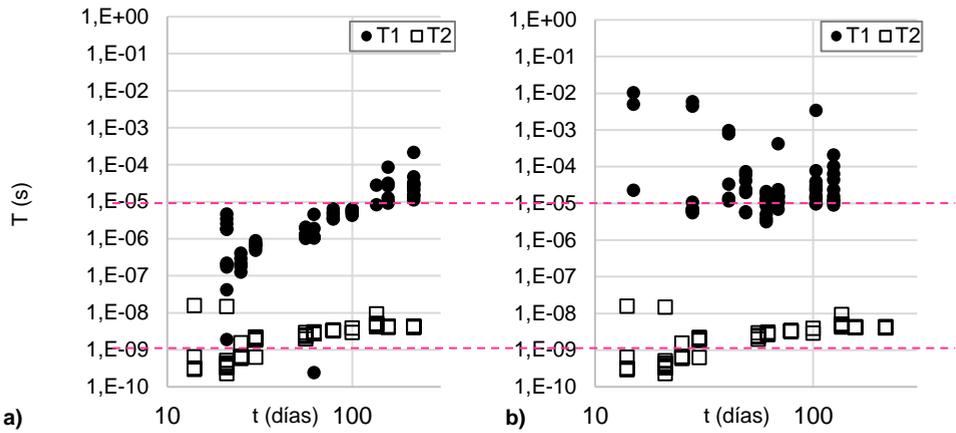


Figura 5.72. T_1 y T_2 frente al tiempo de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

La adición del superplastificante influye en la constante T_1 asociada a la interfase de poros capilares y poros tipo gel y sin embargo no afecta al parámetro T_2 . Parece probable, por tanto, que la porosidad del gel es similar en ambos casos.

Con objeto de analizar el exponente α_2 de la relajación T_2 correspondiente a la fase gel, en la Figura 5.73 se representan el exponente α_2 frente al exponente α_1 que se ha definido como fijo (0,5) y libre en el proceso de búsqueda del CEE.

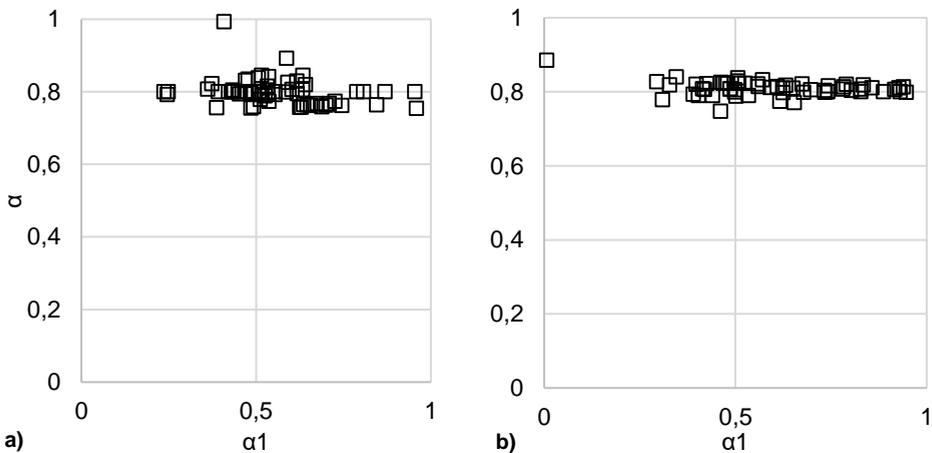


Figura 5.73. α_2 frente α_1 de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Destaca el hecho de que α_2 adquiere un valor constante alrededor de 0,8 con independencia del valor de α_1 para ambos morteros de VCAS, con y sin aditivo. Esto podría significar que α_2 corresponde al gel que no es afectado por la presencia de

aditivo y, además, que este gel es similar al gel de los morteros OPC ($\alpha_2 = 0,8$). Por tanto, este exponente α_2 se mostraría como representativo del gel que aparece en OPC y en VCAS, similar este valor también al encontrado en morteros con FCC de tipo F1, pero muy distinto al que existiría en morteros de tipo F2 ($\alpha_2 = 0,6-0,7$).

5.1.3.4.2. Análisis de las resistencias del CEE

En la Figura 5.74 se representan R_1 y R_2 de los morteros VCAS frente al tiempo de curado.

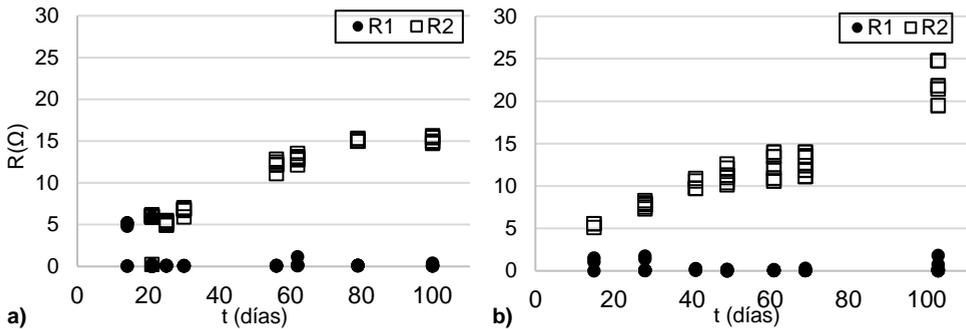


Figura 5.74. R_1 y R_2 en función del tiempo de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

La resistencia R_1 asociada a la relajación T_1 es mucho menor que la resistencia R_2 , con valores inferiores a 1Ω , en ambos morteros. La resistencia R_2 comienza en los primeros días con un valor de 5Ω en ambos morteros, pero aumenta de manera diferente. En el mortero V1 aumenta de manera asintótica hasta el día 100, con un valor máximo de 15Ω . Para el mortero V1SP se produce un aumento similar hasta el día 70, pero presenta un gran aumento de hasta $20-25\Omega$, a 100 días de curado.

El parámetro R_2 , que se asocia al gel, está afectado en estos morteros por el uso de aditivo, con mayor efecto del que se encontró en los morteros geopoliméricos con FCC.

5.1.3.5. Análisis de las propiedades mecánicas

A continuación, se muestra el estudio de las resistencias mecánicas a compresión y flexotracción de los morteros, para las edades de 2, 7, 16, 28, 60, 90, 210 y 365 días de curado.

En la Figura 5.75 se muestra la resistencia a flexotracción de los morteros V1 y V1SP en el rango de edades previamente citado.

Se puede observar que, en las primeras edades de ensayo, entre 2 y 16 días de curado, el mortero V1SP presenta una resistencia a flexión superior a la del mortero control V1, pero a partir del día 16 de ensayo, la resistencia del mortero tipo V1 es superior para el resto de edades de curado, excepto a tiempos muy largos (210 y 365 días), donde prácticamente los valores se igualan.

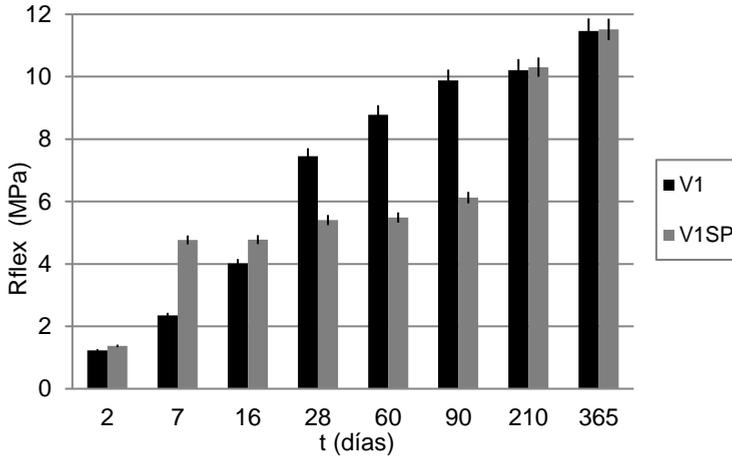


Figura 5.75 Resistencia a flexotracción de los morteros V1 y V1SP

Asimismo, en la siguiente Figura 5.76 se han representado los valores de la resistencia a compresión obtenida de ambos morteros, durante el tiempo de ensayo referido.

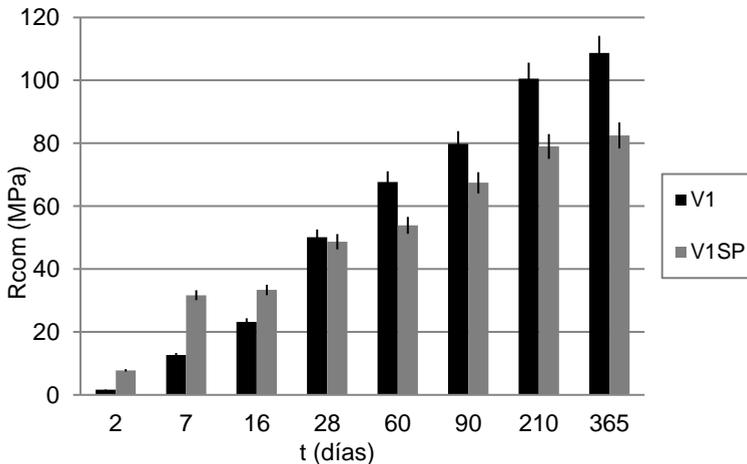


Figura 5.76 Resistencia a compresión de los morteros V1 y V1SP

Se puede observar que, al igual que sucedía en la resistencia a flexotracción, durante las tres primeras edades de ensayo (2, 7 y 16 días de curado) el mortero tipo V1SP tiene una resistencia superior al mortero control V1. A partir del día 28 la resistencia a compresión del mortero tipo V1 supera a los valores del V1SP, comportamiento que se mantiene para el resto de edades de curado. La resistencia máxima que se alcanza a 210 días de curado es ligeramente superior a 80Mpa para el mortero V1SP, mientras que para el mortero tipo V1 se obtienen valores superiores a los 100MPa. Podemos concluir así, que el uso de aditivo mejora los valores de resistencia a compresión en las edades cortas y medias de curado, pero no tiene un efecto positivo a edades más avanzadas.

Estas resistencias son considerables, teniendo en cuenta que se trata de materiales alternativos al cemento Portland con muy buenas prestaciones mecánicas. Si bien es cierto, que necesitan de un mayor tiempo de curado para alcanzar resistencias mecánicas óptimas [39-41].

5.1.3.6. Modelos de hidratación

- R_{com}

La Figura 5.77 (a) y (b) representan la función temporal de estos morteros a partir de la R_{com} , respecto del primer día de ensayo que corresponde a 2 días de curado de los morteros. La primera novedad que presentan los morteros V1 y V1SP es que ambos, aun siguiendo las funciones temporales establecidas para los morteros de OPC y FCC, en este caso muestran dos tramos de desarrollo diferenciados en la evolución de la resistencia mecánica, a los que se le ha denominado tramo 1 (entre 2 y 16 días de curado) y tramo 2 (entre 28 y 356 días de curado). En esta Figura se puede ver cómo la velocidad de aumento de resistencia se diferencia claramente en cada tramo, dado que las pendientes del primer tramo son inferiores a las del segundo tramo, en ambos morteros.

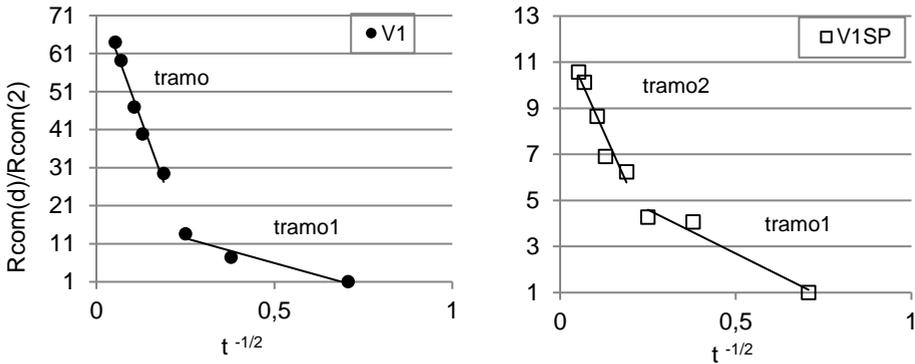


Figura 5.77. Modelo de hidratación de Rcom para los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Se han presentado estas funciones temporales en la siguiente Tabla 5.19 así como los coeficientes de determinación R^2 que representan la bondad del ajuste, con valores superiores a 0,92 en todos los casos.

Tabla 5.19. Modelo de hidratación propuesto. $Y=R_{com}(t)/R_{com}(2)$, $x= t^{-1/2}$

Mortero	Ecuación tramo 1	R^2	Ecuación tramo 2	R^2
V1	$y = -26,07x + 18,97$	0,94	$y = -257,57x + 75,94$	0,97
V1SP	$y = -7,59x + 6,49$	0,95	$y = -34,02x + 12,27$	0,92

Las relaciones de las pendientes entre tramos son: casi 10 veces mayores en el caso los de tipo V1 ($m_{tramo1}=-26,07$ y $m_{tramo2}=-257,57$) y casi 5 veces superiores en el caso de los morteros tipo V1SP ($m_{tramo1}=-7,59$ y $m_{tramo2}=-34,02$). Estas diferencias de velocidad de crecimiento de R_{com} se deben a la presencia de aditivo.

Que existan dos tramos del proceso de geopolimerización, podría deberse a formación de geles distintos tipo C-A-S-H y N-A-S-H a distintas edades de curado o incluso a la posible formación de productos de tipo zeolítico. Este hecho no se producía en los morteros geopoliméricos con FCC, donde, al no haber óxido de calcio en la composición solamente era posible la formación de geles tipo N-A-S-H. Este comportamiento debe ser estudiado más profundamente.

- R_{cp}

A continuación, se han representado las funciones temporales para los valores del parámetro eléctrico R_{cp} de ambos morteros. La Figura 5.78 muestra cómo también

presentan varios tramos temporales, tal y como sucedía para la representación del modelo a partir de los valores de las resistencias a compresión.

El primer tramo abarca desde el día 2 hasta los 28 días de curado, y el segundo tramo representa el resto del ensayo.

En el caso del mortero V1SP se pueden distinguir tres tramos diferenciados, el primero muestra una disminución del parámetro R_{cp} hasta los 9 días de curado aproximadamente, el segundo entre 9 y 28. El tercer tramo muestra un ligero cambio de tendencia a partir de 28 días de curado, pero con mayor dispersión que en los datos obtenidos de los tramos anteriores.

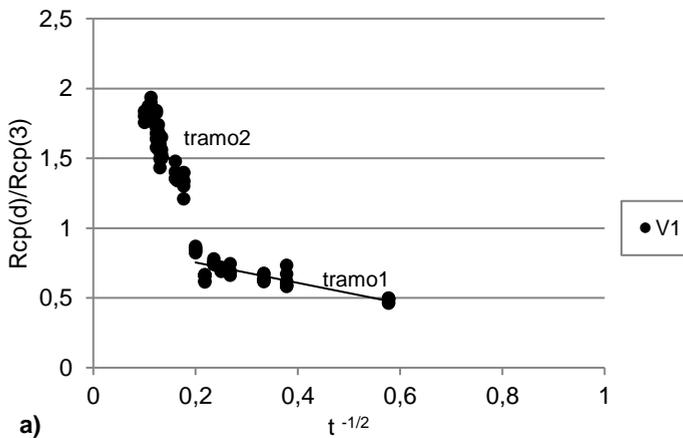


Figura 5.78. Modelo de hidratación de R_{cp} para los morteros (a) V1 y (b) V1SP

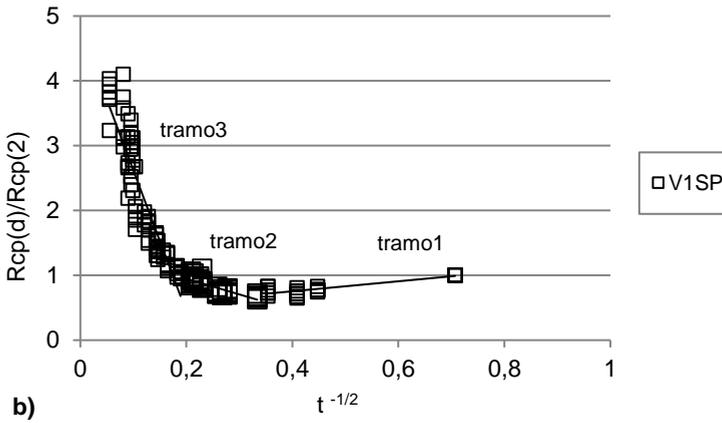


Figura 5.78. Modelo de hidratación de R_{cp} para los morteros (a) V1 y (b) V1SP

En la siguiente Tabla 5.20 se describen detalladamente los valores de las pendientes de las ecuaciones del modelo de hidratación, así como los coeficientes de ajuste R^2 .

Tabla 5.20. Modelo de hidratación propuesto para R_{cp} . $y=R_{cp}/R_{cp}(\min)$, $x=t^{-1/2}$

Mortero	V1	R^2	V1SP	R^2
Tramo 1	$y = -0,73x + 0,9$	0,87	$y = 0,77x + 0,44$	0,88
Tramo 2	$y = -7,21x + 2,56$	0,89	$y = -2,42x + 1,43$	0,79
Tramo 3	-	-	$y = -21,80x + 4,80$	0,89

Para V1 la pendiente en el segundo tramo es 10 veces más que la del primero, al igual que sucedía en la relación de pendientes para R_{com} . En el caso de V1SP del primer al segundo tramo, la pendiente aumenta de 3 a 4 veces, y entre el segundo y el tercero aumenta (9-10) veces, mientras que R_{com} aumentaba sólo (4-5) veces.

En el tramo 1 tanto V1 como V1SP comparten pendiente en el primer tramo.

• ρ_{dc}

La Figura 5.79 se presenta el valor de ρ_{dc} frente a la variable tiempo del modelo de hidratación, para los dos tipos de mortero VCAS. Los valores presentados corresponden a edades superiores a 7 días.

Se observa que en ambos morteros V1 y V1SP hay dos tramos de hidratación. El primero representa edades a partir de 7 días hasta aproximadamente 30 días de curado y el segundo a partir de 30 días.

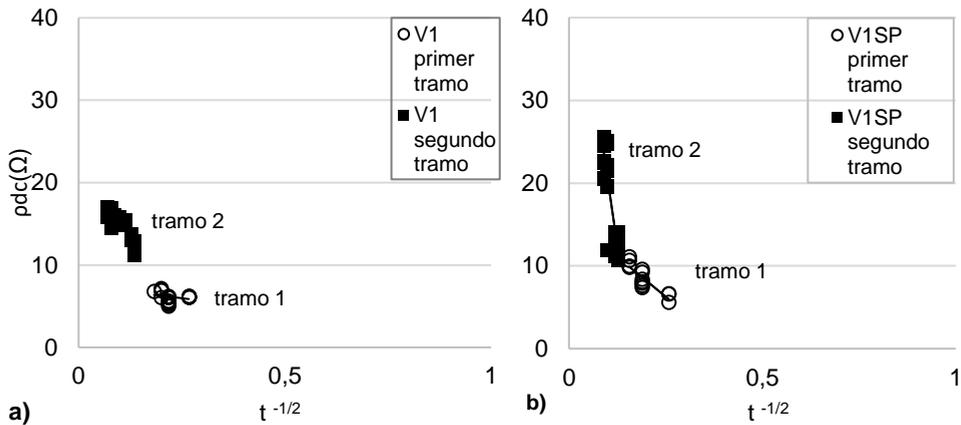


Figura 5.79. ρ_{dc} en función de la variable de tiempo de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

En la Tabla 5.21 se han presentado las ecuaciones de cada una de las funciones, así como la regresión lineal R^2 , de las rectas representadas en la Figura 5.79.

Tabla 5.21. Ecuaciones de ρ_{dc} en función de la variable temporal, de todos los morteros. $y = \rho_{dc}$, $x = t^{-1/2}$

Mortero	Ecuación 1 ^{er} tramo	R^2	Ecuación 2 ^o tramo	R^2
V1	$y = -6,11x + 17,49$	0,82	$y = -52,80x + 20,13$	0,87
V1SP	$y = -38,50x + 15,91$	0,93	$y = -322,26x + 52,73$	0,81

El primer tramo de ambas mezclas corresponde a una menor velocidad de desarrollo de la geopolimerización respecto al segundo tramo. Sin embargo, al

comparar los valores de las pendientes, se puede observar que tanto en V1 y V1SP el valor de la pendiente es 6 veces superior el segundo tramo respecto del primero.

Los términos independientes de las rectas corresponden a los valores máximos de ρ_{dc} .

Los dos tramos presentes en V1SP repiten el comportamiento observado en Rcp y R_{com}, en los que se observa un modelo de hidratación con varias velocidades.

Por todo ello, se puede concluir que los morteros de VCAS presentan un primer periodo en la evolución y desarrollo de la matriz del material y que es a partir de sus primeros 15-20 días de curado los sistemas se hacen más activos, y la geopolimerización evoluciona más rápidamente.

A modo de resumen del análisis del modelo de VCAS en los tres parámetros se puede decir que la hidratación y/o geopolimerización en el periodo analizado consta de varios tramos con velocidades distintas, a diferencia de los morteros de OPC y de FCC.

5.1.3.7. Análisis de la microestructura

La termogravimetría se ha utilizado para cuantificar la formación de productos de reacción durante el proceso de geopolimerización,

A continuación, la Figura 5.80 a) y b) representa las curvas DTG de los morteros V1 y V1SP a 7 y 28 días de curado.

Al igual que ocurre en el caso de los conglomerantes activados alcalinamente donde se utiliza el FCC como precursor, sólo se aprecia un pico asociado a la pérdida de masa que se produce en la curva TG. Dicho pico está centrado entre 100 y 200 °C ; en este caso asociado a la descomposición de los geles tipo C-A-S-H y N-A-S-H productos ambos de la reacción de geopolimerización.

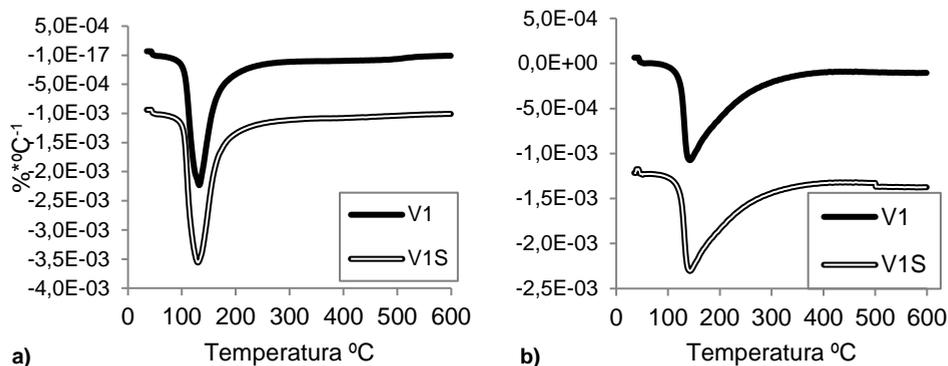


Figura 5.80. Curvas DTG de los morteros (a) V1 y (b) V1SP a día 7 y 28 de curado.

En la Tabla 5.22 se muestran los valores de pérdida de masa total en tanto por ciento, obtenidos a partir de las pérdidas de masa en la curva TG para los morteros, a las edades de 3, 7, 28 y 90 días de curado

Tabla 5.22 pérdidas de masa de los morteros VCAS
Pérdida total de masa en %

Mortero	3 días	7 días	28 días	90 días
V1	15,18	14,62	13,47	12,71
V1SP	16,53	16,41	15,07	12,75

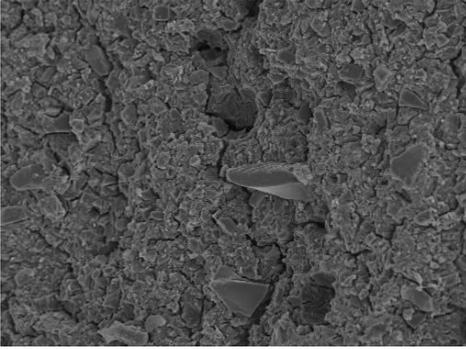
Se puede observar que, en general existe una ligera disminución general de la pérdida de masa con el tiempo de curado, lo que podría estar relacionado con una reconversión entre los productos de reacción y una posible poli-condensación y, por lo tanto, en un avance del proceso de geopolimerización.

Si se comparan ambos morteros, se observa en general, un valor de pérdida de masa superior en el mortero V1SP respecto del V1 a lo largo de todo el periodo analizado.

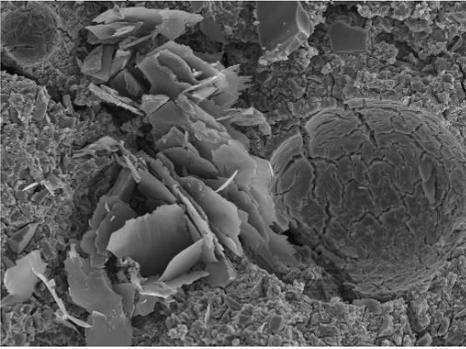
5.1.3.8. Estudio de la microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En este apartado se muestran las microfotografías correspondientes a los morteros de VCAS estudiados, V1 y V1SP y se exponen en la Figura 5.81 (a), (b), (c) y (d).

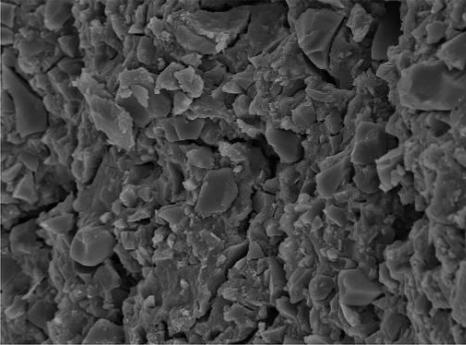
Para todas ellas se observan algunas partículas de VCAS sin reaccionar.



a) V1 (2 días de curado)



b) V1SP (2 días de curado)

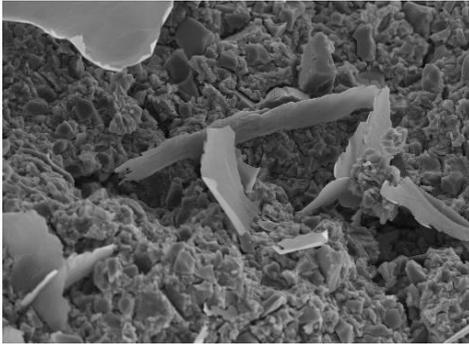


c) V1 (28 días de curado)

En la imagen del mortero V1 a 2 días de curado, se puede apreciar cómo hay una gran cantidad de partículas de VCAS sin reaccionar, aunque se observa una matriz densa y compacta.

En la micrografía b) correspondiente al mortero V1SP también a 2 días de curado, se aprecian poros más grandes respecto de la micrografía anterior, así como unos productos de hidratación distintos que no se pueden ver en el mortero homólogo sin aditivo V1.

En la micrografía a 1000 aumentos y a 28 días de curado, se apreciaría de nuevo la densidad del mortero, mucho más compacta y con menores partículas de VCAS sin reaccionar.



d) V1SP (28 días de curado)

La micrografía d) del mortero V1SP a 28 días a 1000 aumentos, muestra una matriz mucho más densa que a los 2 días de curado sin embargo se aprecian de nuevo unos productos de hidratación distintos a los que se muestran en los morteros tipo V1 debido al uso de aditivo químico en la fabricación de estas mezclas.

Figura 5.81. Micrografías de los morteros tipo V1 y V1SP a 2 y 28 días de curado.

En general, se observa una microestructura compacta pero heterogénea, con diversos productos de reacción de geopolimerización con distintas formas, sobre todo en el caso de los morteros tipo V1SP. Cabe destacar que no se presentan grandes diferencias en la microestructura con el tiempo de curado.

5.1.3.9. Porosimetría de Mercurio

Las muestras de mortero que se han analizado mediante Porosimetría de mercurio forman parte de las probetas ensayadas a compresión a 28 días de curado.

En la Figura 5.82 se han representado las curvas acumuladas del volumen de mercurio intruido, frente al tamaño de los poros, de las muestras de V1 y V1SP respectivamente.

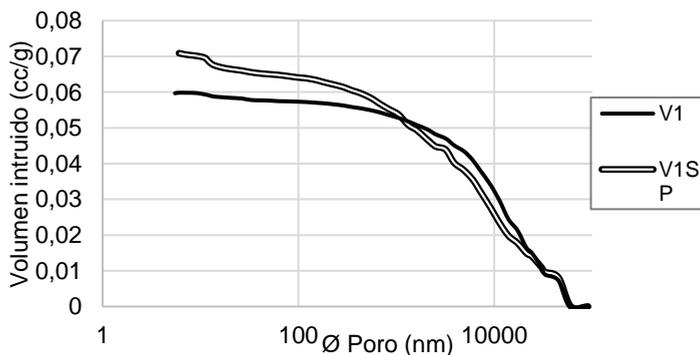


Figura 5.82. Curvas acumuladas de mercurio frente al diámetro de poro de los morteros de VCAS.

Como se puede observar, en ambas muestras analizadas, el mayor porcentaje de volumen de intrusión de mercurio se da en el rango de (10-1000)nm. Dado que ambas muestras se fabricaron con la misma relación de a/c, y que la trabajabilidad de V1SP mejoró gracias al empleo de un aditivo superplastificante, se puede comprobar cómo afecta al tamaño de poro la inclusión del mismo, afectando al tamaño de poro más pequeño.

Además, tal y como se ve en la Figura 5.83, el volumen diferencial de intrusión de Hg crítico varía en función de muestra estudiada. En concreto del empleo o no del aditivo superplastificante.

El volumen de mercurio introducido a partir de la obtención del radio crítico es superior en el mortero V1. Por tanto, el empleo de aditivo hace disminuir el tamaño de los poros en torno a los 10.000 nm de diámetro.

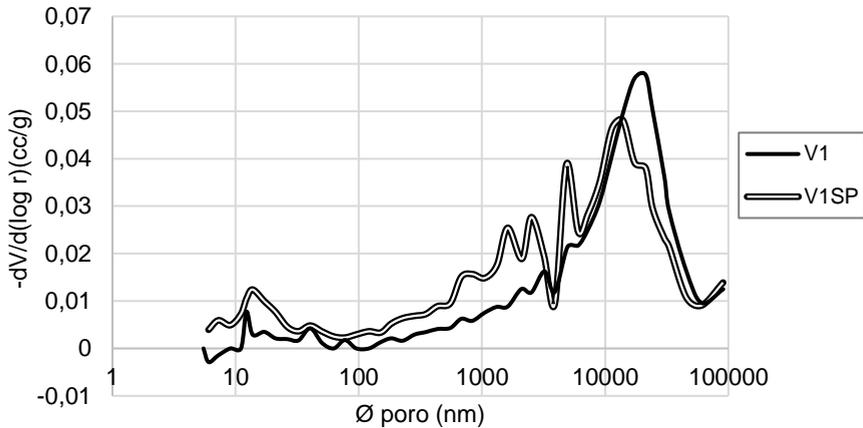


Figura 5.83. Distribución del diámetro de poro de los morteros de VCAS

En la siguiente Tabla 5.23 se muestran los principales datos recogidos del ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio. A partir del % de mercurio retenido en cada muestra se puede apreciar, además de la porosidad total y el diámetro crítico de poro, el tamaño medio de poro y la tortuosidad de la red porosa de las muestras.

Tabla 5.23 Datos más relevantes de Porosimetría de Hg en morteros VCAS.

Mortero	Porosidad total (%)	Ø Crítico (nm)	Ø medio (nm)	Tortuosidad
V1	13,24	2135	41,8	10,38
V1SP	15,66	13964	14,1	12,74



El empleo de aditivo superplastificante en las muestras de VCAS influye claramente en todos los parámetros evaluados.

La porosidad total de V1SP es aproximadamente un 18% superior al de V1. Y el tamaño crítico de poro es más de 6 veces superior cuando se analiza el mortero V1SP.

Asimismo, el diámetro medio de los poros de los morteros V1 es 3,46 veces inferior a los de mortero V1SP.

Para finalizar, se observa su influencia en la mayor tortuosidad en las muestras de V1SP frente a la tortuosidad de las muestras V1, probablemente asociada a una mejor compactación de la mezcla, por el plastificante adicionado.

Por último, hay que destacar que el tamaño de poro en el mortero de VCAS es muy superior si lo comparamos con los de OPC y FCC.

1.3.2 Conclusiones parciales

Respecto a este apartado de estudio de morteros prismáticos de VCAS se puede concluir que:

1. El parámetro eléctrico R_{op} tiene los mismos valores para los morteros VCAS con y sin aditivo, hasta el día 80. Sin embargo, el parámetro $R_p(f)$ dependiente de la frecuencia presenta diferencias notables entre morteros con y sin aditivo.
2. El análisis DIA para estos morteros indica una microestructura con relajaciones tipo R/CPE como el resto de morteros estudiados (OPC y FCC).
3. El análisis con circuito eléctrico equivalente indica que los morteros VCAS tienen dos relajaciones con constantes de tiempo $T_2=10^{-8}$ - 10^{-9} s para el gel y la T_1 variable pero alrededor del valor 10^{-5} s. El exponente α_2 característico del gel tiene el valor de 0,80, similar al obtenido en los morteros OPC.
4. El modelo de hidratación para los morteros fabricados a partir de VCAS representa un modelo lineal con varios tramos en los parámetros eléctricos como los mecánicos.
5. La resistencia mecánica a la flexión y a compresión reflejan la influencia del aditivo. Los morteros con aditivo presentan resistencias superiores a los que no lo contienen a tiempos cortos y medios de curado. A partir de 28 días la tendencia se invierte y los morteros VCAS sin aditivo presentan valores de resistencia a compresión superiores para edades largas de curado.
6. La técnica de termogravimetría no permite separar la formación de los dos tipos de productos de reacción, puesto que tanto los geles C-A-S-H como N-A-S-H pierden agua combinada en intervalos de temperatura similares.
7. Los datos de porosimetría de mercurio reflejan una estructura porosa en la que el tamaño crítico de los poros, de algunas micras, es mucho mayor que el tamaño medio.

5.2. Morteros y hormigón. Probetas cilíndricas

Este epígrafe del capítulo 5 presenta los resultados obtenidos de los morteros y hormigones fabricados con OPC con probetas cilíndricas.

En la Tabla 5.24 se muestran en porcentaje las dosificaciones de los materiales empleados para la fabricación de los morteros de OPC cilíndricos que se han analizado mediante las medidas de impedancia eléctrica, así como los de hormigón, tras la calibración de los mismos tal y como se ha descrito en el capítulo 4 de *Materiales y metodología* de la presente Tesis.

La abreviatura a/c corresponde a la relación agua/cemento empleada, así como la abreviatura c/A representa la relación cemento/árido-arena.

Tabla 5.24 Morteros y hormigón para análisis eléctrico.

Morteros							
a/c	c/A	%Cemento	% Agua	Arenas			Total % Arena
				%Gruesa	%Media	%Fina	
0,4	1:3	16,13	24,82	23,03	8,27	27,76	59,06
0,5	1:3	15,77	26,49	22,52	8,08	27,14	57,74

Hormigón						
a/c	%Cemento	%Agua	Áridos			Total % Áridos
			%Arena	%Grava	%Gravilla	
0,5 H	12,10%	22,50	29,31	15,92	21,35	66,58%

5.2.1. Análisis de la conductividad eléctrica

5.2.1.1. Análisis de la conductividad real en función de la frecuencia y del tiempo de curado

En este apartado se analiza la conductividad real $Re(Y)$ de los morteros y hormigón de OPC cilíndricos con dos relaciones a/c: 0,4 y 0,5 para los morteros y una única relación 0,5 del hormigón.

La Figura 5.84 (a), (b) y (c) muestra la conductividad real ReY (normalizada a 10kHz) de las muestras en el periodo de 1 a 90 días el mortero y 1 a 45 días el hormigón.

Como se puede observar en la Figura 5.84 el comportamiento de estos morteros es similar entre ellos, ya que conforme aumentan la frecuencia y el tiempo, va aumentando la conductividad real normalizada ReY .

El parámetro aumenta con la frecuencia hasta valores alrededor de 1,04. El comportamiento es similar al de los morteros de OPC prismáticos.

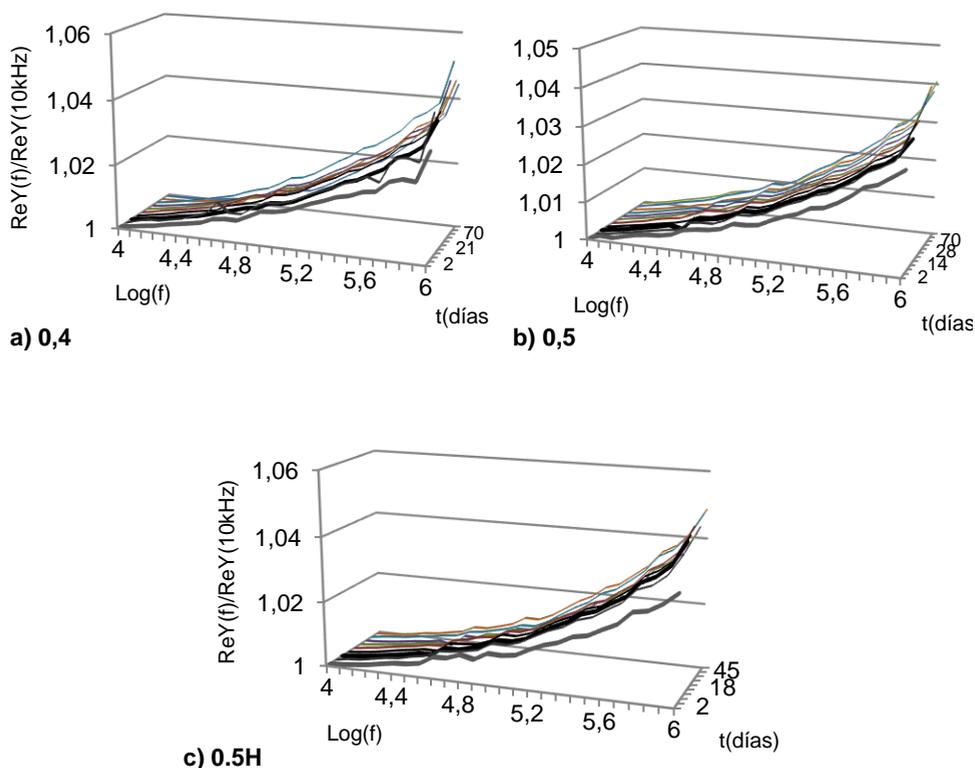


Figura 5.84. Relación de $ReY(f)/ReY(10kHz)$ de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H.

Para observar mejor este comportamiento, en la Figura 5.85 se representan los valores a la frecuencia de 1MHz en función del tiempo para las tres probetas ensayadas de OPC.

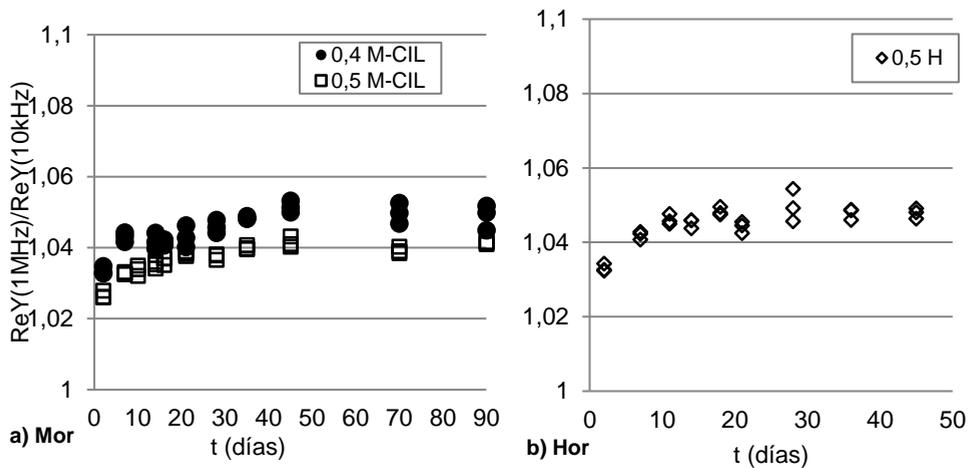


Figura 5.85. Relación $\text{ReY}(1\text{MHz})/\text{ReY}(10\text{kHz})$ de las probetas cilíndricas (a) morteros 0,4 y 0,5 y (b) hormigón 0,5H

La evolución en la conductividad $\text{Re}(Y)$ normalizada es semejante en los tres materiales. Existe un crecimiento en los primeros días de hidratación y alcanza un valor constante a partir del día 10 en hormigón y a partir del día 40 en morteros.

El aumento de la conductividad $\text{Re}(Y)$ normalizada a esta frecuencia para los morteros está directamente asociada con la relación a/c . Para el mortero con menos contenido en agua (0,4) se alcanzaron los valores más altos entre 1,04 y 1,05, mientras que en el mortero con relación 0,5 se alcanzan valores alrededor de 1,04. El hormigón, se mueve en el mismo rango de valores que los morteros, y alcanza los valores más altos en torno a 1,045. Los valores son similares para mortero y hormigón, así como para probetas prismáticas y cilíndricas.

5.2.1.2. Análisis de la conductividad imaginaria $\text{Im}Y$ en función de la frecuencia y el tiempo

En la Figura 5.86 se muestra la conductividad imaginaria ($\text{Im}Y$) normalizada a 10kHz.

El comportamiento como ya ocurría en la parte real, es similar para ambos morteros y para el hormigón. La conductividad $\text{Im}Y$ aumenta en todos ellos, con el tiempo y la frecuencia.

Puede observarse, además, que las pendientes de crecimiento de $\text{Im}(Y)$ en a/c 0,4 son mayores que para la relación 0,5, donde la pendiente es menor y hay menos diferencias entre los distintos días de curado.

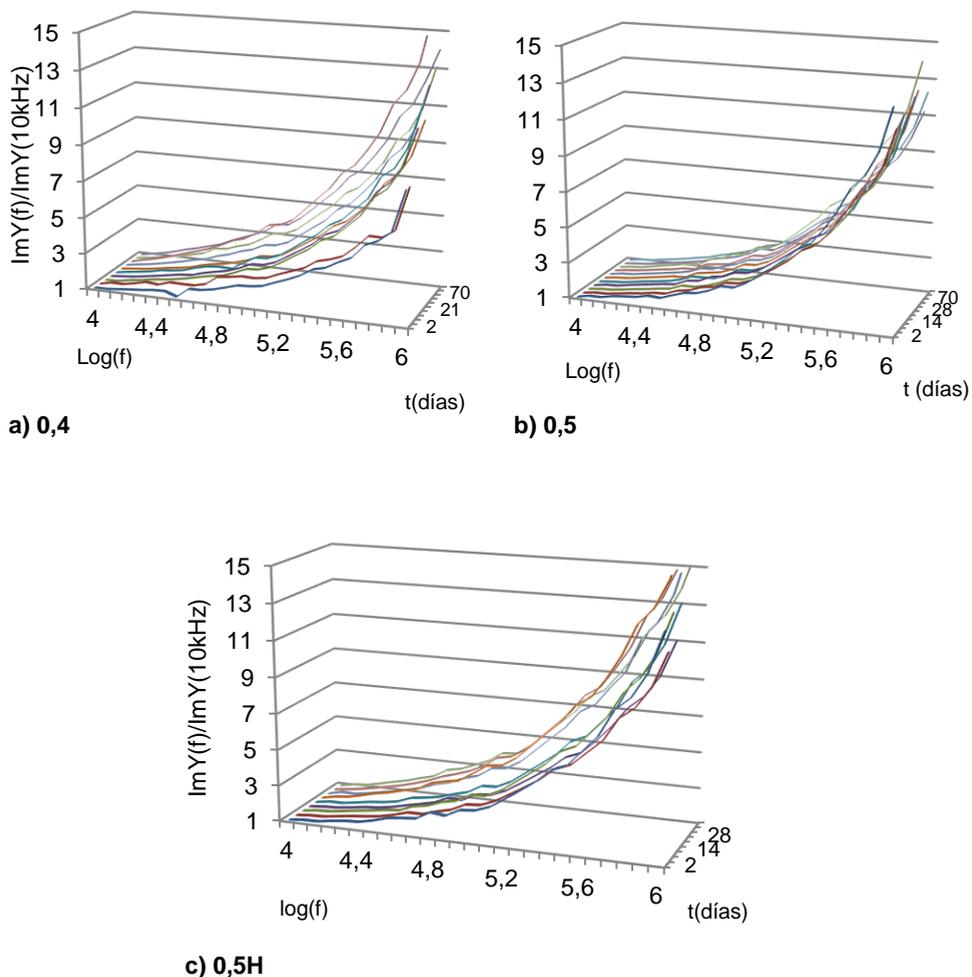


Figura 5.86. Relación $\text{Im}Y(f)/\text{Im}Y(10\text{kHz})$ en función de la frecuencia y el tiempo en días de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H.

En la Figura 5.87 se muestra más detalladamente este comportamiento, mediante el análisis de los valores extremos de la Figura 5.86.

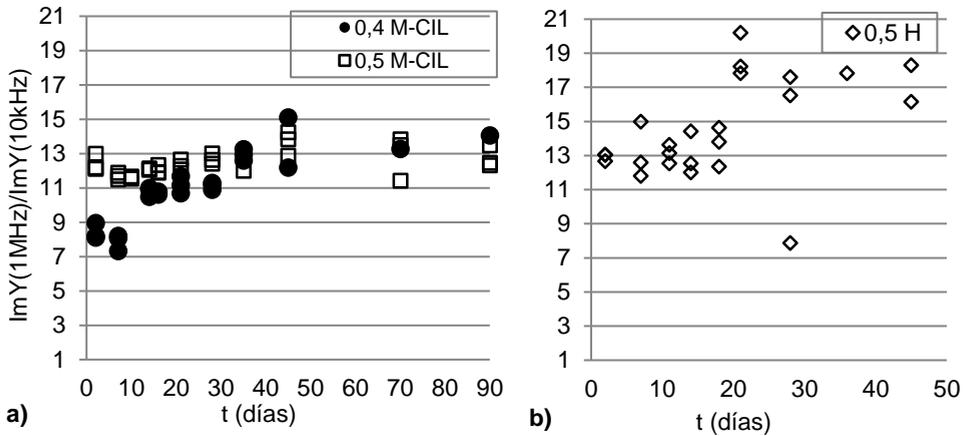


Figura 5.87. Relación $ImY(1MHz)/ImY(10kHz)$ en función del tiempo de las probetas de OPC (a) morteros 0,4 y 0,5 (b) hormigón 0,5H

El mortero de relación 0,5 presenta el primer día de medida valores en torno a 13 frente al mortero 0,4 que muestra valores por debajo de 9. Sin embargo, en su desarrollo con el tiempo de curado, prácticamente a partir del día 35 sus valores se igualan.

En la Figura 5.87 (b) se muestra la parte imaginaria del hormigón; los primeros días se mantiene alrededor de 13, y a partir del día 18 se desarrolla y aumenta hasta alcanzar valores entre 17 y 19, superiores a los valores obtenidos por los morteros.

Los mayores cambios en la conductividad imaginaria normalizada se producen en los primeros días de ensayo para los morteros y en edades más avanzadas para el hormigón.

En este caso, se observa una diferencia entre mortero y hormigón con la misma a/c 0,5 entre los días 20 y 50 de curado. El hormigón alcanza valores entre 17 y 19, más elevados que los del mortero (11-15). Los valores en este periodo de tiempo para los morteros prismáticos estaban entre 17 y 21. Estos datos demuestran que la medida de estos parámetros está influida por el tamaño y forma de la muestra.

5.2.2. Análisis de $R_p(f)$ de la impedancia representada como $R_p(f)/C_p(f)$

La Figura 5.88 (a) y (b) representa el parámetro $R_p(f)$ de los morteros 0,4 y 0,5 y la figura 5.88 (c) el parámetro $R_p(f)$ del hormigón, en función de la frecuencia

y del tiempo de curado. El parámetro $R_p(f)$, en un primer análisis nos muestra que dichos valores aumentan con el tiempo de curado y disminuyen ligeramente con la frecuencia.

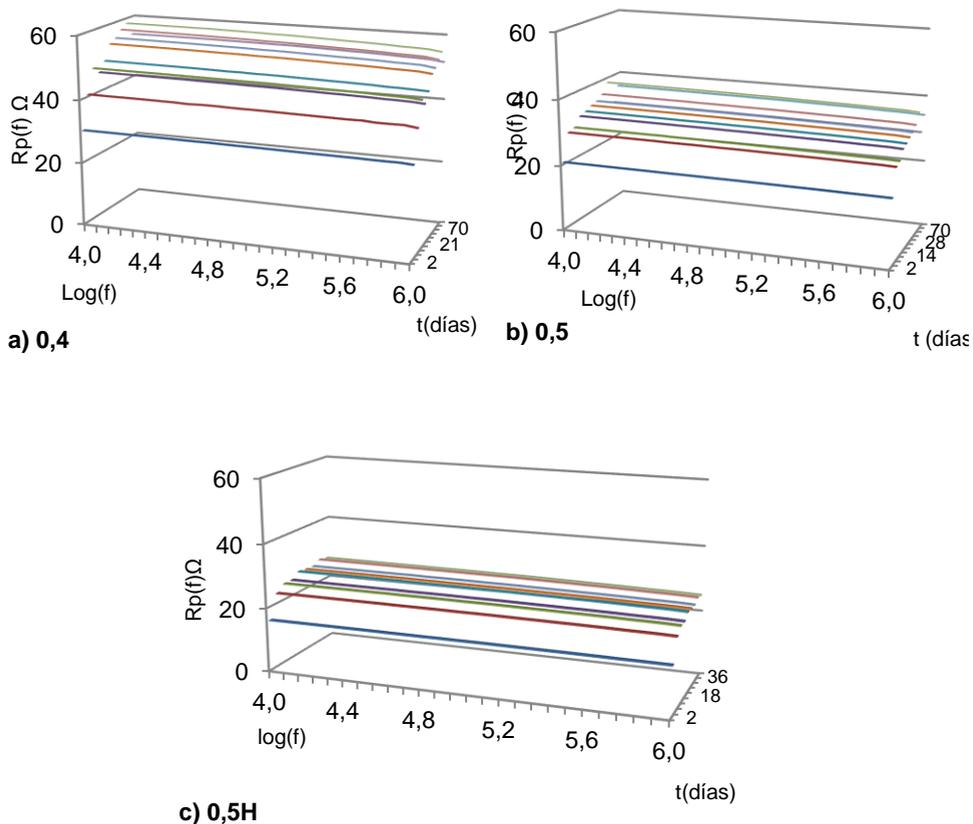


Figura 5.88. $R_p(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia y el tiempo en días de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) mortero 0,5H

Se puede observar que todos presentan un comportamiento similar, pero los valores mayores alcanzados varían en relación a la cantidad de agua empleada en la amasada. Tal y como se muestra en la Figura 5.88 (a), en el mortero con relación 0,4 los valores más elevados se aproximan a 60 Ω , a diferencia del mortero con relación 0,5 representado en la Figura 5.88 (b) donde se alcanzan valores máximos alrededor de 40 Ω . Sin embargo, el hormigón no supera los 30 Ω en todo su desarrollo. Podemos extraer por tanto la conclusión, que el valor de $R_p(f)$ es un parámetro que identifica claramente a los morteros en función de su relación a/c y también distingue entre el hormigón del mortero, para una misma relación a/c.

En la Figura 5.89 se representa el parámetro $R_p(f)$ de morteros y hormigón a las frecuencias de 10kHz y 1MHz.

Se puede observar que la conducción iónica en estos morteros y en el hormigón es similar para ambas frecuencias, tanto a 10kHz como a 1MHz. El parámetro $R_p(f)$ de los morteros va aumentando entre los días 1 y 45 de curado. A partir de 45 días, el valor de $R_p(f)$ se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, en el hormigón es a partir del día 18 cuando alcanza ese valor constante.

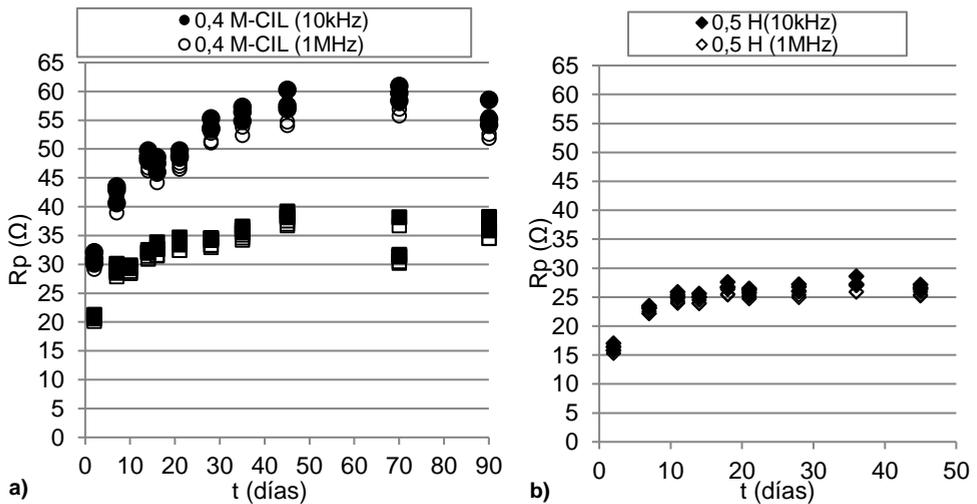


Figura 5.89. $R_p(f)$ en función del tiempo en días, para las frecuencias de 10kHz y 1MHz de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

Los valores más bajos de $R_p(f)$ los alcanza el hormigón, con valores de 25 Ω , después el mortero 0,5 con un valor alrededor de 35 Ω . El mortero 0,4 es el que registra mayores valores, hasta 60 ohmios aproximadamente.

Los morteros se ordenan en función del agua de amasado empleada y se demuestra la clara influencia del tamaño y cantidad de áridos entre las muestras de relaciones a/c 0,5 con arenas (mortero) o con áridos (hormigón).

La Figura 5.90 representa a título de ejemplo, la derivada de $R_p(f)$ respecto del logaritmo de la frecuencia, para morteros y el hormigón, a día 28.

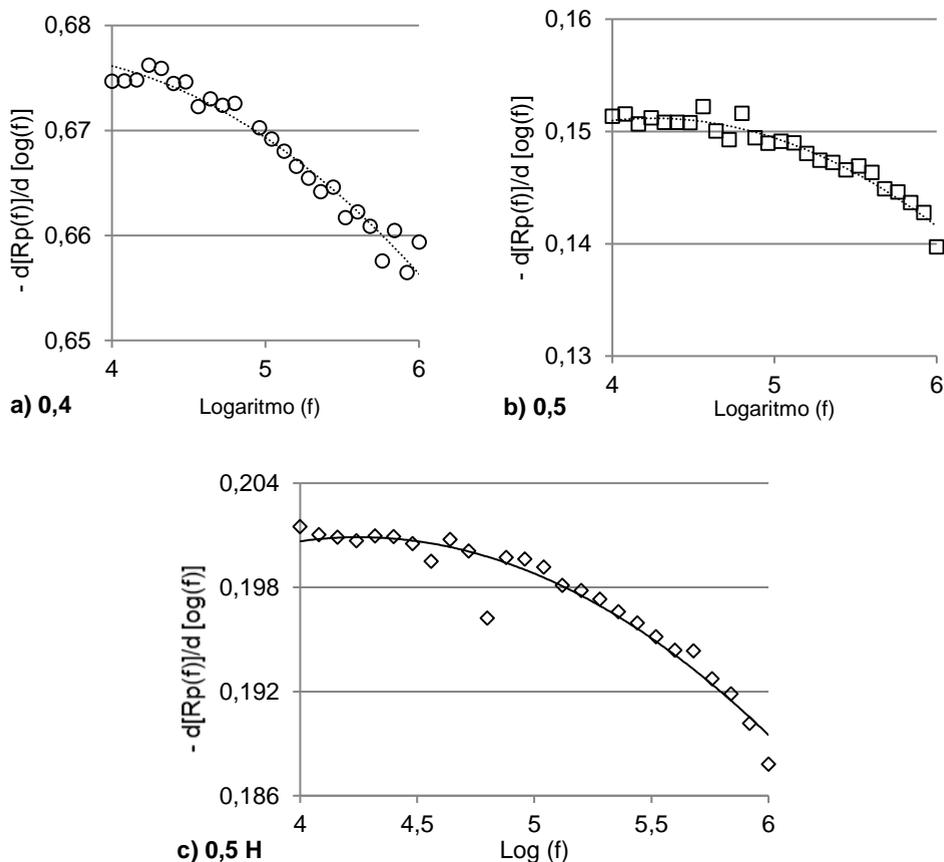


Figura 5.90. Derivada de Rp(f) frente al Log(f) a día 28 de medida de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

Todos los datos de derivada tienen la misma tendencia, son negativas, disminuyen con la frecuencia y tienden a un valor mínimo y constante alrededor de 10KHz.

El mortero de relación 0,4 tiende a un valor de la derivada de Rp(f) (-0,675) alrededor de 4,5 veces superior al que tiende el mortero de relación 0,5. Por lo que efectivamente la relación a/c caracteriza este parámetro en los morteros. El hormigón se sitúa con valores en torno a -0,2. Estos valores son superiores al del mortero de relación 0,5 por lo que también aquí se ve la influencia del árido empleado.

Las derivadas de los morteros cilíndricos son superiores a las de morteros prismáticos (-0,015). Este efecto puede deberse a que la impedancia de los morteros prismáticos, a esta frecuencia (10kHz), está influenciado por el efecto de los electrodos, mientras que, en las cilíndricas, este efecto está prácticamente eliminado.

Una vez analizada la evolución del parámetro $R_p(f)$ en función del tiempo se ha procedido al cálculo de $R_p(f \rightarrow 0)$ al que se le denomina R_{cp} . Se ha calculado teniendo en cuenta la derivada de $dR_p/d\log(f)$ alrededor de la frecuencia de 10 kHz.

Para ello se ha empleado la regresión lineal mostrada en la ecuación (7) del capítulo 4, de esta tesis. Los coeficientes de determinación R^2 de estos ajustes han sido $R^2 > 0,98$.

A continuación, se muestran en la Figura 5.91 los valores de R_{cp} de las tres probetas de cada mortero con relaciones 0,4 y 0,5, y de las tres probetas del hormigón, en función del tiempo de curado. Como se puede observar en la figura, la tendencia para todas ellas es similar, tal y como pasaba con los valores de $R_p(f)$. Los morteros evolucionan entre el día 1 y 45 y a partir de ese día todos tienden a un valor constante. El hormigón, no obstante, aumenta sólo en los primeros 10 días.

Los valores máximos que alcanzan son 60 Ω para el mortero 0,4, 40 Ω para el mortero 0,5 y entre 25-30 Ω en el hormigón.

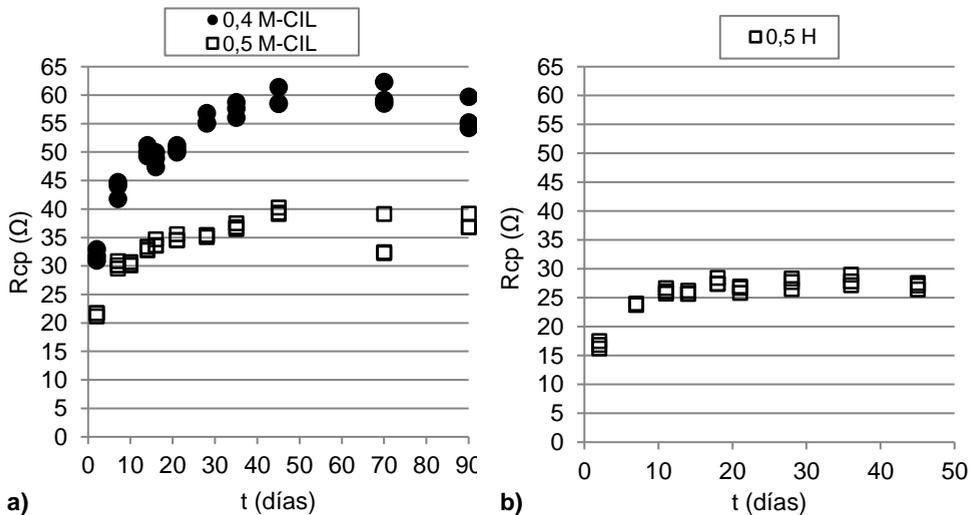


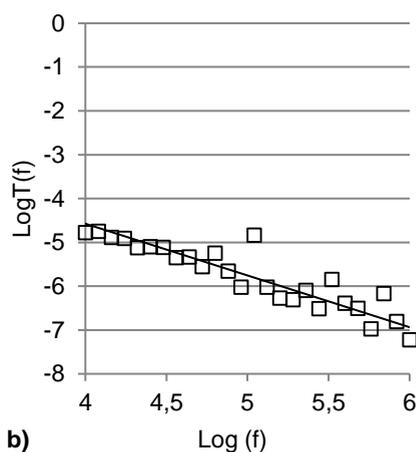
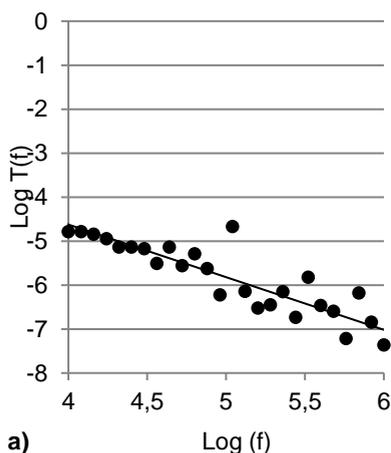
Figura 5.91 R_{cp} en función del tiempo de las probetas cilíndricas (a) morteros 0,4 y 0,5 (b) hormigón 0,5H

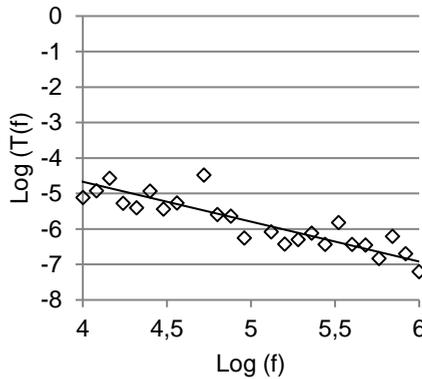
Los valores máximos de R_{cp} de probetas cilíndricas se corresponden con los obtenidos para muestras prismáticas. Esta circunstancia valida el método de medida en muestras cilíndricas, y por tanto confirma que R_{cp} para hormigón es inferior que para el mortero, con la misma relación a/c .

5.2.3. Análisis Diferencial de la Impedancia (DIA)

En la Figura 5.92 (a) y (b) se representa la constante de tiempo $T(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia, entre los valores 10kHz y 1MHz para los morteros de relaciones a/c 0,4 y 0,5 y en la Figura 5.92 (c) la $T(f)$ del hormigón, 28 días de curado. Se puede observar que la tendencia que siguen es similar, dado que es lineal frente al logaritmo de la frecuencia con pendiente negativa.

Se puede observar que la tendencia que siguen es similar. Todos ellos siguen una relación lineal decreciente con la frecuencia y con los mismos valores en los extremos del intervalo de frecuencia.





c)

Figura 5.92. $T(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia a día 28 de las probetas cilíndricas (a) morteros 0,4 (b) morteros 0,5 y (c) hormigón 0,5H

La Tabla 5.25 presenta las ecuaciones lineales para los morteros y el hormigón, en cuatro días de medida. Los coeficientes de regresión R^2 son superiores a 0,85. Las pendientes negativas de estos ajustes se encuentran en el intervalo 1,04 y 1,20 para todos ellos.

Del análisis de los resultados obtenidos en dichos ajustes, se puede extraer como conclusión general que los materiales fabricados de cemento portland, independientemente de su relación agua cemento, y de la geometría y el tipo/tamaño de áridos con los que se fabriquen, siguen una $T(f)$ similar, constante de tiempo del método DIA, por lo que se puede asumir que estos materiales tienen relajaciones tipo R/CPE.

Tabla 5.25 Ecuaciones lineales del método DIA para los morteros y hormigón

Día	0,4		0,5	
	Ecuación	R^2	Ecuación	R^2
28	$y = -1,20x + 0,16$	0,94	$y = -1,18x + 0,15$	0,96
35	$y = -1,37x + 1,04$	0,86	$y = -1,20x + 0,26$	0,96
45	$y = -1,13x - 0,17$	0,94	$y = -1,123x - 0,10$	0,96
70	$y = -1,11x - 0,16$	0,95	$y = -1,10x - 0,36$	0,97

0,5H		
Día	Ecuación	R²
14	$y = -1,04x - 0,56$	0,91
28	$y = -1,12x - 0,17$	0,90
35	$y = -1,11x - 0,20$	0,88
45	$y = -1,22x - 0,36$	0,87

5.2.4. Análisis del Circuito Eléctrico Equivalente (CEE)

En la Figura 5.93 se muestra el diagrama de Nyquist de la impedancia de morteros y hormigón entre los días 2 y 45 de curado.

Lo más destacable de esta figura es que la gráfica sólo muestra la rama de alta frecuencia, carece de la rama asociada a la impedancia de la interfase del electrodo, porque el método de medida aplicado elimina en gran medida su efecto.

Tanto la parte real $Re(Z)$ como la parte $Im(Z)$ aumentan con el tiempo de curado. En hormigones los valores de $Re(Z)$ e $Im(Z)$ son inferiores respecto a los de los morteros.

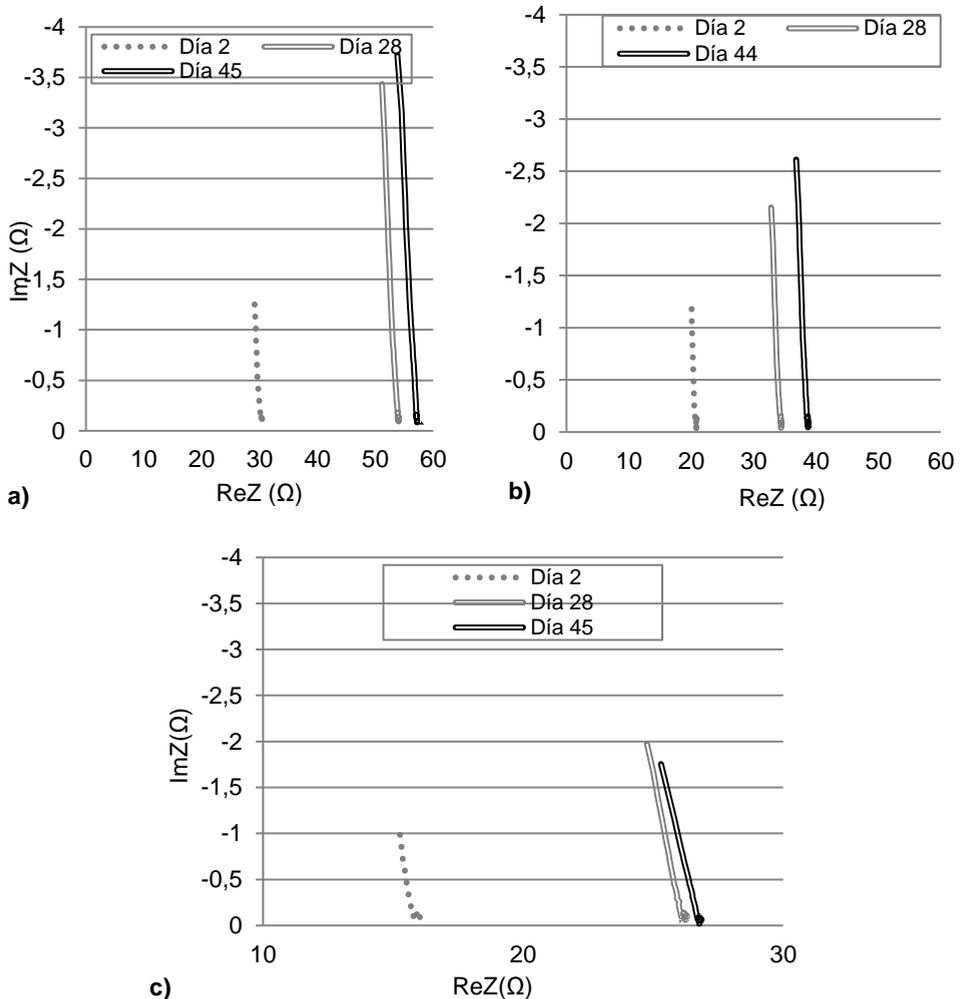


Figura 5.93. Z-plot [(Re(Z) frente -Im(Z)] los días 2, 28 y 45 de curado de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

En la Figura 5.94 (a) y (b) se representa el diagrama de Bode del mortero de relación 0,5 y el del hormigón (con la misma relación a/c), a modo de ejemplo. Se observan curvas similares para los tres días representados. Es importante destacar que, en las zonas de mínima admitancia Im (entre 1kHz y 10 kHz) estas curvas se solapan. Se observa que el valor de Im(Z) para frecuencias menores a 1KHz es casi nulo, lo

que demuestra que no hay apenas efecto electrodo en las medidas, debido al método de medida aplicado.

La parte imaginaria de la conductividad está más evolucionada en morteros que en el hormigón para los mismos días de curado.

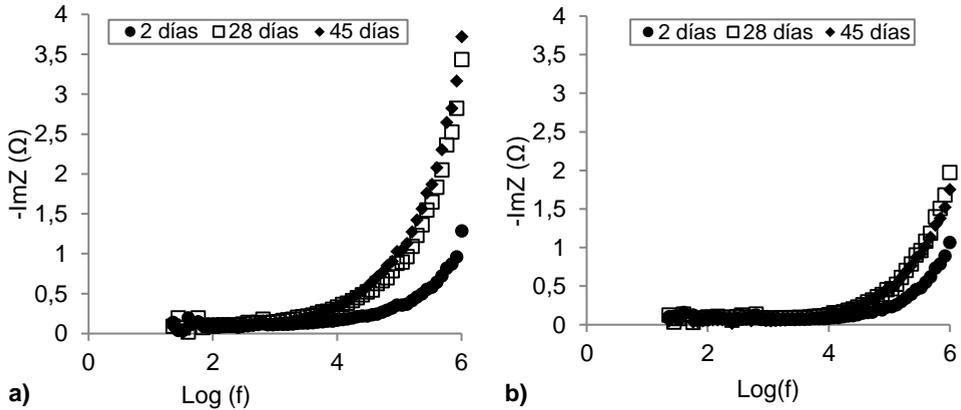


Figura 5.94 (a) y (b). Curvas de Bode [-Im(Z) frente a Log (f)] (a) mortero cilíndrico de relación 0,5 y (b) hormigón 0,5

El circuito propuesto es similar al que se ha aplicado a los morteros prismáticos, dado que se elimina el R/CPE del electrodo:

R_s -(R_1 /CPE₁) -(R_2 /CPE₂) y se muestra en la Figura 5.95

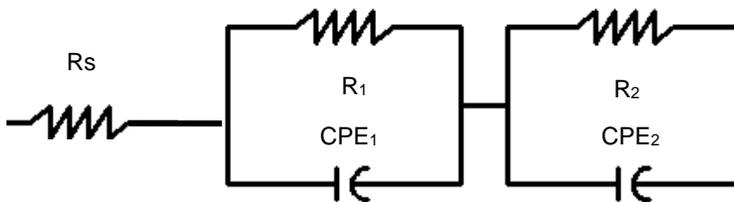


Figura 5.95. Circuito eléctrico equivalente (CEE) sin electrodo

Así pues, se asocian 6 parámetros que caracterizarán el CEE que se muestran en la siguiente Tabla 5.26.

Tabla 5.26 Parámetros eléctricos que caracterizan el CEE sin electrodo

	Solución conductora	Electrodo	Mortero-Hormigón	
Elementos eléctricos	R_s	CPE_0	R_1/CPE_1	R_2/CPE_2
Parámetros asociados	R_s	$Q_0; \alpha_0$	$R_1; Q_1; \alpha_1$	$R_2; Q_2; \alpha_2$

La aplicación del LEVM a la impedancia del mortero cilíndrico es diferente al prismático, pues presenta más problemas. Probablemente porque la parte de la impedancia del electrodo remanente complica el ajuste de la relajación de baja frecuencia T_1 . Hay que tener en cuenta que los resultados que se obtienen con el programa empleado dependen del valor inicial de los parámetros en el proceso iterativo. El programa encuentra un conjunto de parámetros que minimizan el residual entre valores experimentales de la impedancia y los correspondientes al CEE, pudiendo obtenerse diferentes resultados para diferentes conjuntos de parámetros de partida, aun aplicando un mismo CEE. Por lo tanto, el objetivo es buscar resultados de un CEE que tengan un significado físico. La metodología usada para encontrar los parámetros R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2 , α_1 y α_2 con un significado físico parte de darle un valor $\alpha_1=0,5$ fijo o $\alpha_2=1$ fijo o bien buscando el valor de R_1 fijo que consigue $\alpha_1=0,5$, debido a que no se consiguió obtener estos valores con α_1 y α_2 libres como ocurría en las probetas prismáticas. Con este procedimiento se obtiene un amplio intervalo de valores de los parámetros variando los puntos de partida, pero siempre con valores de α_1 alrededor de 0,5 y de α_2 menor o igual que 1, que son intervalos de los exponentes con significado físico.

5.2.4.1. Relajaciones en la impedancia

En la Figura 5.96 se han representado las dos relajaciones de los morteros (R_1/CPE_1 y R_2/CPE_2) y del hormigón, con α_1 fijo y con α_2 fijo. A todos se les atribuye una constante de tiempo característica T_1 y T_2 respectivamente, y su frecuencia de tiempo característica F_1 y F_2 respectivamente.

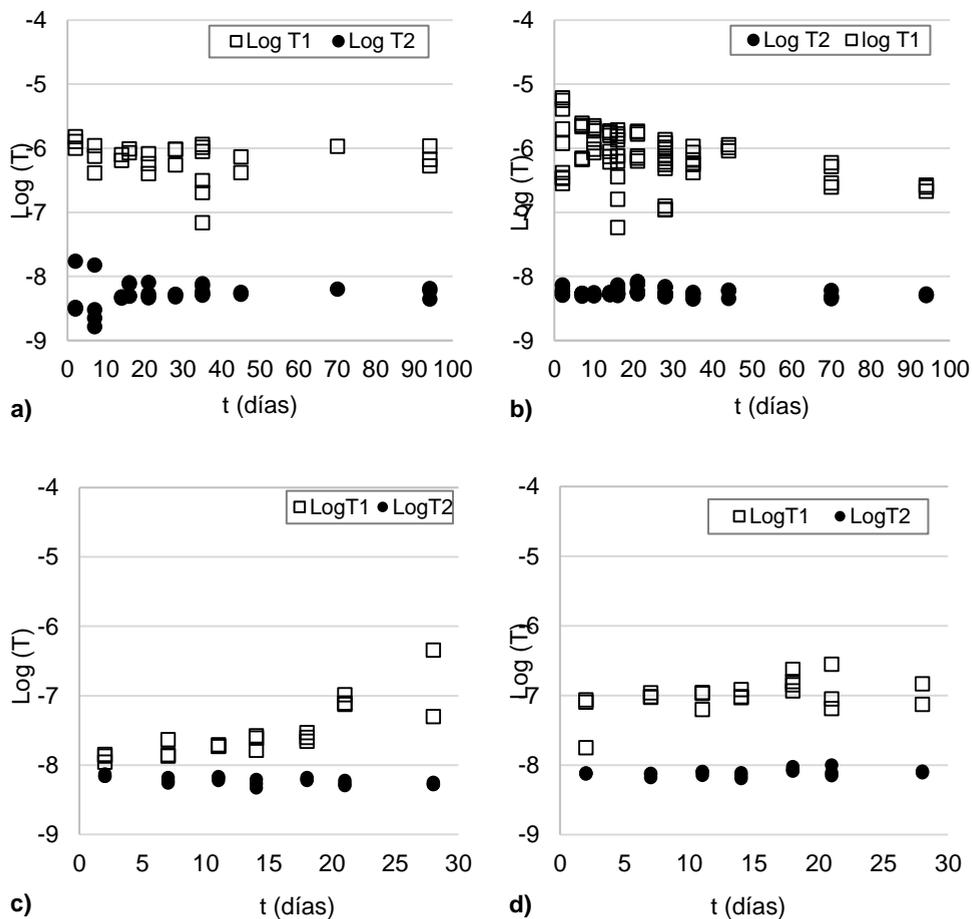


Figura 5.96. T_1 y T_2 frente al tiempo de probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 (c) hormigón 0,5 con $\alpha_1=0,5$ y (d) hormigón 0,5 con $\alpha_2=1$

Se observa que ambos morteros tienden a un valor de $\text{Log}(T_1)$ de -6 con menor dispersión en el mortero de relación 0,4, pero que caracteriza esa primera relajación.

La segunda relajación está determinada por el $\text{log}(T_2)$ aproximadamente con un valor de -8,4 en ambos morteros. Y no se aprecia prácticamente dispersión en los datos.

En cuanto a las muestras de hormigón que se han representado en la figura 5.96 (c) y (d), se ve cómo el valor de la primera relajación T_1 varía mucho si se fija el valor de $\alpha_1=0,5$ pero se mantiene alrededor de 10^{-7} (s) si se fija $\alpha_2=1$.

Y sin embargo la segunda relajación T_2 es independiente del valor de α_1 o α_2 , siendo siempre constante, alrededor de un valor de 10^{-8} (s).

Esta segunda relajación es característica de la conductividad iónica del gel SCH. Y el valor obtenido es prácticamente el mismo al encontrado en las muestras prismáticas. El hecho de repetirse el rango de valores donde se produce la segunda relajación con diferentes geometrías y volúmenes y materiales, así como con distintas celdas de medida, indica que las medidas de impedancia eléctrica con los métodos propuestos detectan de manera eficaz, la relajación a alta frecuencia correspondiente al material tipo gel.

En resumen, en materiales OPC analizados hay dos relajaciones, la correspondiente al gel SCH con $T_2=10^{-8}$ (s) y la correspondiente a la interfase entre la porosidad capilar y el gel, $T_1=10^{-6}$ (s) para el mortero cilíndrico y $T_1=10^{-7}$ (s) para el hormigón cilíndrico. Si se compara con los morteros prismáticos, $T_1=10^{-5}$ (s) y $T_2=10^{-8}$, se puede concluir que la relajación T_2 asociada al gel no cambia ni con la geometría ni con la cantidad ni con el tamaño del árido, mientras que la relajación T_1 sí que está influida tanto por la geometría como por el tamaño del árido [42].

5.2.4.2. Resistencias eléctricas del CEE

En la Figura 5.97 se representan las resistencias R_1 y R_2 asociadas a las dos relajaciones en función del tiempo de curado.

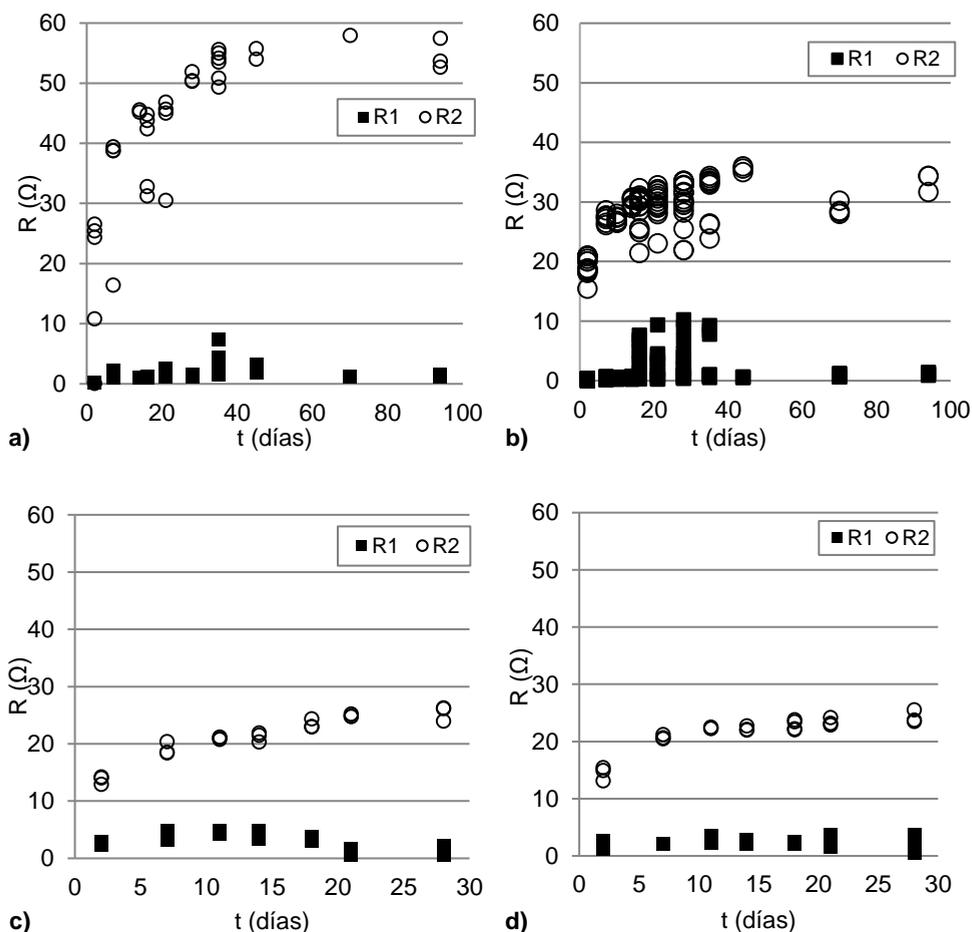


Figura 5.97. R_1 y R_2 frente al tiempo de probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 (c) hormigón 0,5 con $\alpha_1=0,5$ y (d) hormigón 0,5 con $\alpha_2=1$

Como se puede observar, el valor del parámetro R_2 es superior al valor del parámetro R_1 tanto en morteros como en el hormigón, dado que la resistividad de la capilaridad gel es mucho mayor, debido al tamaño de poro tan pequeño en el que se produce la conductividad iónica. Además, en todos ellos el valor de R_1 siempre se sitúa en valores por debajo de 10Ω (como sucedía en los morteros prismáticos)

El valor del parámetro R_2 en el mortero de relación a/c 0,4 va creciendo desde los primeros días de medida hasta el día 45, a partir del cual alcanza los valores más

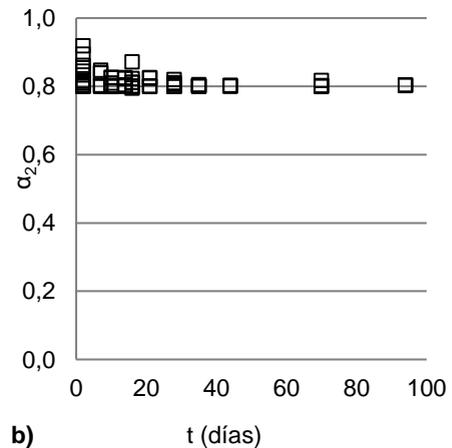
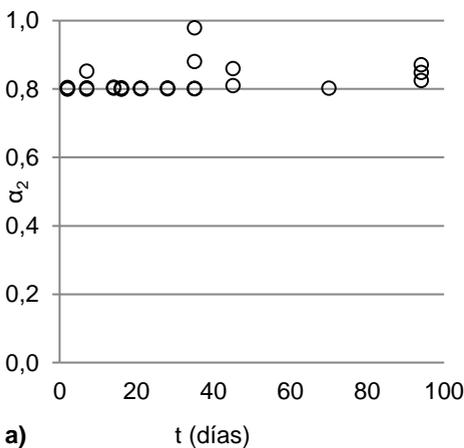
elevados próximos a 60Ω , mientras que el mortero de relación a/c 0,5, a partir del día 28 prácticamente se mantiene constante con valores alrededor de 35Ω .

Como se ha comentado, el hormigón tiene valores de resistencia menores, y son independientes del valor de α fijado. Los valores más altos a los que llega se sitúan alrededor de 25Ω .

Para terminar el análisis de los parámetros eléctricos, se ha representado en la Figura 5.98 el valor del parámetro α_2 de los morteros y del hormigón, dado que caracteriza la fase gel de las muestras, en concreto a los productos tipo gel SCH que forman por la hidratación del cemento.

Como se observa, todos se sitúan en torno a un valor de 0,8 que caracteriza la fase gel, independientemente del tipo de probeta empleada y relación a/c. El mortero de relación 0,4 es constante desde el inicio y no varía prácticamente en el rango de edades estudiado; sin embargo, el mortero con relación a/c 0,5 inicia con valores por encima de 0,8, es decir, próximos a la unidad en el primer día de medida, pero va decreciendo con los días de curado hasta que se mantiene constante en el valor de 0,8, característico de los productos de hidratación SCH, como se observó en el análisis de morteros de OPC prismáticos.

En el hormigón, α_2 comienza con valores próximos a 1, va disminuyendo progresivamente y alrededor del día 20 ya ha alcanzado el valor de 0,8, característico del gel. Esta ligera disminución es debida, probablemente, a las dificultades encontradas en la búsqueda del CEE.



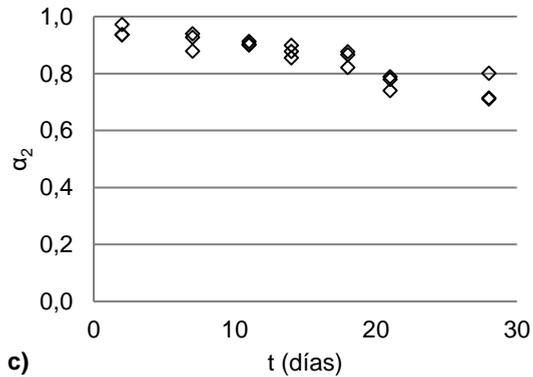


Figura 5.98. α_2 en función del tiempo para probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

5.2.5. Análisis de las propiedades mecánicas

En este apartado se presentan los resultados de resistencia mecánica de los morteros de cemento Portland obtenidos para cada una de las relaciones a/c y del hormigón, durante los siguientes tiempos de ensayo: 7, 14, 28, y 90 días de curado.

La Figura 5.99 muestra la evolución de la resistencia a compresión de los morteros y el hormigón en función de los días de curado. Como se puede observar los valores obtenidos a compresión de todas las muestras están en un rango de resistencias en el intervalo entre 35 y 56 MPa.

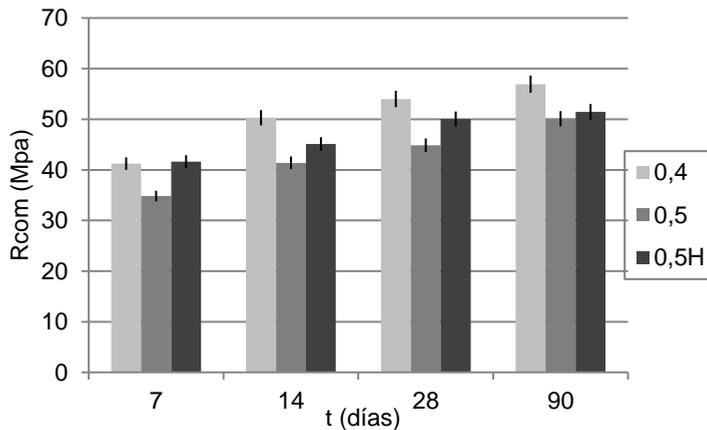


Figura 5.99. Resistencia mecánica a compresión de las probetas cilíndricas de morteros y hormigón de OPC.

A día 7 de curado, el mortero con relación a/c 0,4 tiene una resistencia a compresión de 41,2 MPa, similar a la del hormigón, con 41,63 MPa. Sin embargo el mortero de relación a/c 0,5 tiene menor resistencia, con 34,83 MPa. Todos siguen una evolución creciente de resistencias con la edad de curado, siendo el mortero 0,4 el que obtiene datos de resistencia mayores en cualquier día de ensayo, y llega a 56 MPa a día 90 de curado. A esa edad, el hormigón y el mortero, ambos de relación a/c 0,5, prácticamente igualan sus resistencias.

5.2.6. Modelos de hidratación

Se ha aplicado el modelo de hidratación de Knudsen modificado, con los datos obtenidos de resistencia mecánica a compresión (R_{com}), resistividad eléctrica (R_{cp}) y de resistividad eléctrica en corriente continua (pdc) en probetas cilíndricas de OPC, tanto en mortero como con hormigón.

- R_{com}

La Figura 5.100 muestra el modelo de hidratación propuesto para las relaciones 0,4; 0,5; 0,5H con el tiempo, del parámetro R_{com} normalizada respecto del valor de 7 días de curado, que es el primer dato de resistencia medido. mecánica.

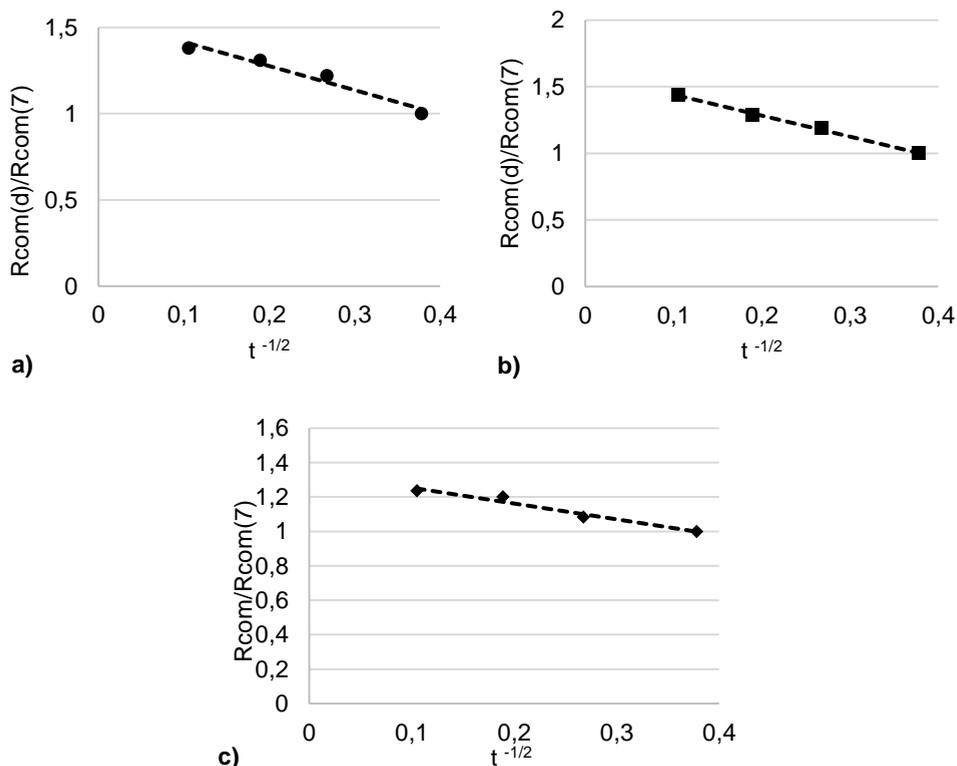


Figura 5.100. Modelo de hidratación para el parámetro R_{com} para las probetas cilíndricas de (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

Se observa en todas ellas que la R_{com} evoluciona de forma lineal en función de la variable temporal del modelo. El máximo valor es 1,4 para morteros y alrededor de 1,2 para hormigón. La pendiente de las rectas, que se muestran en la Tabla 5.27 detallan la velocidad de hidratación de los morteros.

Tabla 5.27. Modelo de hidratación para probetas cilíndricas de mortero y hormigón.

$$y=R_{com}(d)/R_{com}(7), x=t^{-1/2}$$

Mortero/Hormigón	Ecuación	R ²
0,4	$y = -1,40x + 1,56$	0,96
0,5	$y = -1,58x + 1,60$	0,99
0,5H	$y = -0,92x + 1,35$	0,96

Se identifica la de mayor pendiente la del mortero con la relación a/c 0,5 debido a que es la que mayor agua de amasado posee, hidratando mayor cantidad de partículas de cemento en sus primeras horas. El hormigón presenta una menor velocidad.

- R_{cp}

La Figura 5.101 muestra la evolución del parámetro normalizado de R_{cp} respecto de 2 días de curado, para para probetas cilíndricas de morteros y hormigón.

Los valores máximos alcanzados son 1,8-1,9 en morteros y 1,7 para hormigón.

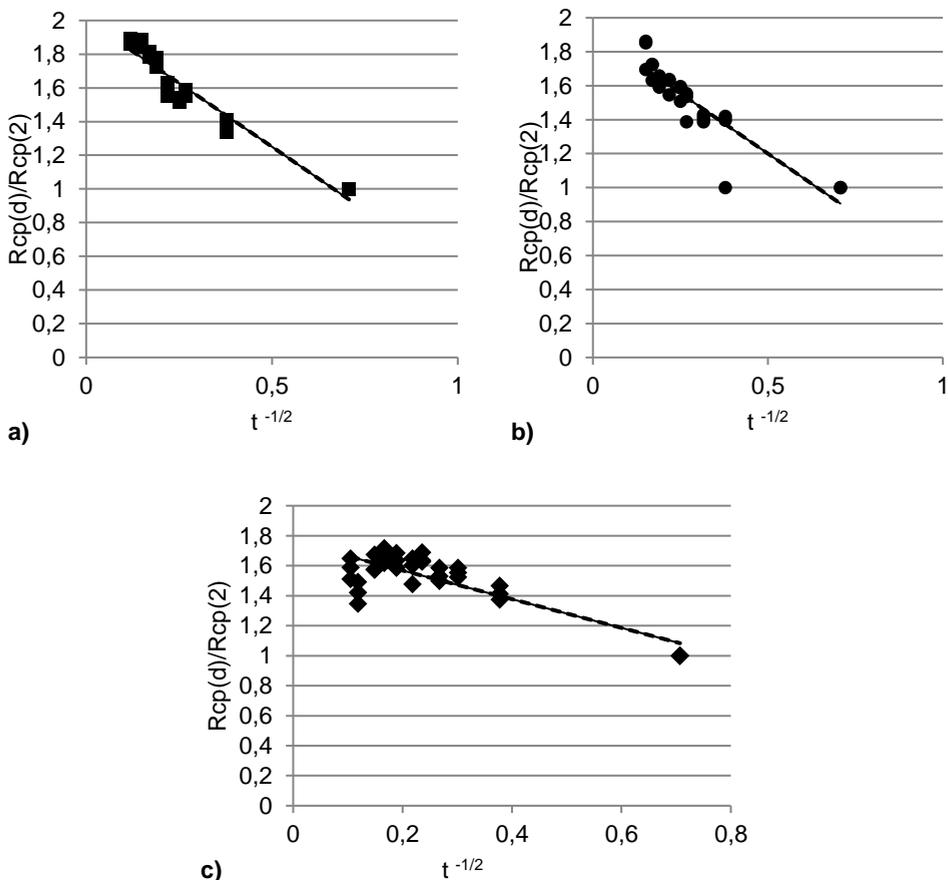


Figura 5.101. Modelo de hidratación para el parámetro R_{cp} para las probetas cilíndricas de (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

Las pendientes de las rectas y la ordenada en el origen se detallan en la Tabla 5.28.

Tabla 5.28. Modelo de hidratación para probetas cilíndricas de mortero y hormigón.

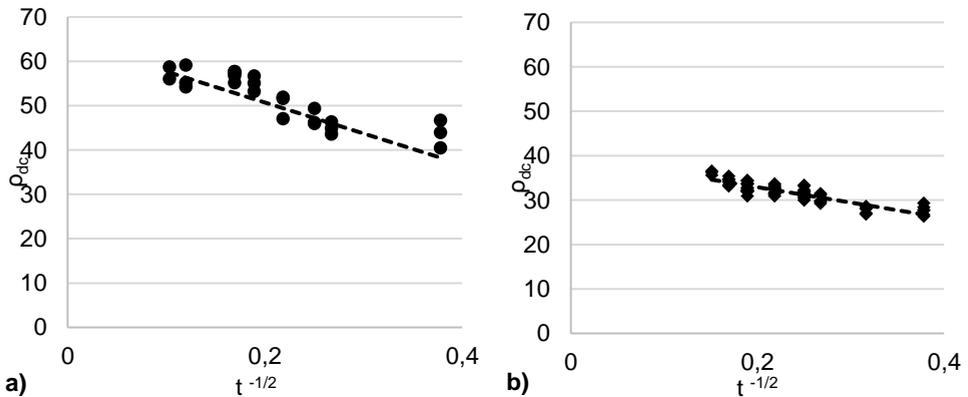
Mortero/Hormigón	Ecuación $y=R_{cp}(t)/R_{cp}(2), x=t^{-1/2}$	R ²
0,4	$y = -1,51x + 2,00$	0,93
0,5	$y = -1,42x + 1,91$	0,80
0,5H	$y = -0,96x + 1,76$	0,70

La pendiente o velocidad de hidratación en este parámetro en los morteros cilíndricos no está ordenada por la relación agua cemento, a diferencia de lo que ocurría con el parámetro Rcom, para morteros cilíndricos, y con este mismo parámetro en los morteros de OPC

Tanto en morteros como en hormigón Rcom y Rcp presentan pendientes del mismo orden, indicando que Rcp puede ser un buen parámetro para estimar la resistencia mecánica a la compresión en probetas cilíndricas.

• ρ_{dc}

En la figura 5.102 se ha representado el modelo de hidratación para la resistividad eléctrica en corriente continua ρ_{dc} en probetas cilíndricas de morteros y hormigón.



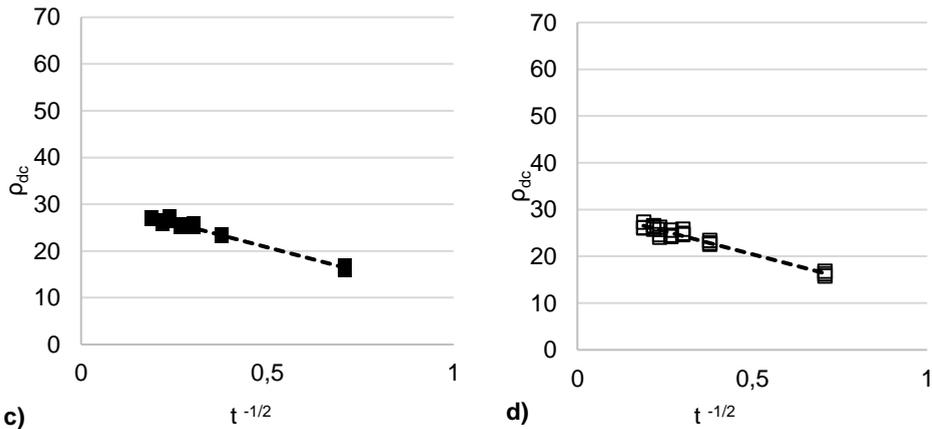


Figura 5.102. ρ_{dc} frente a la variable temporal $t^{-1/2}$ en probetas cilíndricas de (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 (c) hormigón 0,5H con $\alpha_1=0,5$ y (d) hormigón 0,5H con $\alpha_2=1$

Tanto los morteros como el hormigón siguen una evolución lineal con la variable temporal.

Se puede observar como el hormigón, mostrado en la Figura 5.102 (c) y (d), no tiene una dependencia del valor de α empleado para caracterizar el modelo de hidratación, dado que en ambos supuestos tanto la pendiente de la recta, como su ordenada en el origen, son iguales.

En la Tabla 5.29 se muestra el modelo de hidratación propuesto para los datos de ρ_{dc} normalizados al primer día de medida (el menor de los valores), para las probetas cilíndricas de los morteros y hormigón.

Tabla 5.29. Ecuaciones de ρ_{dc} en función de la variable temporal, de las probetas cilíndricas. $y=\rho_{dc}(t)/\rho_{dc}(\min)$, $x=t^{-1/2}$

Mortero	Ecuación	R ²
0,4	$y = -1,40x + 1,44$	0,73
0,5	$y = -1,19x + 1,37$	0,80
Hormigón	Ecuación	R ²
0,5H α_1 fijo / α_2 fijo	$y = -1,11x + 1,67$	0,98

Las pendientes para los morteros son superiores a las del hormigón. Sin embargo, igual que ocurría en R_{cp} tampoco las pendientes de R_{cp} reflejan la relación a/c . Si se comparan con R_{com} y R_{cp} , las pendientes son parecidas, a excepción del mortero 0,5.

Las pendientes para morteros cilíndricos son muy diferentes de las encontradas para morteros prismáticos.

El parámetro p_{dc} , no presenta la misma velocidad de hidratación que R_{com} y R_{cp} en probetas cilíndricas.

5.2.7. Porosimetría de Mercurio

Teniendo los resultados de intrusión de Porosimetría de mercurio, se procesó la información suministrada graficando las curvas acumuladas y el tamaño de distribución de poros por volumen de intrusión. Se identificó el tamaño medio de poros como el equivalente al diámetro en el que se introduce el 50% del volumen de mercurio. Los resultados se muestran en la Figura 5.103 donde se representa la gráfica del volumen diferencial de intrusión $-dV/d(\log r)$ frente al radio de poros [43] para determinar el radio crítico, como el pico en la curva de cada muestra de mortero [44].

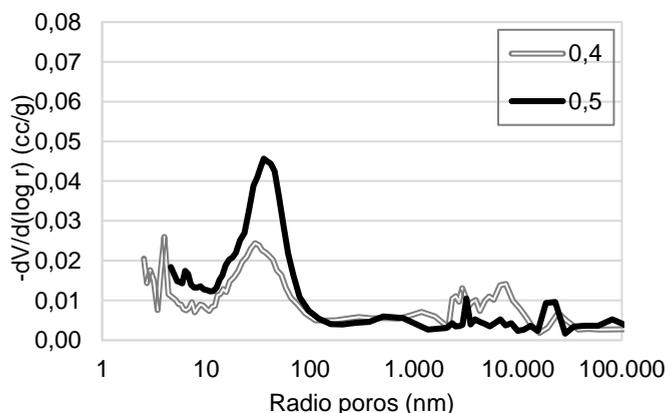


Figura 5.103 Distribución de tamaño de poro diferencial morteros cilíndricos.

Los picos de las curvas muestran el radio crítico en el que el mercurio entra de forma más rápida sin tener que aplicar más presión, por lo tanto, indica la zona donde los poros están conectados entre sí.

El volumen diferencial de intrusión de mercurio crítico, mostrado en la Figura 5.104 varía en función de la relación a/c. Este valor es el volumen de mercurio introducido a partir de la obtención del radio crítico, siendo menores para la relación a/c 0,4 y mayores para 0,5 demostrando que por lo tanto, que el factor del agua de amasado es determinante en este caso.

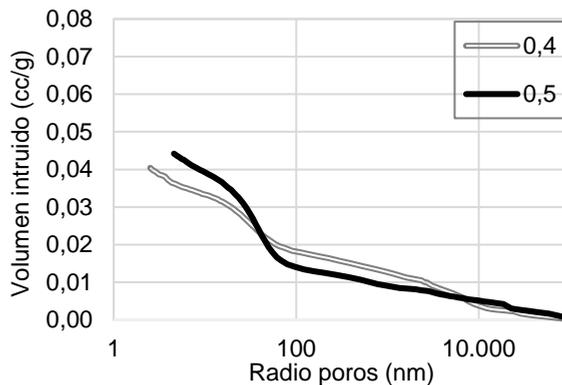


Figura 5.104. Curvas de volumen acumulado de las probetas de mortero cilíndricas.

La Tabla 5.30 recoge los datos de Porosimetría de mercurio. Los poros tienen un radio crítico entre 32 y 38 nm, y estos tamaños corresponden a poros capilares, consecuencia del volumen ocupado por el agua no combinada de la hidratación del cemento.

Tabla 5.30. Datos de porosimetría de mercurio de mortero cilíndrico a día 90

	Relación morteros	Porosidad (%)	Radio crítico (nm)	Radio medio (nm)
Morteros	0,4	9,67	32,21	27,43
	0,5	12,04	38,70	31,11

Para establecer una comparación respecto de los morteros fabricados en probetas cilíndricas a las prismáticas, se ha realizado el ensayo de Porosimetría de mercurio a las probetas de OPC prismáticas de relaciones 0,4 y 0,5.

En las Figuras 5.105 y 5.106 se ha graficado el volumen diferencial de intrusión de mercurio (Hg) crítico, y como se puede observar, varía dependiendo de la relación a/c. Este valor es el volumen de mercurio introducido a partir de la obtención del radio crítico, siendo menores para la relación a/c 0,4 y mayores para la relación 0,5.

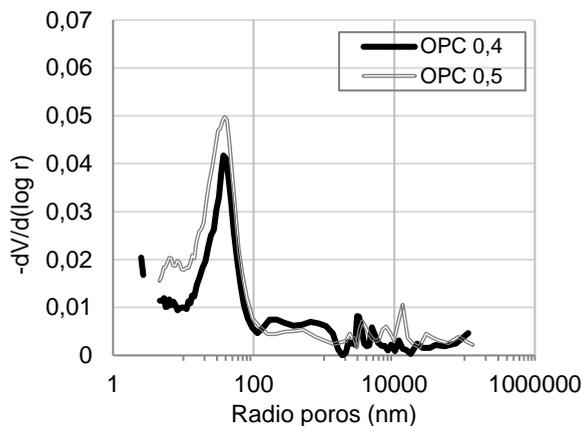


Figura 5.105 Distribución de tamaño de poro diferencial morteros prismáticos.

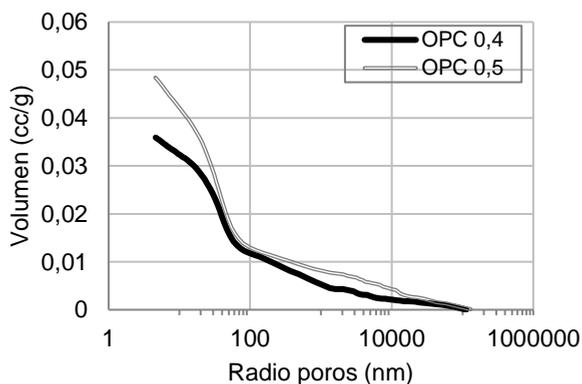


Figura 5.106. Curvas de volumen acumulado de las probetas de mortero prismáticos.

La siguiente Tabla 5.31 recoge los datos de porosimetría de mercurio de los morteros. Los poros tienen un diámetro crítico sobre 40nm, estos tamaños corresponden a poros capilares, consecuencia del volumen ocupado por el agua no consumida en la hidratación y valores normales para este tipo de relaciones a/c.

Tabla 5.31. Porosimetría de mercurio de los morteros de OPC 0,4 y 0,5

	Porosidad (%)	Ø crítico poro (nm)	Ø medio (nm)	Tortuosidad
OPC 0,4	11,36	40,30	24,20	12,64
OPC 0,5	13,13	41,87	25,95	13,98

La porosidad total muestra que, a mayor relación a/c mayor porosidad total. Así como la mayor tortuosidad de las matrices.

Y en general se ven diferencias en la porosidad de las muestras, superior en probetas prismáticas, así como en los tamaños críticos de poro. Bien debido a la geometría de los morteros analizados o al tipo de compactado de las mismas.

5.2.8. Conclusiones parciales

El objetivo de este apartado es comparar los resultados de los métodos aplicados con diferentes tamaños y formas de las probetas, y con el árido diferente que se incorpora en el hormigón.

1. La conductividad real con la frecuencia no varía entre morteros con diferente tipo de probeta ni tampoco con el hormigón.
2. La conductividad imaginaria varía con el tipo de probeta y también es diferente entre el mortero y el hormigón para una misma relación a/c. Esto indica que la hidratación se ve afectada por el tamaño de la muestra y por el tamaño y cantidad de árido.
3. El hormigón 0,5 tiene menor valor de $R_p(f)$ que el mortero 0,5 a pesar de que tiene menos agua (23% frente a 26%), menos cemento (12% frente a 16%) y más árido (67% frente a 58%). Estos datos demuestran que la conductividad iónica se encuentra principalmente en la ITZ de

los áridos, la cual además está percolada por su elevado porcentaje (67%).

4. Los valores máximos de R_{cp} de probetas cilíndricas en el periodo en que se estabilizan se corresponden con los obtenidos para muestras prismáticas. Esta circunstancia valida el método de medida en muestras cilíndricas, y por tanto confirma que R_{cp} para el hormigón es inferior que para el mortero con la misma relación a/c.
5. El método DIA indica que se encuentra el mismo tipo de relajación distribuida tipo R/CPE en pequeñas probetas prismáticas que en grandes probetas cilíndricas.
6. El método de medida de impedancias en probetas cilíndricas permite eliminar casi totalmente la impedancia debida al electrodo. La impedancia residual puede dificultar la búsqueda del CEE sobre todo en la relajación de baja frecuencia T_1 .
7. La constante de tiempo T_2 que se asocia a la relajación en el gel SCH, se manifiesta en todos los materiales, mortero y hormigón, y en todos los tamaños de probeta, con un valor característico de 10^{-8} s. Su exponente característico α_2 está alrededor de 0,80 excepto para el hormigón, en el que se han encontrado más dificultades para encontrarlo.



5.3 Bibliografía

- [1] Z. Stoynov, D. Vladikova. Differential Impedance Analysis. Centre of excellence Poemes series. Academic publishing House M. Drinov. Sofia (2005).
- [2] D. Vladikova, Z. Stoynov. Secondary differential impedance analysis. A tool for recognition of CPE behavior. Journal of electroanalytical chemistry, vol. 572 pp. 377-387 (2004).
- [3] P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita, O. Devos, B. Tribollet, V. Roche, R. P. Nogueira. On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters alpha and Q in electrochemical impedance spectroscopy. Electrochimica Acta, vol. 72, pp. 311-315. (2012).
- [4] T. Jacobsen, K. West. Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. Electrochimica Acta, vol. 40, pp. 255-262 (1995).
- [5] E. Cuervo-Reyes, C. Philip Scheller, M. Held, U. Sennhauser. A unifying view of the constant-phase-element and its role as an aging indicator for Li-ion batteries. Journal of the electrochemical Society, vol. 162 nº 8, pp. A1585-A1591 (2015).
-

- [6] C. Tsonos, I. Stavrakas, C. Anastasiadis, A. Kyriazopoulos, A Kanapitsas, D. Triantis. Probing the microstructure of cement mortars through dielectric parameters' variation. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, vol. 70, pp. 576-583 (2009).
- [7] I. Rubinstein, B. Zaltzman, A. Futerman. Reexamination of electro-diffusion time scales. *Physical Review*, vol. 79, 021506 (2009).
- [8] J. R. Macdonald. Utility of continuum diffusion models for analyzing mobile-ion immittance data: electrode polarization, bulk, and generation-recombination effects. *Condensed Matter*, vol. 22, n° 49 (2010).
- [9] J. M. Cruz, I. C. Fita, L. Soriano, J. Payá y M. V. Borrachero. The use of electrical impedance spectroscopy for monitoring the hydration products of Portland cement mortars with high percentage of pozzolans, *Cement and Concrete Research*, vol. 50 pp. 51-61. (2013).
- [10] E. W. Washburn. *Physical Review*. (1921).
- [11] C.R. Bowen, D.P. Dent, T.P. Almond, T. Comyn. Modelling power law dependencies of frequency dependent AC conductivity and permeability of conductor-relaxor composites. *Ferroelectrics*. Vol. 320, pp. 166-175 (2008).
- [12] A. Berg, G.A. Niklasson, K. Brantervik. Dielectric properties of cement mortars as a function of water content. *Journal Application Physics*. Vol. 71, pp. 5897-5903 (1992).
- [13] J.R. Mcdonald. Impedance Spectroscopy. *Annals of biomedical Engineering*. Vol. 20, pp. 289-305 (1992).
- [14] A. Berg, G. Niklasson, K. Brantervik, G. Hedberg, L. Nilsson. Dielectric properties of cement mortar as a function of water content. *Journal Applications Physics*, vol. 71. Pp. 5897-5903 (1992).
- [15] S. Yoon, H. Kim, R. Hill. The dielectric response oh hydrating porous cement paste. *J. Phys. D*. Vol 29. Pp 869 (1996)
- [16] L. Cui, J. H. Cahyadi, Permeability and pore structure of OPC paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 2, pp. 277–282 (2000).
- [17] M.D.A. Thomas. The suitability of solvent Exchange techniques for studying the pore structure of hardened cement paste. *Advances in Cement Research*, vol.2, n°5, pp. 29-34 (1989).

- [18] D. Shoek, F. Velasco, A. Mignin, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, P. Lodewyckx, N. De Belie. The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, vol. 64 pp 54-62 (2014).
- [19] G. W. Scherer. Drying, Shrinkage and cracking of cementitious materials. *Transport in Porous media*, vol. 110, pp. 311-331 (2015).
- [20] L. Zanqun, G. de Schutter, D. Deng. Salt weathering distress on concrete by sulfates? *Advances in crystallization processes*. ISBN 978-953-51-0581-7 (2012)
- [21] ASTM C107074-11. Standard practice for estimating concrete strength by the maturity method. *Book of standards volume 04.02 Concrete and Aggregates* (2016).
- [22] N.J. Carino. Chapter 5: The maturity method. *Handbook on nondestructive testing of concrete*, 2nd. Ed CRC Press LLC. Boca ratón, F.L. (2004).
- [23] J.I. Provis, J.S.J. van Devender. *Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. (2009).
- [24] K.Komnitsas, D. Zaharaki. *Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry*. *Minerals Engineering*, vol. 20, n° 14, pp. 1261-1277. (2007)
- [25] L. Reig, M.M. Tashima, M.V. Borrachero, J. Monzó, C.R. Cheeseman, J. Payá. Properties and microestructura of alkali-activated red cly brick waste. *Construction and Buildings Materials*, vol. 43, pp. 98-106. (2013)
- [26] E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, J.D. Gehman, J.M. Monzó, J. Payá, M. V. Borrachero. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. *Fuel*, vol. 109, pp. 496-502. (2013)
- [27] S.A. Bernal and J.L. Provis. Durability of alkali-activated materials: Progress and perspectives. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, n° 4, pp 997-1008 (2014)
- [28] Q. Wang, Z.Y. Ding, J. Zhang, L.G. Qiu. Study on slag-based geopolymer hydration process. *Key Engineering materials*. Vol 477, pp 67-71 (2011).
- [29] N. Bouzón, J. Payá, M.V. Borrachero, L. Soriano, M.M. Tashima, J. Monzó. Refluxed rice husk ash/NaOH suspensión for preparing alkali activated binders. *Materials Letters*, vol. 115, pp 72-74 (2014).

- [30] P. Duxon, A. Fernández, J.L. Provis, A. Palomo, J.S.J. van Deventer. Geopolymer technology: current state of the art. *Journal Material Science*. Vol. 42 pp. 2917-2933 (2007).
- [31] S. Caijun, A. Fernández Jiménez, A. Palomo. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, vol 41, pp. 750-763 (2011).
- [32] M. Talha, A. Khennane, O. Kayali. Stress-strain behavior of alkali activated fly-ash concrete at elevated temperatures. *Congress on materials and structural stability* (2014).
- [33] W.W. Lee, J.S.L. Van Deventer. The interface between natural siliceous aggregate and geopolymers. *Cement and Concrete Research*, vol 34, pp. 195-206 (2004)
- [34] F. Puertas, R. Gutiérrez, A. Fernández, S. Delvasto, J. Maldonado. Alkaline cement mortars. Chemical resistance to sulfate and seawater attack. *Materiales de Construcción*, vol 52, nº 267-271 (2002).
- [35] A. Fernández, A. Palomo. Properties and uses of alkali cements. *Revista Ingeniería de Construcción*, vol. 24, nº3. CSIC Madrid. (2009)
- [36] F.F. Valeria, J.D. Kenneth, J.D. Mackenzie. Synthesis and thermal behavior of potassium silicate geopolymers. *Material Letters*, vol. 57 Issues 9-10, pp. 1477-1482 (2003)
- [37] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A. F. Camoes, M. Jamshidi. Durability of alkali-activated binders: a clear advantage over Portland cement or an unproven issue? *Construction and building materials*, vol. 30, pp. 400-405 (2012)
- [38] H. Giesche. Mercury porosimetry: a general overview. *Particle and particle system characterization*, vol. 23, pp. 1-11 (2006)
- [39] M.M. Tashima, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Monzó, J.J. Payá. Effect of curing time on microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on VCAS. *Bulletin materials science*, vol. 36, pp. 245-249 (2013).
- [40] M.M. Tashima, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Monzó, J.J. Payá. Novel geopolymeric material cured at room temperature. *Advances application ceramics*, vol. 112. Pp. 179-183 (2013).



- [41] C. Calvo. Comportamiento de cinco matrices conglomerantes sometidas a cambios extremos de temperatura. Diploma Estudios Avanzados, Universidad Politécnica de Valencia. (2012).
- [42] L. Shen, Z. Chen. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 3748-3755 (2007)
- [43] R. Vočka, C. Gallé, D. Christophe, M. Lovera. Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes theory and experiment. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, nº 4, pp. 521-527, (1999).
- [44] Q. Zeng, K. Li, T. Fen-chong, P. Dangla, Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash. *Cement and Concrete Research*, vol. 42, nº 1, pp. 194-204 (2011).

6. CONCLUSIONES Y DISPOSICIONES FINALES

6.1. CONCLUSIONES GENERALES

1. Para las medidas eléctricas y de impedancia de las muestras prismáticas de esta tesis doctoral se ha desarrollado una celda propia de medida en el rango de frecuencias 100Hz-1MHz, obteniéndose una gran reproducibilidad y repetibilidad de las medidas. Este tipo de celda nos ha permitido medir tanto morteros de solo cemento Portland como morteros geopoliméricos fabricados a partir de dos tipos de residuos que producen distintos tipos de geles en su geopolimerización.
2. En el caso de medidas eléctricas sobre probetas cilíndricas, tanto de mortero como de hormigón, también se ha desarrollado en nuestro laboratorio una celda propia de medida en el rango de frecuencias 100Hz-1MHz. Este método permite eliminar el efecto del electrodo. A pesar de la gran repetibilidad de las medidas, los datos resultantes muestran una mayor dificultad para buscar el circuito eléctrico equivalente que los datos obtenidos con la celda prismática con electrodos.
3. Se ha aplicado el método Análisis Diferencial de la Impedancia (DIA) que no necesita la suposición previa de ningún circuito, para analizar la constante de tiempo en función de la frecuencia. La dispersión observada en todos los materiales indica relajaciones distribuidas del tipo R/CPE.
4. Se ha definido la resistencia eléctrica a muy baja frecuencia R_{cp} , obtenida a partir de los valores de $Re(Z)$ a 10 kHz. Ha resultado ser un parámetro eléctrico útil para evaluar la hidratación de los morteros/hormigón.
5. Se han obtenido dos relajaciones en la impedancia de todos los materiales, mediante la búsqueda del circuito eléctrico equivalente (CEE), una de ellas de menor constante de tiempo característica (mayor frecuencia característica) asociada al gel de hidratación/geopolimerización, porque se relaciona con el menor tamaño de los poros. La otra relajación de mayor constante de tiempo probablemente está asociada a los poros mayores de la interfase entre la fase capilar y la fase gel. Por tanto, se puede aplicar el mismo circuito eléctrico equivalente para los dos tipos de materiales y éstos diferencian, con los valores de los parámetros que les caracterizan, cada uno de las matrices con las que se trabaje. Ya sean cemento Portland o geopoliméricas.

6. Se ha propuesto un modelo de hidratación simplificando el modelo parabólico de Knudsen, y se ha demostrado que en algunos casos presentan el mismo comportamiento frente a parámetros mecánicos como la resistencia a compresión como con parámetros eléctricos, tales como R_{cp} y la resistividad a corriente continua ρ_{dc} obtenida del CEE.
7. Los resultados microestructurales obtenidos por termogravimetría (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM) refuerzan los resultados tanto macro estructurales a nivel de resistencia mecánica como los obtenidos mediante medidas eléctricas.
8. Entre los materiales geopoliméricos se encuentran diferencias significativas en función del precursor utilizado. Curiosamente, el geopolímero con FCC (bajo contenido en Ca) presenta semejanzas a los resultados obtenidos con OPC, mientras que al usar VCAS (alto contenido en Ca) la evolución temporal de los parámetros es más lenta y presenta más de un tramo en el modelo de hidratación de Knudsen.
9. La Porosimetría de mercurio muestra que el tamaño medio de poro en las matrices de OPC y FCC es menor que en el caso de los morteros con VCAS, lo que se manifiesta en los resultados obtenidos.
10. Como conclusión general se puede citar que: queda demostrado que, el empleo de técnicas no destructivas basadas en la impedancia eléctrica, permiten caracterizar profundamente la microestructura y explicar el comportamiento con el tiempo de morteros basados tanto en cemento Portland como con conglomerantes alternativos de activación alcalina con distintos tipos de residuos. El uso combinado de esta técnica con otras convencionales, de tipo destructivo, son un avance en la investigación del comportamiento de matrices conglomerantes.

6.2. DISPOSICIONES FINALES

Como se puede constatar, el trabajo de investigación desarrollado en la presente Tesis doctoral abre numerosas posibilidades que pueden ser propuestas como futuras líneas de investigación y afianzar, así el método como una alternativa de medida a los métodos actuales.

Por un lado, destacar las líneas ya iniciadas en el grupo de investigación donde se utilizan residuos como precursores y/o activadores alternativos al cemento Portland. Así como el desarrollo de otros métodos de caracterización de matrices cementíceas basados en el estudio de ultrasonidos.



A continuación, se enumeran las propuestas de posibles líneas de investigación que pueden ser desarrolladas para dar continuidad al trabajo:

1. Utilización de diferentes volúmenes de arenas y áridos en la fabricación de morteros para ver su influencia en la ITZ y en la respuesta eléctrica.
2. Utilizar otras ratios de sílice/sodio en la preparación de mezclas de morteros de activación alcalina para estudiar su influencia en el circuito eléctrico equivalente.
3. Utilizar otros residuos como precursores en matrices de activación alcalina ricos/pobres en calcio.
4. Estudiar matrices curadas con tratamientos térmicos para evaluar la influencia en la velocidad de hidratación/geopolimerización de los materiales en las primeras horas y cómo se puede determinar con el método propuesto del CEE.
5. Evaluar los resultados obtenidos en la impedancia tras someter las muestras a tratamientos térmicos a mayores temperaturas, ciclos de hielo-deshielo, choque térmico, ataques con cloruros... etc. Para evaluar la durabilidad de las muestras a través de este método.
6. Desarrollar una celda de medida capaz de evaluar muestras tanto saturadas como secas. Y ser viable en medidas de campo con muestras reales tomadas en catas.





7. ANEXO

7.1. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema del estudio de morteros de cemento Portland y activación alcalina

Figura 2.1. Volúmenes relativos de los compuestos principales en la microestructura de las pastas de cemento en proceso de hidratación. Volumen en función del grado de hidratación estimado por el modelo de computadora para la relación de agua/cemento de 0,5.

Figura 2.2. Rango dimensional de sólidos y poros en una pasta de cemento hidratada.

Figura 2.3 Distribución del tamaño de poro en pastas de cemento hidratadas.

Figura 2.4. Modelo conceptual de la geopolimerización.

Figura 2.5. Diagrama ternario de composición e VCAS respecto de otras puzolanas.

Figura 2.6. Representación del vector de impedancia en el plano complejo.

Figura 2.7. Revisión de los principales investigadores de la EIE aplicada a materiales cementicios.

Figura 2.8. Z_m como $R_k/Q_k, \alpha_k$.

Figura 4.1. Difractograma de rayos X de FCC.

Figura 4.2. Difractograma de rayos X de VCAS.

Figura 4.3. Difractograma de rayos X de CCA.

Figura 4.4. Esquema de los morteros y hormigones estudiados.

Figura 4.5. Microscopio electrónico de barrido.

Figura 4.6. Equipo de granulometría por difracción láser.

Figura 4.7. Difractómetro de rayos X.

Figura 4.8. Equipo de fluorescencia de rayos X.

Figura 4.9. Descripción de la estructura porosa de una pasta de cemento hidratada.

Figura 4.10. Intervalo dimensional de sólidos y poros en pasta de cemento hidratada.

Figura 4.11. Equipo de termogravimetría.

Figura 4.12. Motero de Ágata y sistema de filtrado.

Figura 4.13. Crisol de aluminio y prensa de sellado.

Figura 4.14. Esquema de los componentes de los morteros de OPC, FCC y VCAS.

Figura 4.15. Amasadora y moldes de morteros.

Figura 4.16. Molde sujeto a la mesa vibradora.

Figura 4.17. Amasadora de hormigón.

Figura 4.18. Ensayo cono de Abrams.

Figura 4.19. Proceso de vertido y vibrado del material.

Figura 4.20. Prensas utilizadas para ensayos de flexión y compresión de morteros.

Figura 4.21. Ensayo a compresión de probetas cilíndricas.

Figura 4.22. Esquema y sección vertical de la celda de medida de morteros por alturas.

Figura 4.23. Celda de medida y equipo.

Figura 4.24. Celda de medida de impedancia de probetas cilíndricas.

Figura 4.25. Impedancia (Z) representada como un circuito de dos ramas en paralelo.

Figura 4.26. Diagrama de Nyquist (Z -Plot).

Figura 4.27. Circuito eléctrico equivalente propuesto.

Figuras 5.1. $\text{Re}(Y)/\text{Re}Y(10\text{kHz})$ en función del logaritmo de la frecuencia y el tiempo en días de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.2. $\text{Re}Y(1\text{MHz})/\text{Re}Y(10\text{kHz})$ de todos los morteros OPC en función del tiempo.

Figuras 5.3. $\text{Im}Y(f)/\text{Im}Y(10\text{kHz})$ en función de la frecuencia y el tiempo en días de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.4. $\text{Im}Y(1\text{MHz}) / \text{Im}Y(10\text{kHz})$ de los morteros de OPC en función del tiempo (días).

Figura 5.6. $R_p(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia y el tiempo en días de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.7. $R_p(f)$ de los morteros OPC en función del tiempo en días, para las frecuencias de 10kHz y 1MHz respectivamente.

Figura 5.8. Derivada de R_p frente al $\text{Log}(f)$ para todos los morteros a día 2 de curado.

Figura 5.9 $R_{cp} (\Omega)$ de todos los morteros en función del tiempo (días).

Figura 5.10. $T(f)$ vs frecuencia en doble escala logarítmica del mortero con relación 0,35.

Figura 5.11. $T(f)$ vs frecuencia en doble escala logarítmica del mortero con relación 0,6.

Figura 5.12. Z-plot [$\text{Re}(Z)$ frente $-\text{Im}(Z)$] en los días 8 y 28 de curado de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.13. Curvas de Bode [$-\text{Im}(Z)$ frente a Logaritmo (f)] del mortero de relación 0,4.

Figura 5.14. T_1 y T_2 frente al tiempo en escala logarítmica de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.15. T_1 y T_2 frente a α_1 de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.16. α_0 y α_2 frente a α_1 de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.17. R_1 en función del tiempo de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.18. R_2 en función del tiempo de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.19. W_a en % de los morteros tras ciclos de secado-saturado

Figura 5.20. α_2 en función de los ciclos de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.21. T2 en función de los ciclos de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.22. R1 y R2 en función de los ciclos de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.23. Esquema de la evaporación de poros por G.W. Scherer

Figura 5.24. Resistencia mecánica a flexotracción de los morteros OPC

Figura 5.25. Resistencia mecánica a compresión de los morteros OPC

Figura 5.26. Modelo dispersión-parabólico de Knudsen de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6. Tiempo t en días.

Figura 5.27. Modelo dispersión-parabólico de Knudsen de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6. Tiempo t en días.

Figura 5.28. pdc en función de la variable temporal de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6. Tiempo t en días.

Figura 5.29. Curvas DTG correspondientes a los morteros de OPC a día 3 de curado

Figura 5.30 Curvas DTG correspondientes a los morteros de OPC (a) 28 días, (b) 90 días y (c) 365 días de curado.

Figura 5.30 (c). Curvas DTG correspondientes a los morteros de OPC a 365 días de curado

Figura 5.31 (a), (b), (c) y (d). Morteros de OPC a 3000 aumentos a 28 días de curado

Figura 5.32. SEM a 1000 aumentos a 365 días de curado de los morteros de OPC (a) 0,35, (b) 0,4, (c) 0,5 y (d) 0,6.

Figura 5.33. Relación $ReY(f)/Re(10kHz)$ de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

Figura 5.34 Relación $ReY(1MHz)/ReY(10kHz)$ de todos los morteros de FCC en función del tiempo en días.

Figura 5.35. Relación $\text{Im}Y(f)/\text{Im}(10\text{kHz})$ de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

Figura 5.36. Relación $\text{Im}Y(1\text{MHz})/\text{Im}Y(10\text{kHz})$ de los morteros de FCC.

Figura 5.37. $R_p(f)$ de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C

Figura 5.38. $R_p(f)$ de los morteros FCC en función del tiempo en días, para las frecuencias de 10kHz y 1MHz.

Figura 5.39 Derivada de $R_p(f)$ respecto del logaritmo de la frecuencia de los morteros de FCC a día 1. Las curvas mostradas son resultado de ajustes parabólicos.

Figura 5.40. Derivada de $R_p(f)$ respecto del logaritmo de la frecuencia del mortero de F2C a día 1. La curva mostrada es resultado de un ajuste parabólico.

Figura 5.41 R_{cp} de los morteros FCC en función del tiempo de curado

Figura 5.42 $\log T(f)$ frente al $\log (f)$ del mortero F1 entre los días 3 y 108

Figura 5.43. Z-plot [(Re(Z) frente -Im(Z))] de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C

Figura 5.44. Curvas de Bode de -Im(Z) frente a Logaritmo (f) del mortero F1.

Figura 5.45. T1 y T2 frente al tiempo en escala logarítmica de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

Figura 5.46. R1 y R2 en función del tiempo de los morteros (a) F1, (b) F1SP (c) F2 y (d) F2C.

Figura 5.47. W_a en % de los morteros de FCC tras los ciclos de secado-saturado (1-6).

Figura 5.48. α_2 en función de los ciclos (S) de los morteros (a) F1, (b) F1SP (c) F2 y (d) F2C.

Figura 5.49. T2 en función de los ciclos de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C

Figura 5.50. R1 y R2 en función de los ciclos de los morteros (a) F1, (b) F1SP (c) F2 y (d) F2C.

Figura 5.51 Resistencia mecánica a flexotracción de los morteros de FCC

Figura 5.52 Resistencia mecánica a flexotracción de los morteros de FCC

Figura 5.53. Modelo de hidratación de R_{com} para los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C.

Figura 5.54. Modelo de hidratación para R_{cp} de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C

Figura 5.55. pdc en función de la variable temporal para los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2

Figura 5.56. Curvas DTG correspondientes a los morteros de FCC a día 28 de curado.

Figura 5.57. Curvas DTG correspondientes a los morteros de FCC a día 210 de curado.

Figura 5.58. SEM a 2000 aumentos a 28 días de curado de los morteros (a) F1, (b) F1SP, (c) F2 y (d) F2C

Figura 5.59. Curvas acumuladas de mercurio frente al tamaño de poro

Figura 5.60. Distribución del tamaño de poro

Figura 5.61. Relación $ReY(f)/ReY(10kHz)$ en función de $\log(f)$ y del tiempo de curado (días) de los morteros (a) V1 y (b) V1SP.

Figura 5.62. $ReY(1MHz)/ReY(10kHz)$ de los morteros de VCAS en función del tiempo

Figura 5.63. Relación $ImY(f)/ImY(10kHz)$ respecto de la frecuencia y el tiempo de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Figura 5.64 Relación $ImY(1MHz)/ImY(10kHz)$ de los morteros V1 y V1SP respecto del tiempo.

Figura 5.65 R_p a las frecuencias de 10kHz y 1MHz de los morteros V1 y V1SP en función del tiempo en días

Figura 5.66 Derivada de $R_p(f)$ respecto de la frecuencia a día 2 de curado

Figura 5.67 $R_{cp}(10kHz)$ de los morteros de VCAS en función del tiempo

Figura 5.68 Log $[T(f)]$ en función del logaritmo de la frecuencia de los morteros (a) V1 y (b) V1SP, entre 2 y 108 días.

Figura 5.69. Z-plot $[(\text{Re}(Z) \text{ frente } -\text{Im}(Z))]$ de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Figura 5.70 Z-plot $[(\text{Re}(Z) \text{ frente } -\text{Im}(Z))]$ de los morteros V1 y OPC 0,4

Figura 5.71 Curvas de Bode del mortero V1 en varios días de curado

Figura 5.72. T1 y T2 frente al tiempo de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Figura 5.73. α_2 frente α_1 de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Figura 5.74. R1 y R2 en función del tiempo de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Figura 5.75 Resistencia a flexotracción de los morteros V1 y V1SP

Figura 5.76 Resistencia a compresión de los morteros V1 y V1SP

Figura 5.77. Modelo de hidratación de R_{com} para los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Figura 5.78. Modelo de hidratación de R_{cp} para los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Figura 5.79. pdc en función de la variable de tiempo de los morteros (a) V1 y (b) V1SP

Figura 5.80. Curvas DTG de los morteros (a) V1 y (b) V1SP a día 7 y 28 de curado.

Figura 5.81. Micrografías de los morteros tipo V1 y V1SP a 2 y 28 días de curado.

Figura 5.82. Curvas acumuladas de mercurio frente al diámetro de poro de los morteros de VCAS

Figura 5.83. Distribución del diámetro de poro de los morteros de VCAS

Figura 5.84. Relación de $\text{Re}Y(f)/\text{Re}Y(10\text{kHz})$ de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H.

Figura 5.85. Relación $\text{Re}Y(1\text{MHz})/\text{Re}Y(10\text{kHz})$ de las probetas cilíndricas (a) morteros 0,4 y 0,5 y (b) hormigón 0,5H

Figura 5.86. Relación $\text{Im}Y(f)/\text{Im}Y(10\text{kHz})$ en función de la frecuencia y el tiempo en días de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H.

Figura 5.87. Relación $\text{Im}Y(1\text{MHz})/\text{Im}Y(10\text{kHz})$ en función del tiempo de las probetas de OPC (a) morteros 0,4 y 0,5 (b) hormigón 0,5H

Figura 5.88. $R_p(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia y el tiempo en días de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) mortero 0,5H

Figura 5.89. $R_p(f)$ en función del tiempo en días, para las frecuencias de 10kHz y 1MHz de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

Figura 5.90. Derivada de $R_p(f)$ frente al $\text{Log}(f)$ a día 28 de medida de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

Figura 5.91 R_{cp} en función del tiempo de las probetas cilíndricas (a) morteros 0,4 y 0,5 (b) hormigón 0,5H

Figura 5.92. $T(f)$ en función del logaritmo de la frecuencia a día 28 de las probetas cilíndricas (a) morteros 0,4 (b) morteros 0,5 y (c) hormigón 0,5H

.Figura 5.93. Z-plot [$\text{Re}(Z)$ frente $-\text{Im}(Z)$] los días 2, 28 y 45 de curado de las probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

Figura 5.94 (a) y (b). Curvas de Bode [$-\text{Im}(Z)$ frente a $\text{Log}(f)$] (a) mortero cilíndrico de relación 0,5 y (b) hormigón 0,5

Figura 5.95. Circuito eléctrico equivalente (CEE) sin electrodo

Figura 5.96. T_1 y T_2 frente al tiempo de probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 (c) hormigón 0,5 con $\alpha_1=0,5$ y (d) hormigón 0,5 con $\alpha_2=0,5$

Figura 5.97. R_1 y R_2 frente al tiempo de probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 (c) hormigón 0,5 con $\alpha_1=0,5$ y (d) hormigón 0,5 con $\alpha_2=1$

Figura 5.98. α_2 en función del tiempo para probetas cilíndricas (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

Figura 5.99. Resistencia mecánica a compresión de las probetas cilíndricas de morteros y hormigón de OPC.

Figura 5.100. Modelo de hidratación para el parámetro R_{com} para las probetas cilíndricas de (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H

Figura 5.101. Modelo de hidratación para el parámetro R_{cp} para las probetas cilíndricas de (a) mortero 0,4, (b) mortero 0,5 y (c) hormigón 0,5H



Figura 5.102. pdc frente a la variable temporal $t^{-1/2}$ en probetas cilíndricas de (a) mortero 0,4 (b) mortero 0,5 (c) hormigón 0,5H con $\alpha_1=0,5$ y (d) hormigón 0,5H con $\alpha_2=1$

Figura 5.103 Distribución de tamaño de poro diferencial morteros cilíndricos.

Figura 5.104. Curvas de volumen acumulado de las probetas de mortero cilíndricas.

Figura 5.105 Distribución de tamaño de poro diferencial morteros prismáticos.

Figura 5.106. Curvas de volumen acumulado de las probetas de mortero prismáticos

7.2. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Reacciones de hidratación de los compuestos del cemento Portland (expresado en óxidos).

Tabla 2.2. Desarrollo cronológico de materiales activados alcalinamente.

Tabla 2.3. Composición química de VCAS.

Tabla 4.1. Características del cemento CEM I

Tabla 4.2. Composición química del OPC en porcentaje de peso.

Tabla 4.3. Composición química del FCC en porcentaje de peso.

Tabla 4.4. Distribución de tamaño de partícula de FCC.

Tabla 4.5. Composición química de VCAS en porcentaje de peso.

Tabla 4.6. Distribución de tamaño de partícula de VCAS.

Tabla 4.7. Composición química de CCA en porcentaje de peso.

Tabla 4.8. Distribución de tamaño de partículas de CCA.

Tabla 4.9a. Nomenclatura morteros OPC.

Tabla 4.9.b. Nomenclatura morteros de activación alcalina.

Tabla 4.10. Parámetros eléctricos que caracterizan el CEE.

Tabla 5.1. Morteros para el análisis eléctrico.

Tabla 5.2. Ecuaciones del Log(T) vs Log(f) por día y mortero.

Tabla 5.3 Parámetros eléctricos que caracterizan el CEE.

Tabla 5.4 ciclos secado-saturado probetas OPC

Tabla 5.5. Modelo dispersión-parabólico de Knudsen. $y=R_{com}(d)/R_{com}(3)$, $x=t^{-1/2}$

Tabla 5.6. Ajustes dispersión-parabólica de Knudsen morteros OPC. $y=R_{cp}(d)/R_{cp}(1)$, $x=t^{-1/2}$

Tabla 5.7. a) Ecuaciones de pdc en función de la variable temporal, de todos los morteros OPC, donde: $y= pdc$, $x=t^{-1/2}$. b) Modelo de hidratación de pdc a partir de día 1, donde $y=pdc(d)/pdc(1d)$, $x=t^{-1/2}$

Tabla 5.8. Pérdidas de masa parciales y totales de los morteros de OPC

Tabla 5.9 Morteros realizados con conglomerante FCC

Tabla 5.10. Ecuaciones por día y mortero de FCC

Tabla 5.11 ciclos secado-saturado morteros FCC

Tabla 5.12. Modelo de hidratación del parámetro R_{com} normalizado para morteros FCC. $y=R_{com}(d)/R_{com}(1)$, $x=t^{-1/2}$, t en días

Tabla 5.13. Modelo de hidratación del parámetro R_{cp} normalizado para morteros FCC. $y=R_{cp}(d)/R_{cp}(min)$, $x=t^{-1/2}$, t en días

Tabla 5.14. Modelo de hidratación del parámetro pdc para morteros FCC. $y=pdc(d)$, $x=t^{-1/2}$, t en días

Tabla 5.15 Pérdida total de masa en % de los morteros FCC

Tabla 5.16 Datos más relevantes de Porosimetría de Hg en morteros FCC

Tabla 5.17 Morteros con conglomerante VCAS

Tabla 5.18. Ecuaciones DIA por día y mortero. $y= \text{Log} [T(f)]$ $x=\text{log}(f)$ entre los días 1 y 108.

Tabla 5.19. Modelo de hidratación propuesto. $Y=R_{com}(d)/R_{com}(2)$, $x= t^{-1/2}$

Tabla 5.20. Modelo de hidratación propuesto para R_{cp} . $y=R_{cp}/R_{cp}(min)$, $x=t^{-1/2}$



Tabla 5.22 pérdidas de masa de los morteros VCAS

Tabla 5.23 Datos más relevantes de Porosimetría de Hg en morteros VCAS.

Tabla 5.24 Morteros y hormigón para análisis eléctrico

Tabla 5.25 Ecuaciones lineales del método DIA para los morteros y hormigón

Tabla 5.26 Parámetros eléctricos que caracterizan el CEE sin electrodo

Tabla 5.27. Modelo de hidratación para probetas cilíndricas de mortero y hormigón.
 $y=R_{com}(d)/R_{com}(7)$, $x=t^{-1/2}$

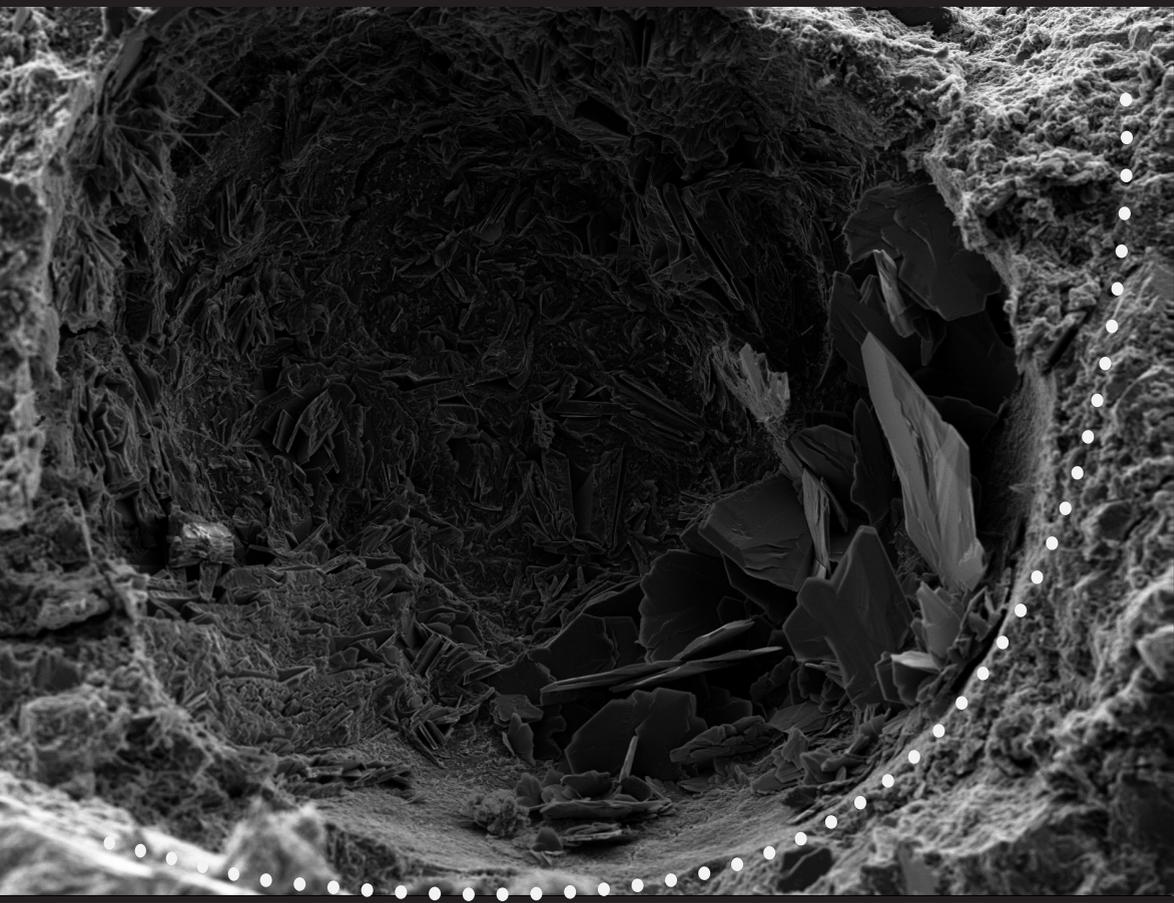
Tabla 5.28. Modelo de hidratación para probetas cilíndricas de mortero y hormigón.
 $y=R_{cp}(d)/R_{cp}(2)$, $x=t^{-1/2}$

Tabla 5.29. Ecuaciones de pdc en función de la variable temporal, de las probetas cilíndricas. $y=pdc(d)/pdc(\min)$, $x=t^{-1/2}$

Tabla 5.30. Datos de porosimetría de mercurio de mortero cilíndrico a día 90

Tabla 5.31. Porosimetría de mercurio de los morteros de OPC 0,4 y 0,5





Re (Σ)

(Σ) ml