



Universidad
Politécnica
de Cartagena



PROYECTO FINAL DE CARRERA

Microestructura del hormigón con adición de nano sílice

Autor: D. Jesús Alcaraz Marín
Director: D. Carlos Parra Costa

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. INTRODUCCIÓN AL PFC	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.3. RESUMEN POR CAPÍTULOS	4
CAPITULO 2: NANO-SÍLICE Y MATERIALES.....	7
2.1. INTRODUCCIÓN	9
2.2. NANO MATERIALES EN LA CONSTRUCCIÓN.....	9
2.2.1. NANO HIERRO.....	12
2.2.1.1. Influencia del nano hierro.....	13
2.2.2. NANO ALÚMINA.....	14
2.2.2.1. Influencia de la nano aúmina.....	15
2.2.3. NANO SÍLICE.....	16
2.2.3.1. Influencia del nano sílice.....	18
2.2.3.1.1. Pasta de cemento con nano sílice.....	18
2.2.3.1.2. Cemento.....	19
2.2.3.1.3. Hidratación y microestructura.....	26
2.2.3.1.4. Calor de hidratación.....	28
2.2.3.1.5. Propiedades en estado fresco.....	29
2.2.3.1.6. Comportamiento térmico.....	30
2.3. ADITIVOS.....	30
2.3.1. SUPERPLASTIFICANTES	30
2.3.2. MODIFICADORES DE LA VISCOSIDAD.....	31

CAPÍTULO 3: EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL.....	33
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA.....	35
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	36
3.2.1. TÉCNICAS INDIRECTAS.....	37
3.2.2. TÉCNICAS DIRECTAS.....	40
3.2. INFLUENCIA DEL NANO SÍLICE EN LA MICROESTRUCTURA.....	43
CAPÍTULO 4: PROPIEDADES MECÁNICAS.....	53
4.1. PROPIEDADES MECÁNICAS.....	55
4.2. INFLUENCIA DEL NANO SÍLICE EN LAS PROP. MECÁNICAS.....	56
4.2.1. RESISTENCIA A COMPRESIÓN.....	56
4.2.2. RESISTENCIA A FLEXIÓN.....	63
CAPÍTULO 5: DURABILIDAD.....	69
5.1. PROPIEDADES DE TRANSPORTE.....	71
5.1.1. MECANISMOS DE TRANSPORTE.....	72
5.1.1.1. Difusión.....	72
5.1.1.2. Absorción.....	74
5.1.1.3. Dispersión.....	74
5.2. PROPIEDADES DE TRANSPORTE Y MICROESTRUCTURA.....	75
5.3. INFLUENCIA DEL NANO SÍLICE.....	80
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	91
6.1. INTRODUCCIÓN.....	93
6.2. CONCLUSIONES.....	94
6.3. TRABAJOS FUTUROS.....	95

CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFÍA.....97

AGRADECIMIENTOS

En mi primer lugar mi agradecimiento para el director de este proyecto D. Carlos Parra Costa por el aporte de sus conocimientos científicos, por el apoyo y por su dedicación.

En su segundo lugar a mis amigos, por haber estado ahí y por sus ánimos cuando más se necesitaban, Santiago, Vicente, David, Juanje, Antonio, Agustín y un largo etcétera, de veras, gracias.

También agradecérselo a mis compañeros de carrera por su ayuda y por el interés mostrado a lo largo de la realización de este proyecto.

Y por último y más importante a mi familia, por su apoyo, ánimo e interés que me hicieron seguir adelante.

GRACIAS

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

Con el objetivo de obtener el título Ingeniero de Edificación, D. Jesús Alcaraz Marín ha realizado el proyecto final de carrera titulado “Microestructura del Hormigón con adición de nanoSiO₂”. Este trabajo ha sido dirigido por el profesor D. Carlos Parra Costa del Departamento de Arquitectura y Tecnología de la Edificación de la Universidad Politécnica de Cartagena.

Este Proyecto Final de Carrera (PFC) consiste en un estudio sobre la microestructura del hormigón de cemento Portland. El presente Proyecto recoge la evolución de la microestructura del hormigón durante toda la fase de hidratación, así como los cambios microestructurales que ella ocurren, teniendo en cuenta la adición de nanoSiO₂.

Además se tratan los efectos que producen en la microestructura del hormigón los ataques tanto físicos como químicos que durante su puesta en servicio como durante su vida útil. Así mismo también se tratan los efectos de la retracción y de la fluencia y como la normativa ofrece métodos para calcularla y tratar de minimizarla.

1.2. Objetivos específicos

El principal objetivo de este proyecto es el de dar a conocer cómo es y cómo se desarrolla el hormigón a nivel microestructural. El conociendo de los pros y contras de las adiciones más usadas conlleva mejorar la microestructura del hormigón y con ello la vida útil del mismo.

También se plantea como un complemento para profundizar en el conocimiento del comportamiento del hormigón a nivel microestructural bajo diferentes condiciones y efectos.

1.3. Resumen por capítulos

El presente proyecto se divide en 6 Capítulos en los que se desarrollan los siguientes temas:

- En el capítulo 2 se describe que es el cemento, componentes y sus reacciones durante la hidratación, así como la formación de la microestructura y las propiedades que esta tiene.

- En el capítulo 3 se desarrolla la evolución microestructural con la adición de nanoSiO₂. Esta evolución será visible desde estudios de microscopía con SEM y análisis microtopográficos.
- En el capítulo 4 se trata el desarrollo de las propiedades mecánicas del hormigón más relevantes: resistencia a compresión y resistencia a flexión. El enfoque será siempre desde el punto de vista de la adición de nanoSiO₂ en diferentes hormigones.
- En el capítulo 5 se desarrollan evolución de la durabilidad del hormigón con este nanomaterial desde el punto de vista de los cambios que afectan a la porosidad global y por ende a las propiedades de transporte.
- En el capítulo 6 se exponen las conclusiones extraídas de este proyecto sobre la microestructura del hormigón y las futuras líneas de trabajo.

Capítulo 2

NanoSiO₂ y materiales

2.1. Introducción

La nanotecnología se refiere al entendimiento y manipulación de los materiales a escala nanométrica (<100nm). En la escala nanométrica, las propiedades de las sustancias están definidas por mecánicas cuánticas. Los efectos superficiales dominan por encima de las propiedades de la masa. Esto conduce a cambios marcados en las propiedades del material que dan como resultado en propiedades mejoradas y nuevas funcionalidades (Holister, 2002).

La nanotecnología tiene un gran alcance en aplicaciones para la industria de la construcción. La nanotecnología puede mejorar las propiedades principales de los materiales de construcción tradicionales (ej hormigón), añadir nuevas funcionalidades a materiales existentes (ej pinturas/coberturas o cristales se pueden auto limpiar...) e introducir nuevos materiales con objetos de paliar las necesidades actuales (ej aerosoles de sílice para crear películas de protección al sol, o nanocápsulas de inhibición de corrosión). La nanotecnología tiene el potencial suficiente para reducir el impacto ambiental así como mejorar la seguridad y disminuir los costes de construcción de infraestructuras (Guerrini et al., 2008).

La nanotecnología y los nanomateriales con aplicaciones en la industria de la construcción se encuentran en varias fases de desarrollo, desde ideas conceptuales hasta productos disponibles comercialmente. El conocimiento y la conciencia de la existencia de los nanomateriales en la industria de la construcción son, sin embargo, remarcablemente baja. La confusión entre lo que se encuentra disponible actualmente y lo que será teóricamente posible en el futuro ha sido la causa de algunos fallos de concepto relacionados con la nanotecnología. Informes del RILEM sugieren que, basado en informes realizados a trabajadores del sector de la construcción, la nanotecnología es percibida como algo caro y complejo de explicar a los clientes los cuales quieren construir de la manera más rápida y barata posible.

2.2. Nanomateriales en la construcción

Las nanopartículas tienen una gran superficie específica en relación a su volumen lo que hace que tengan una gran reactividad química. Estas nanopartículas actúan como núcleos de hidratación, contribuyendo al desarrollo de la hidratación del cemento. Sin embargo, debido al enorme incremento de la superficie específica por unidad de volumen en el caso de las nanopartículas, se obtienen propiedades reactivas importantes. Los científicos han reportado que las nanopartículas pueden mejorar los materiales con el desarrollo de sus propiedades como la durabilidad, el rendimiento mecánico, térmico, eléctrico y la resistencia a la conductividad, etc.

La adición de nanopartículas a la pasta de cemento tiene importantes implicaciones para la hidratación y la microestructura de las pastas. Estas

implicaciones son el aumento de la velocidad de hidratación, el incremento de la cantidad de CSH gel generado debido a la relación puzolánica con el Ca(OH)₂, la reducción de la porosidad y la mejora de las propiedades mecánicas.

En los últimos años, se ha observado un aumento en los estudios relacionados con la nanotecnología. En el campo de la ingeniería civil, la mayor parte de los investigadores, hasta la fecha han estudiado incorporaciones de nanoSiO₂ (NS), nanoTiO₂, nanoAl₂O₃ (NA), nanoFe₂O₃ (NF).

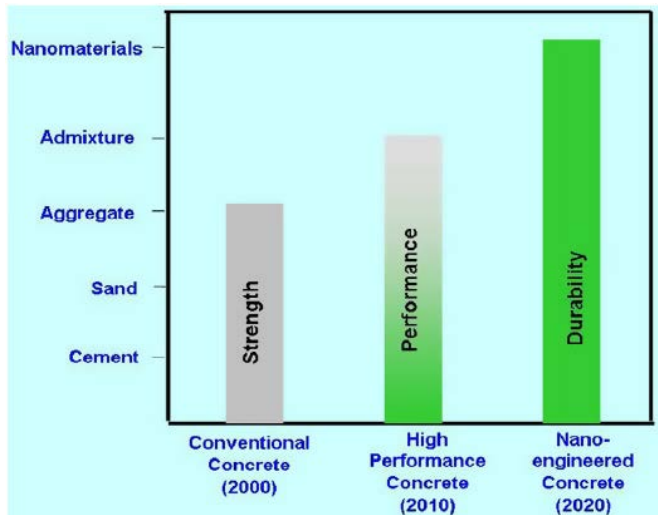


Imagen 2.1. Desarrollo de los hormigones usando nanotecnología.

Previamente algunos autores revisaron algunos tópicos relacionados con la nanotecnología. Pacheco-Torgal (2011) revisaron los trabajos realizados en relación a la capacidad fotocatalítica del nanoTiO₂ (habilidad auto limpiante, reducción de la emisión de polución al aire) y el uso de nanoSiO₂ con objeto de incrementar la resistencia y la durabilidad de elementos cementicios. También concluyeron que gracias a la adición de nanoSiO₂ se puede controlar la segregación que se produce en las pastas de cemento. Hosseini et al. (2011) estudiaron el papel de la nanotecnología en el desarrollo de la ingeniería de construcción, mientras que Antonovic (2010) estudió el papel de estas adiciones para la creaciones de hormigones manufacturados con propiedades refractarias y Ab Rahman et al

(2012) la relación e influencia de las partículas de nanoSiO₂ en hormigones con diferentes tipo de adiciones.

Existen pocos estudios relacionados con el efecto que se produce debido a la adición de NA, NF, nanoFe₃O₄ y NC en las propiedades de los materiales cementicios basados en cemento Portland.

2.2.1. Nano hierro

El nano hierro consta de partículas de tamaño nanométrico (decenas de nanómetros) compuesta mayoritariamente por Fe₂O₃. Este material posee propiedades ferro magnéticas, con lo que, al estar sometido a la acción de un campo magnético intenso, las partículas pueden llegar a alinearse, agrupándose y formando un material de mayor tamaño.

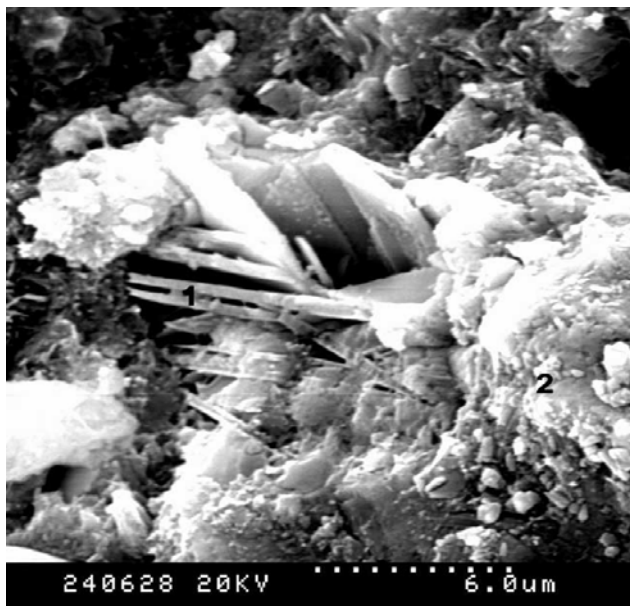


Imagen 2.2. Microestructura de hormigón con nano hierro (Hui et al., 2004)

En el estudio de los materiales cementicios esta nano partícula puede mejorar las propiedades del hormigón, al ser incorporado en la mezcla, principalmente, porque este nano material tiene la capacidad de rellenar los poros que dejan los cristales hidratados en la pasta de cemento y además actúa como un

núcleo activador, donde posteriormente se formaran cristales hidratados alrededor del mismo. Estas propiedades satisfactorias para el hormigón se las debe a su tamaño (Hui et al., 2004).

Cabe destacar que el nano hierro no posee propiedades puzolánicas al no estar presente en su composición química ni sílice ni aluminio.

2.2.1.1. Influencia del nano hierro

Khoshakhiagh et al (2012) estudiaron el calor de hidratación, pasadas 70h, en pastas modificadas con NF. El cemento fue parcialmente sustituido con NF en un 0%, 1%, 2%, 3%, 4% y 5% por peso, fijando la relación agua/polvo. Los resultados obtenidos muestran que la adición de NF acelera la hidratación generando picos iniciales de temperatura para que luego caiga.

Nazari et al (2010) estudio la trabajabilidad de hormigones modificados con NF. El porcentaje de cemento sustituido es del 0%, 0.5%, 1%, 1.5% y 2%. Los resultados muestran que la adición de NF disminuye la trabajabilidad de las pastas a medida que aumenta la cantidad de NF. Nazari et al (2010) llevaron a cabo un estudio sobre el tiempo de fraguado de hormigones con NF. Los resultados mostraron que los tiempos de fraguado disminuyeron.

Khoshakhiagh et al (2012) llevaron a cabo estudios para conocer la influencia de la adición de NF en las propiedades mecánicas de los hormigones (durabilidad, resistencia a compresión y flexión, resistencia a la tracción. Los resultados muestran que se produce un aumento de todas las resistencias con la adición de NF, remarcando el hecho de que un porcentaje de adición del 4% representa el contenido óptimo para obtener los mayores valores de resistencia.

Li et al (2004) estudiaron la resistencia a compresión, a las edades de 7 y 28 días, de morteros modificados con NF. Al igual que para los estudios de Khoshakhiagh et al (2012) los resultados muestran un incremento de las resistencia, siendo el mayor valor obtenido el correspondiente a un adición del 3% de NF. También estudiaron la resistencia a flexión, obteniéndose los mayores valores para una adición del 5%.

Yazdi et al (2011) observaron que la adición de NF por encima de un 3% producía que actuara como un filler generando una microestructura más densa y resistente, reduciendo la cantidad de cristales de Ca(OH)₂ y rellenando los vacíos generados por el CSH gel. Incrementando el contenido de NF por encima del 5% la distancia entre las nanopartículas disminuye, los cristales de Ca(OH)₂ no pueden crecer debido a la falta de espacio. Este factor hace que se disminuyan las propiedades mecánicas.

Oltulu y Sahin (2011) estudiaron el coeficiente de permeabilidad capilar en pasta de 180 días de edad en morteros que contenían NF en porcentajes de 0%, 0.5%, 1.25%, y 2.5%. Los resultados muestran que se produce una disminución de la porosidad capilar en un 26%, 13% y 6% en función del contenido de NF, siendo un contenido de NF del 0.5% el óptimo.

Author	Nano content (%)	Effect
Khoshakhlagh et al. [52]	0, 1, 2, 3, 4 and 5	- Increased the strengths - 4% is the optimum
Li et al. [55,56]	0, 3, 5 and 10	- Increased the compressive strength - 3% is the optimum followed by 5% and 10%
	0, 3 and 5	- Increased the flexural strength - 5% is the optimum
Yazdi et al. [57]	0, 1, 3 and 5	- 1% and 3% increased the compressive and tensile strength - 5% decreased the compressive and tensile strength - 3% is the optimum followed by 1%
Nazari et al. [53]	0, 0.5, 1, 1.5 and 2	- Increased the compressive strength - 1% is the optimum
Nazari and Riahi [58]	0, 0.5, 1, 1.5 and 2	(Specimens cured in water) - Increased the splitting strength - 1% is the optimum followed by 1.5%, 0.5% and 2%
	0, 0.5, 1, 1.5 and 2	(Specimens cured in saturated lime water) - Increased the splitting strength - 2% is the optimum followed by 1.5%, 1% and 0.5%
	0, 1.5, 2, 3, 4 and 5	- Increased the splitting strength - 4% is the optimum followed by 3%, 2% and 1%
Nazari et al. [54]	0, 0.5, 1, 1.5 and 2	- Increased the flexural strength - 1% is the optimum
Oltulu and Şahin [47]	0, 0.5, 1.25 and 2.5	(Mortar containing 5% SF) - 0.5% and 1.25% increased the compressive strength at 3 and 7 days - 2.5% decreased the compressive strength at 3 and 7 days - Increased the compressive strength at the remaining ages - 0.5% is the optimum
Oltulu and Şahin [48]	0, 0.5, 1.25 and 2.5	(Mortar containing 5% FA) - Decreased the compressive strength at 3 and 7 days - Increased the compressive strength at the remaining ages - 0.5% is the optimum

Imagen 2.3. Cuadro resumen de la influencia de la adición de NF.

2.2.2. Nano alúmina

La nano alúmina está constituida por partículas de tamaño nanométrico (decenas de nanómetros) compuestas mayoritariamente por Al₂O₃. Este

nanomaterial posee propiedades puzolánicas que reaccionan con los componentes hidratados del cemento mejorando sus propiedades.

La nano alúmina es capaz de reaccionar con la portlandita, producida durante la hidratación del cemento anhidro, formando así compuesto de gel (C-S-H). Por su reducido tamaño esta nano partícula es capaz de rellenar poros que han quedado entre los productos hidratados del cemento inmovilizando el agua libre.

2.2.2.1. Influencia de la nano alúmina

Nazari et al (2011) estudiaron la influencia de la NA en el calor de hidratación de pastas de cemento pasadas 70h. Los resultados obtenidos muestran que los valores del calor desprendido disminuyen a medida que disminuye el contenido de NA retardando el pico de calor.

La adición de NA disminuye la trabajabilidad de las pastas, a medida que el aumenta el contenido de NA la trabajabilidad disminuye (Nazari et al, 2011).

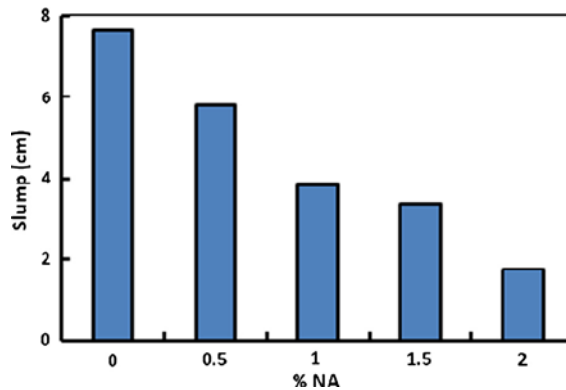


Imagen 2.4. Efecto del contenido de NA en la trabajabilidad del hormigón (Nazari et al., 2011)

Arefi et al (2011) estudiaron la resistencia a compresión, la resistencia a tracción y la resistencia a flexión, a la edad de 7 días, de morteros modificados con NA. Los resultados muestran un incremento de las resistencias con la adición de un 1% y un 3%. Por lo contrario, una adición del 5% de NA disminuye las resistencias, esto es debido al hecho de que la cantidad de nanopartículas es mayor que la cantidad requerida para combinar con el yeso liberado durante el proceso de

hidratación, esto conduce a un exceso de lechada de sílice causando una deficiencia en las resistencias.

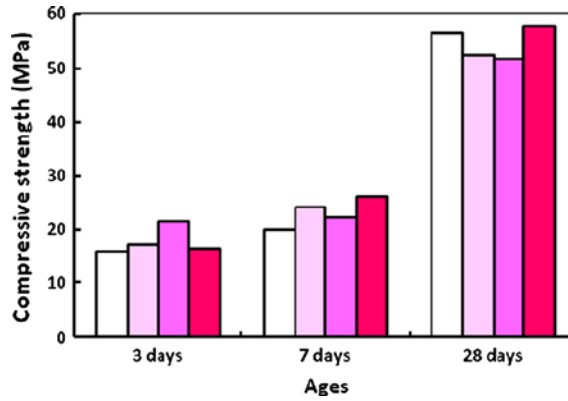


Imagen 2.5. Resistencia a compresión de morteros modificados con NA (Li et al., 2006).

Author	Nano content (%)	Effect
Nazari and Riahi [38]	0, 0.5, 1, 1.5 and 2 (nano-ZnO ₂)	(Specimens cured in water) - Increased the strengths - 1% is the optimum followed by 1.5%, 0.5% and 2% (Specimens cured in saturated limewater) - Increased the strengths - 2% is the optimum followed by 1.5%, 1% and 0.5%
Nazari and Riahi [39,40]		(Specimens cured in water) - Increased the compressive strength - 1% is the optimum (Specimens cured in saturated limewater) - Increased the compressive strength - 2% is the optimum
Nazari and Riahi [41]	0, 1, 2, 3 and 4	(Concrete containing 45% slag) - Increased the strengths - 3% is the optimum followed by 4%, 2% and 1%
Shekari and Razzaghi [49]	0 and 1.5	(Concrete containing 15% MK) - Increased the compressive and indirect tensile strength
Vikulin et al. [50]	0, 0.05, 0.1, 0.25 and 1	- 0.25% is the optimum followed by 0.1%, 0.05% and 1%

Imagen 2.6. Cuadro resumen influencia NA.

2.2.3. Nano sílice

La nano sílice está constituida por partículas de tamaño nanométrico (decenas de nanómetros) compuesto mayoritariamente por SiO₂. Al igual que la alúmina, posee propiedades puzolánicas que en reacción con los componentes hidratados del cemento mejoran sus propiedades.

El SiO₂, óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio, es un compuesto de silicio y oxígeno llamado comúnmente sílice. Es uno de los principales componentes de la arena.

Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo y todas sus variedades. Si se encuentra en estado amorfo constituye el ópalo, que suele incluir un alto contenido (en %) de agua.

La principal diferencia entre la nanosílice y el cuarzo, es que el primero presenta una estructura amorfa, lo que, junto a su alto contenido de silicio, lo convierte en un material puzolánicamente muy efectivo. La combinación entre estado amorfo y el tamaño de partícula hace que este material se comporte como una adición altamente activa.

La nanosílice reacciona rápidamente con el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) presente en la ITZ produciendo compuesto mineralógicos similares al gel C-S-H. A diferencia con el de origen del cemento, posee una baja densidad de defectos cristalinos lo que posibilita que crezcan nuevas cantidades de C-S-H sobre este. La acción del nanosílice se traduce en una mayor resistencia mecánica con menor porosidad y menor permeabilidad de la pasta de cemento, mortero u hormigón.



Imagen 2.7. Dunas de arena compuesta por Óxido de silicio (dcha) y óxido de silicio (izqda)

Al utilizar esta nano adición en el hormigón, la demanda de agua de la mezcla será mayor (debido al reducido tamaño y a su mayor superficie específica) haciendo imprescindible el uso de superplastificantes en la mezcla para que la trabajabilidad del hormigón sea la deseada, sin necesidad de un aumento de agua.

Además de esta disminución de la permeabilidad y del aumento de la resistencia mecánica, el hormigón adquiere una mayor durabilidad, ya que por su tamaño nanométrico y sus propiedades puzolánicas, puede agruparse en los poros pequeños de la pasta de cemento colmatando los mismos, disminuyendo las propiedades de transporte del hormigón y mejorando su durabilidad frente a: carbonatación, ataque ion cloruro, resistencia frente a abrasión y erosión.

Este pequeño tamaño de las partículas y su dispersión, hacen que sea difícil conseguir una distribución homogénea en la mezcla del hormigón. Se requiere especial cuidado en la preparación de la amasada, siendo recomendable mezclar, en primer lugar, el agua con el superplastificante, añadir el contenido de nano sílice a la mezcla y finalmente agregar esta mezcla líquida al resto de los materiales sólidos (Henche, 2011).

La capacidad de reacción de este nano material con el agua es muy elevada, al igual que sucede con el cemento, sin embargo, no todas las nano partículas que se adicionan a la mezcla logran hidratarse, es aquí, donde la nano sílice ofrece una gran ventaja, ya que puede actuar como núcleo activador de los compuestos hidratados C-S-H.

2.2.3.1. Influencia del nanoSiO₂

De todas los nanomateriales, el NS es el que se usa mayormente tanto en cemento como en hormigón con objeto de mejorar sus propiedades debido a su actividad puzolánica y a su efecto filler. Debido al rápido desarrollo de las construcciones, se hace necesario el desarrollo de estructuras cada vez más resistentes, durables, sostenibles y amigas del medio ambiente. La aplicación de NS en el hormigón más o menos consigue satisfacer todas estas premisas.

2.2.3.1.1. Pasta de cemento con NS

La relación y cambios que produce el NS en la pasta de cemento se estudia desde el punto de vista de la compresión del proceso de hidratación y de la evolución microestructural. El cemento (tanto mortero como hormigón) ha sido estudiado ampliamente con adición de NS.

2.2.3.1.2. Cemento

El cemento es un conglomerante hidráulico formado por la pulverización del producto resultante de la cocción de una mezcla de materiales calizos y arcillosos (esta mezcla recibe el nombre de “clinker”) y la adición ocasional de materiales que faciliten la dosificación de los crudos deseados en cada caso.

El clinker, componente fundamental del cemento, está formado por una mezcla de: Silicato tricálcico, Silicato dicálcico, Aluminato tricálcico, Ferritoaluminato tetracálcico, en esta mezcla de componentes que forma el crudo que va a ser cocido en el horno, deben estar presente los óxidos de sílice, hierro, aluminio, calcio y cal.

COMPONENTE	PROPORCIÓN (%)
Silicato tricálcico	40 - 60
Silicato dicálcico	20 - 30
Aluminato tricálcico	7 – 14
Ferritoaluminato tetracálcico	5 - 12

Propiedad	Componente	Característica
Comportamiento frágil	C ₃ S C ₂ S	Controla el fraguado normal Puede causar rigidez prematura
Aumento de temperatura durante hidratación	C ₃ S C ₂ S	
Desarrollo de resistencia	C ₃ S C ₂ S	Responsable de resistencia temprana Contribuye a la resistencia a largo plazo
Creep y Reducción de volumen	C ₃ S, C ₂ S C ₄ A, C ₄ AF	Principal contribución Efectos menores
Durabilidad	C ₃ S C ₄ A	Lixiviación de Ca(OH) ₂ Ataque sulfatos

Imagen 2.8. Propiedades de los principales componentes del cemento.

En los materiales cementicios durante el proceso de hidratación se generan una serie de reacciones químicas que darán lugar con el transcurso del tiempo a la formación de una estructura sólida.



La partícula de cemento formado por las partículas C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF y yeso y resultando cada una con una tasa de hidratación distinta da cuenta de la complejidad del proceso de creación de la microestructura.

La variación del porcentaje de estos cuatro componentes principales dará lugar a los diferentes tipos de cementos.

Los cementos portland normales están constituidos por la mezcla de clinker obtenido por cocción a altas temperaturas (1.400⁰ C – 1.500⁰ C) mezclado con yeso dihidrato que actúa como regulador del fraguado.

Tipos	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa) ⁽¹⁾											
			Componentes principales										Componentes minoritarios	
			Clinker K	Escoria de horno alto S	Humo de sílice D ⁽²⁾	Puzolana		Cenizas volantes		Esquistos calcinados T	Calizas ⁽³⁾			
Natural P	Natural calcinada Q	Silíceas V				Calcáreas W	L	LL						
CEM I	Cemento portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Cemento portland en escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Cemento portland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		Cemento portland con puzolana	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—
	CEM II/B-P		65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	CEM II/A-Q		80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
	CEM II/B-Q		65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
	Cemento portland con cenizas volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Cemento portland con esquistos calcinados	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Cemento portland con caliza	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
	Cemento portland mixto ⁽⁴⁾	CEM II/A-M	80-94	←————— 6-20 —————→			←————— 21-35 —————→			←————— 6-20 —————→			0-5	
CEM II/B-M		65-79	←————— 6-20 —————→			←————— 21-35 —————→			←————— 6-20 —————→			0-5		
CEM III	Cemento con escorias de alto horno	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Cemento puzolánico ⁽⁵⁾	CEM IV/A	65-89	—	←————— 11-35 —————→			←————— 6-20 —————→			0-5			
		CEM IV/B	45-64	—	←————— 36-55 —————→			←————— 6-20 —————→			0-5			
CEM V	Cemento compuesto ⁽⁶⁾	CEM V/A	40-64	18-30	←————— 18-30 —————→			←————— 6-20 —————→			0-5			
		CEM V/B	20-38	31-50	←————— 31-50 —————→			←————— 6-20 —————→			0-5			

⁽¹⁾ Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios (núcleo de cemento).
⁽²⁾ El porcentaje de humo de sílice está limitado al 10%.
⁽³⁾ En cementos portland mixtos CEM II/A/M y CEM II/B/M, en cementos puzolánicos CEM IV/A y CEM IV/B y en cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B los componentes principales, diferentes del clinker deben ser declarados en la designación del cemento (véase el apartado A1.1.2).
⁽⁴⁾ El contenido de carbono orgánico total (TOC), determinado conforme al UNE EN 13053, será inferior al 0,20% en masa para calizas LL, o inferior al 0,50% en masa para calizas L.

Imagen 2.9. Tipos de cemento en función de sus compuestos (EHE 08)

En la fabricación del cemento portland pueden emplearse tanto materiales de origen natural como de fabricación industrial pero teniendo presente que tienen que poder obtenerse los óxidos anteriormente nombrados. Dichos óxidos deben estar presentes en unas cantidades determinadas, lo que hace difícil que una sola materia los aporte en esas proporciones, por eso se recurre a mezclas de varios componentes, la más simple es la combinación de arcilla y caliza.

No siempre se pueden conseguir las proporciones adecuadas y por ello hay que usar correctores como: arena para aumentar el contenido de anhídrico silícico, minerales de hierro, cenizas procedentes de la tostación de piritas para aumentar el contenido en hierro, y bauxita para aumentar el de alúmina (Delibes, 1987).

En la composición del cemento se pueden distinguir dos tipos básicos de óxidos:

- Los óxidos principales, constituidos por los de carácter básico como la cal (CaO) y los de carácter ácido, sílice (anhídrico silícico SiO₂), la alúmina (óxido de aluminio Al₂O₃) y la hematites (óxido férrico Fe₂O₃), estos tres componentes ácidos son los responsables de la hidraulicidad del cemento al reaccionar con la cal constituyendo compuestos.
- Los óxidos secundarios, constituidos por: la magnesia (óxido magnésico MgO y anhídrico sulfúrico SO₃), cal libre (óxido de cal CaO), álcalis (óxido sódico Na₂O y óxido potásico K₂O). Estos óxidos son generalmente suele nocivos y por eso su presencia está limitada por la norma (F. Cassinello, 1996).

Nombre	Composición	Peso Molecular	Fórmula abreviada
Cal	CaO	56	C
Sílice	SiO ₂	60	S
Aluminio	Al ₂ O ₃	102	A
Hierro	Fe ₂ O ₃	160	F
Agua	H ₂ O	18	H
Anhídrico			
Sulfúrico	SO ₃	80	S
Magnesia	MgO	40	M
Sodio	Na ₂ O	62	N
Potasio	K ₂ O	94	K

Imagen 2.10. Formas simplificada de representación de los óxidos (Delibes, 1987).

Los óxidos representados en la tabla deben encontrarse dentro de unos límites, ya que por ejemplo los secundarios son nocivos para el cemento.

Estos componentes minerales o activos principales del cemento no se encuentran en estado libre, si no asociados entre sí formando los óxidos principales del cemento de manera que aquellos con una acidez mayor combinan con la cal neutralizándola.

Óxido	Símbolo	Contenido (%)
CaO	C	60-67
SiO ₂	S	17-5
Al ₂ O ₃	A	3-8
Fe ₂ O ₃	F	0,5-6,0
MgO	M	0,1-4,0
Na ₂ O + K ₂ O	N	0,4-1,3
SO ₃	Š	0,1-2,5
TiO ₂	—	0-0,5
Mn ₂ O ₃	—	0-0,3

Imagen 2.11. Proporciones aproximadas de los óxidos (F. Cassinello, 1996).

La mayor parte de los activos principales del clinker, en torno al 90 % se encuentran en estado cristalino, la distribución de los compuestos, tanto en fase

amorfa como cristalina puede verse mediante pruebas de difracción de rayos x o por ataque de ácidos.

La “alita” (silicato tricálcico), la “belita” (silicato bicálcico), el aluminato tricálcico, y la “celita” (ferrito aluminato tetracálcico) son los principales responsables de las resistencias mecánicas del cemento.

➤ **La “alita” silicato tricálcico (C₃S)**

Juega un papel muy importante confiriendo al cemento las más altas resistencia iniciales en un periodo de tiempo corto (en torno a una semana puede desarrollar la totalidad de su resistencia). El inconveniente que presenta es el alto calor de hidratación, alrededor de 120 cal/g, lo que puede provocar fisuras por retracción y la liberación de gran cantidad de cal en el fraguado. Cementos con alto contenido en alita no son recomendables en construcciones en los que se empleen grandes cantidades de hormigón. Además y debido a la liberación de la cal durante el fraguado se ve mermada la durabilidad del cemento ya que esta actúa como vehículo ante posibles ataques químicos.

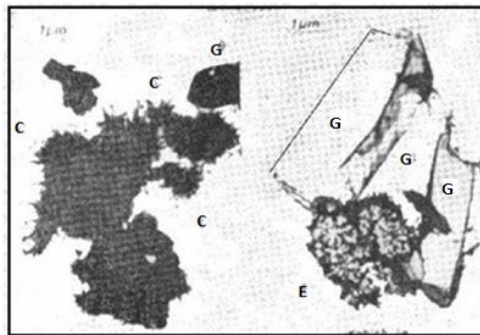


Imagen 2.12. Microscopía electrónica tomada a los 30 segundos de la hidratación. G=yeso, E=ettringita, C=portlandita (Marina et al, 2006).

➤ **La “belita” silicato bicálcico (C₂S)**

La resistencia que adquiere el cemento por este componente es más baja en relación con el tiempo aunque al final alcanza al C₃S, el calor de hidratación desprendido es menos, aproximadamente la mitad del que alcanza la alita, lo que hace que lo que los cementos ricos en esto se denominen “fríos”, adecuados para

usar en climas calurosos son los cementos con mayor cantidad de belita, así se exige que en la construcción de presas los hormigones tengan como máximo un 35 % de alita y la mayor proporción la ocupe la belita.

➤ **La “celita” Aluminato tricálcico (C₃A)**

Debido a su estructura porosa reacciona rápidamente con el agua dando lugar a un fraguado rápido, liberando una gran cantidad de calor 207 cal/g, para retrasar su actividad se suele emplear como regulador del fraguado yeso. Contribuye muy poco al desarrollo de las resistencias iniciales a no ser que este en presencia de silicatos. Al igual que el silicato tricálcico no es recomendable que tenga una presencia muy elevada en hormigones o cementos que se vayan a usar para grandes volúmenes o en masa, ya que la prematura elevación de temperatura y posterior enfriamiento puede inducir a la aparición de tensiones que originen fisuras. El alto contenido en aluminio provoca, que los morteros, pastas y demás que se hagan con este componente sean muy vulnerables al ataque por sulfatos.

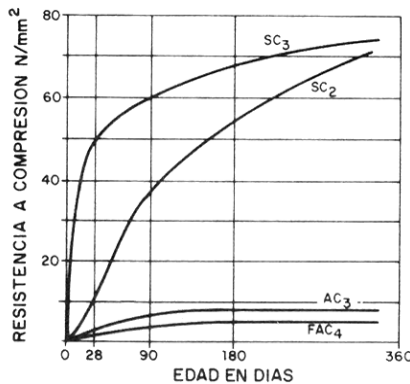


Imagen 2.13. Evolución de la resistencia a compresión en función del tiempo, de los componentes principales del clínker (F. Cánovas, 2006).

➤ **La “felita” Ferrito aluminato tetracálcico (C₄AF)**

Es el responsable del color gris verdoso del cemento, más concretamente el hierro de su composición, en una proporción del 3%, en los cementos blancos estará presente en una proporción menor del 0,5% o se sustituirá por otro

fundente. Reacciona rápidamente con el agua (alto calor de liberación 100 cal/g). No tiene apenas contribución a la resistencia de los cementos.

Compuesto	Cinética de actuación	Calor de hidratación	Desarrollo de resistencia	“Durabilidad”
C ₃ S Silicato tricálcico	Alta	120 cal/g	Rápido y prolongado	Baja
C ₂ S Silicato bicálcico	Alta	62 cal/g	Lento y muy prolongado	Intermedia
C ₃ A Aluminato tricálcico	Muy alta	207 cal/g	Muy rápido y de corta duración	Muy baja
C ₄ FA Ferrito aluminato tetracálcico	Alta	100 cal/g	Lento y poco significativo	Alta

Imagen 2.14. Cuadro resumen de los principales componentes del clínker Portland.

A nivel microscópico (imagen 2.15.) se pueden apreciar las diferentes morfologías de cada componente tratado, siendo la alita de cristales angulares o hexagonales, la belita de cristales esféricos o redondeados, la celita la masa intersticial clara, y la felita inclusiones grisáceas en la masa intersticial clara.

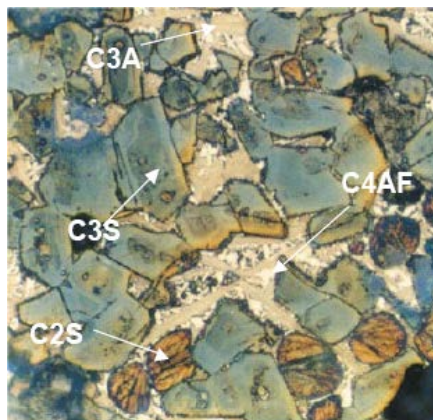


Imagen 2.15. Estructura microscópica del clínker (Kumar et al, 2001).

El resto de componentes que forman parte del clinker portland, aunque en reducidos porcentajes están presentes, tienen también gran importancia en las reacciones que se pueden derivar de ellos y sus negativos efectos.

La cal libre y el óxido de magnesio dan lugar a productos pulvulentos con marcada expansión con efectos perjudiciales en morteros y hormigones (Delibes, 1987).

Cal libre "CaO": Resultado de un defecto de fabricación, ya sea en el proceso de cocción o cal segregada durante el enfriamiento (F. Cassinello, 1996). Nociva por su carácter expansivo pudiendo dar origen a agrietamiento superficial, que podría llegar a producir el debilitamiento del mortero u hormigón.

Óxido de magnesio "MgO magnesia": Su contenido está limitado al 4-6 %, debido a su carácter expansivo en el tiempo. La magnesia más peligrosa es la que se encuentra, tras cristalizar, en forma de periclasa.

Trióxido de azufre "SO₃": Es el principal enemigo de los cementos, ya que al reaccionar con agua da lugar a ácido sulfúrico en una reacción exotérmica (340 °C). No pueden existir cementos sin su presencia, aunque esté limitada al 4.5% a fin de evitar problemas de expansión por la acción de los sulfatos de su composición. Su misión es reaccionar con los aluminatos dando lugar a sulfoaluminatos. Los sulfoaluminatos alcalinos mejoran las resistencias iniciales del cemento y al reaccionar con el SO₂ reducen la emisión de este gas contaminante.

Álcalis "K₂O, Na₂O": Proceden de las materias primas, deben encontrarse en proporciones pequeñas ya que reaccionan negativamente con los áridos sensibles a ellos (los constituidos en parte por sílice hidratada amorfa) dando lugar a un gel expansivo que debilita la interfaz árido-pasta. También pueden producir eflorescencias, ataques a vidrios, y un aumento de la retracción hidráulica.

2.2.3.1.3. Hidratación y microestructura

La microestructura generada por la adición de NS puede desarrollarse de dos formas dependiendo de la manera en la que se encuentre disperso el NS en la masa. Si el NS está bien disperso se genera una microestructura densa incluso si se adiciona en pequeñas cantidades, pero si las nanopartículas no se encuentran bien

dispersas se pueden generar vacíos y zonas débiles (Li et al., 2004). La aceleración de la hidratación de la pasta y la rápida formación de Ca(OH)₂ en etapas iniciales se observa si se incorpora NS. Este es debido a que la tasa de hidratación depende directamente de la superficie específica de las partículas adicionadas. Las nanopartículas de sílice actúan como núcleos de hidratación acelerando el proceso de hidratación. Debido a su gran superficie específica y a su gran tasa de reacción el calor de hidratación desprendido aumenta. El tiempo de fraguado de los hormigones con NS disminuye con el aumento del contenido de NS (Ltifia et al., 2011).

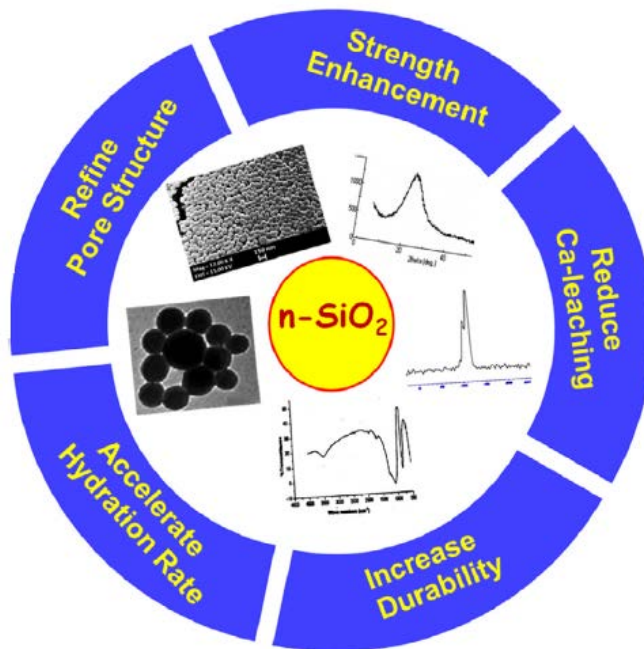


Imagen 2.16. Papel de NS en sistemas cementicios (Singh et al., 2013)

La adición de NS a la pasta de cemento muestra una reducción del tiempo de fraguado, acortando el período durmiente y la inducción de la hidratación así como el tiempo el que dura el pico de temperatura y produciendo un incremento de la cantidad de Ca(OH)₂ producida a edades tempranas. Se observa que el silicato tricálcico se disuelve a mayor velocidad en presencia de NS (Bjornstrom et al., 2012). Se genera pues una microestructura más densa y compacta con un

contenido de cristales de Ca(OH)₂ menor y un calor de hidratación muy superior al generado en el cemento Portland se produce.

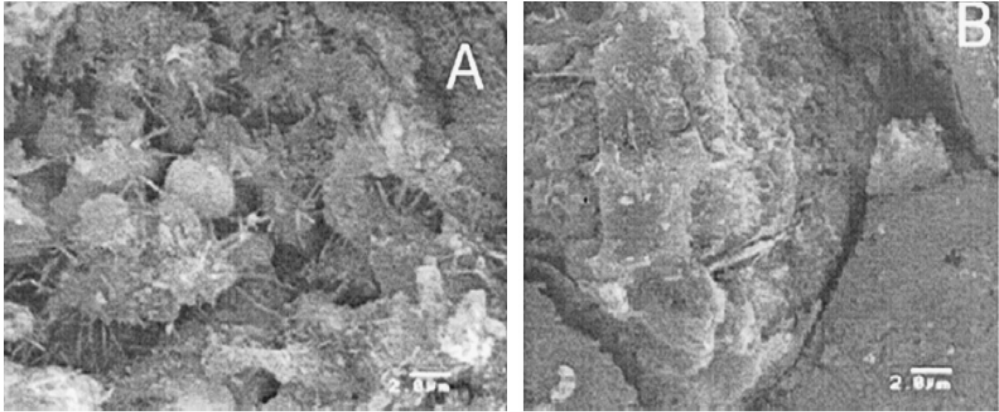


Imagen 2.17. Imágenes de SEM, A. pasta de cemento Portland normal, B. pasta de cemento modificada con NS (Jo et al., 2007).

Como se puede ver en la imagen A la pasta de cemento Portland muestra un gran contenido de agujas de sulfualuminato, mientras que la imagen B muestra una microestructura mucho más densa y compacta con una menor formación de cristales de Ca(OH)₂.

2.2.3.1.4. Calor de hidratación

Como es sabido, el calor de hidratación se define como la cantidad de calor desprendida durante el tiempo de fraguado y endurecimiento. Sin embargo, Jo et al. (2007) estudiaron el calor de hidratación, por encima de las 24h de mezclas modificadas con NS. La cantidad de cemento sustituida por NS va desde el 0% hasta el 10% por peso. Land y Stephan (2012) incorporaron a cemento Portland cantidades de NS por encima del 10% con dos tamaños diferentes 86 nm y 7 nm. Informaron de que cuando se añade el NS el calor de hidratación aumenta atribuyendo esto a la gran superficie específica del NS. Los resultados obtenidos en los estudios de Hou et al (2013) indican que la adición de NS incrementa la temperatura pico así con la tasa de reacción. Como se puede observar en la imagen xxx el calor de hidratación aumenta a medida que se incrementa el contenido de NS.

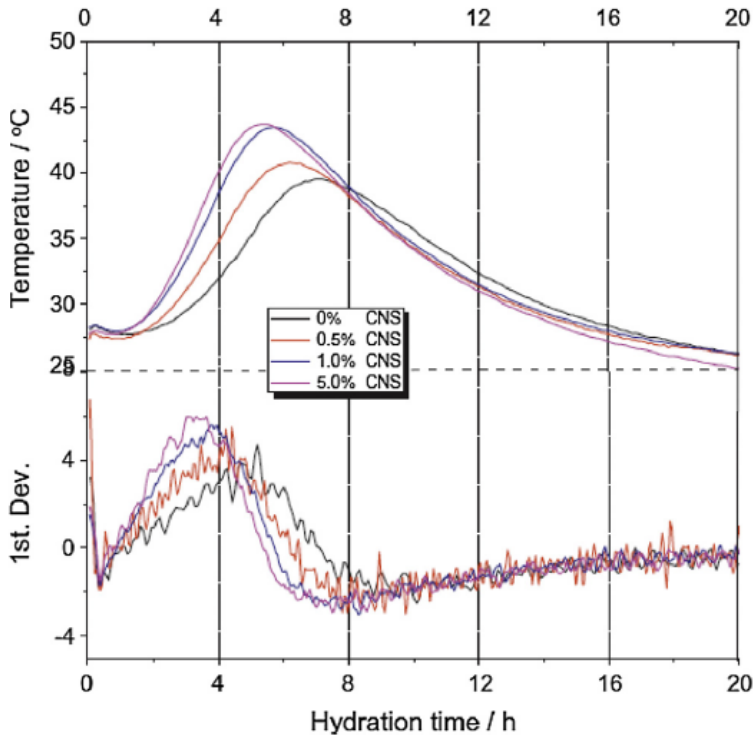


Imagen 2.18. Influencia de la adición de NS en el calor de hidratación de la pasta de cemento(Hou et al., 2013).

Nazari y Riahi (2011) estudiaron el calor de hidratación, después de 70h, que contenían diferentes cantidades de escoria. Las partículas de NS fueron usadas para modificar el hormigón con un contenido de escoria del 45%. Se emplearon diferentes cantidades de NS (0%, 1%, 2%, 3% y 4%). Los resultados mostraron que se producía un incremento de la aceleración.

2.2.3.1.5. Propiedades en estado fresco

La adición de NS en la pasta de cemento genera una mayor demanda de agua para poder mantener su trabajabilidad (Madani et al., 2012). Además de la reducción de la propagación de flujo y el incremento de la cohesión se observa un incremento en el campo de tensiones existentes con la adición de NS.

Berra et al (2012) sugieren una adición tardía de agua, en lugar de añadir toda el agua a la vez, manteniendo cierta cantidad de agua que será añadida paulatinamente después. La adición de NS produce un aumento de la viscosidad plástica y de la resistencia a compresión (Berra et al., 2012).

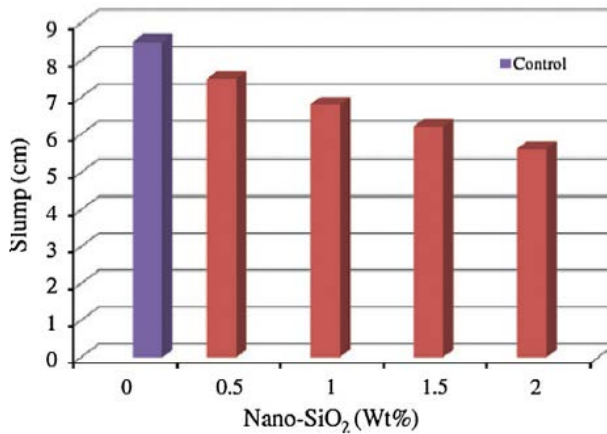


Imagen 2.19. Evolución de la trabajabilidad con la adición de NS (Giji et al., 2011)

2.2.3.1.6. Comportamiento térmico

La presencia de NS en la pasta de cemento mejora significativamente la estabilidad térmica de los sistemas cementicios. Comparado con muestras con adición de humo de sílice, las muestras con NS muestran un menor pérdida de resistencia después de la exposición a altas temperaturas (>500°C). A través de la adición de NS a la pasta de cemento el comportamiento térmico mejora.

2.3. Aditivos

Los aditivos son productos químicos que se emplean para mejorar las propiedades del hormigón tanto en estado fresco, como en estado endurecido. Los más empleados con el uso de nanoSiO₂ son:

2.3.1. Superplastificantes

Los superplastificantes se conocen también como aditivos reductores de agua de alta actividad. Tienen como propósito la reducción de la demanda de agua

de la mezcla, permitiendo así una elevada trabajabilidad de la misma. La utilización de este aditivo es obligatoria para hormigones autocompactantes. Los superplastificantes de nueva generación se basan en policarboxilatos, permitiendo una adecuada fluidez y trabajabilidad, pese al alto contenido de finos. En cuanto a su química, los policarboxilatos se basan en copolímeros de ácido acrílico y grupos de éter de ácido acrílico, los cuales crean una capa de absorción de gran volumen alrededor de las partículas de cemento, debido a sus largas cadenas laterales, que impiden la floculación y facilitan la alta fluidez de la pasta de cemento.

El contenido de superplastificante está limitado a un 5% sobre el peso del cemento, según la EHE-08.

2.3.2. Modificadores de viscosidad

Los modificadores de viscosidad tienen como objetivo evitar la segregación y la exudación del agua mediante la modificación de la cohesión de la mezcla. Su empleo no es necesario si existe una cantidad de finos suficiente en la mezcla del hormigón.

El uso de agentes modificadores de la viscosidad permite al hormigón ser menos sensible a los cambios en la dosificación del agua, en la finura de la arena empleada y en la dosis de superplastificante (Okamura et al., 2000).

Capítulo 3

Caracterización Microestructural

3.1 Caracterización de la microestructura

La pasta de cemento está formada por pequeños granos de silicato de calcio hidratados (C-S-H), poros de tamaño nanométrico, poros capilares y una gran cantidad de cristales que son producto de la hidratación del cemento y conforman la microestructura del mismo (Byung-Wan Jo et al. 2005).

La estructura interna del hormigón representada por su sistema de poros, y las propiedades de este: porosidad, tamaño y distribución de poros, juega un papel decisivo en el desarrollo y posteriores valores de ciertas propiedades físicas y mecánicas como son la resistencia y la durabilidad del hormigón. El estudio y

compresión de cómo se forma y desarrolla la microestructura nos ayuda a conocer el funcionamiento del hormigón a tamaño macroestructural.

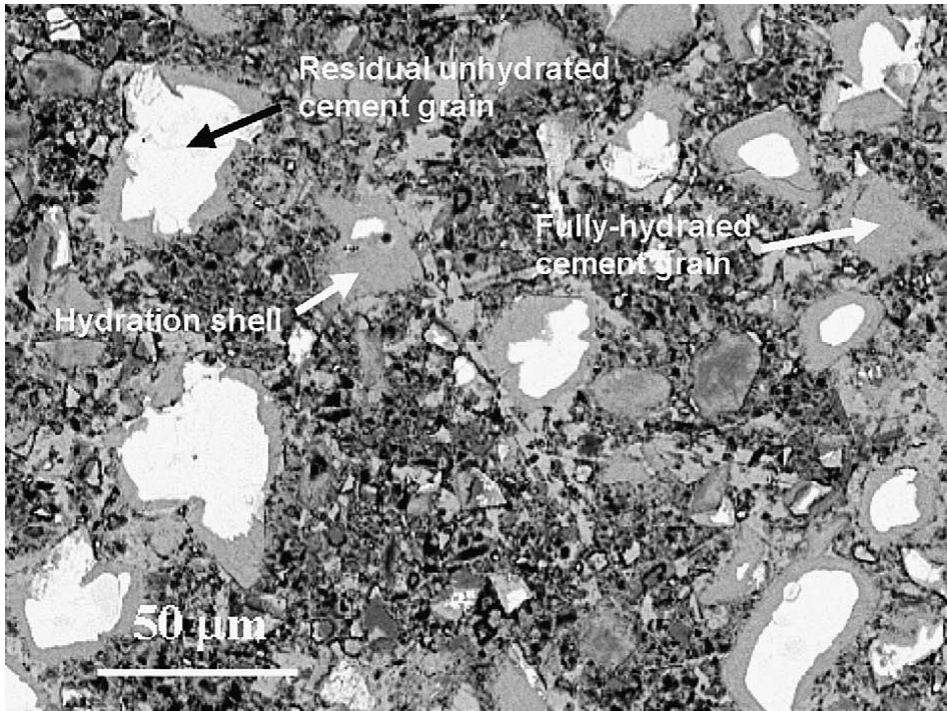


Imagen 3.1. Microestructura del hormigón a/c = 0.3 (D. M. Roy et al., 1993)

3.2. Técnicas de caracterización de la microestructura

Estas propiedades están estrechamente relacionadas con la porosidad y su desarrollo. Con el fin de conocer y estudiar la estructura porosa de los materiales cementicios se usan una serie de técnicas que se pueden dividir en dos grupos:

- Ensayos o técnicas indirectas: Ofrecen información global de toda la microestructura. Los ensayos como el test de intrusión de mercurio, la termo gravimetría (TG) o la difracción de rayos X (XRD) son ejemplos de ensayos indirectos.

- Ensayos o técnicas directas: Ofrecen información de cada una de las fases de la muestra. La microscopía óptica o los ensayos por medio de microscopios electrónicos de barrido son ejemplos de ensayos directos.

3.2.1 Técnicas indirectas

Los ensayos termogravimétricos se usan generalmente para la determinación del volumen de la porosidad capilar o abierta existente en la muestra. Estos ensayos cuantifican los resultados en función de una pérdida de peso que se produce en la muestra a ensayo. La muestra se satura de líquido (generalmente agua) y se pesa, posteriormente se seca y se vuelve a pesar, la diferencia entre los dos valores obtenidos en las pesadas es la pérdida de peso.



Imagen 3.2. Aparato en el cual se realizan los ensayos termo gravimétricos.

La difracción de rayos X (XRD) es un fenómeno físico que se produce cuando interacciona un haz de rayos x, con una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (a longitud de onda constante) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la “Ley de Bragg”:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta$$

Ecuación 3.1. Ley de Bragg

Donde λ es la longitud de onda, n es un número entero, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

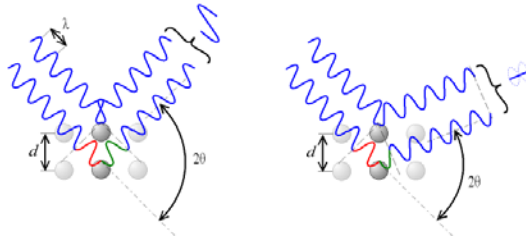


Imagen 3.3. Imagen representativa de los parámetros de la Ley de Bragg [9].

La difracción de rayos X de una muestra policristalina permite abordar la identificación de las fases cristalinas (debido a que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cuantitativo como cualitativo.

El test de intrusión de mercurio se vale de la ecuación de Washburn para determinar el tamaño del poro:

$$P \times D = -4 \times \gamma \times \cos \theta$$

Ecuación 3.2. Ecuación de Washburn.

donde P es la presión aplicada por el MIP, D es el diámetro del poro, γ es la tensión superficial del mercurio, factor que influirá en los resultados y cuyos valores estarán entre 0,473 y 0,485 N/m, θ es el ángulo de contacto entre el mercurio y la pared del poro, el ángulo dependerá del tipo de secado de la muestra del hormigón.

Así pues la ecuación de Washburn nos da una relación directa entre la presión aplicada y el tamaño del poro por el cual el mercurio es capaz de penetrar.

Como se ha mencionado hay factores que pueden influenciar negativamente en la determinación de la porosidad: ángulo de contacto, la tensión

superficial del mercurio, preparación de las muestras, tamaño y forma de estas, técnicas de curado/secado de las muestras y la técnica y presión usada en el MIP.

Si no se efectúa el ensayo con cuidado estos factores podrían no ser eliminados e implicar un gran error de cálculo de final.

La influencia de las técnicas de secado en la muestras ha sido estudiada por varios investigadores como P. Percevaux, A. Bentur, Winslow contemplando para este ensayo los secados en horno y debido a pentaclorato de magnesio como los más relevantes.



Figura 3.4. Máquina para ensayos de MIP.

Winslow y Diamond llegan a la conclusión comparando técnicas de secado, en muestras para ensayo de MIP, que el secado en horno asegura la completa evaporación del agua en contra de los otros métodos de secado y recomiendan esta técnica como el método estándar a usar para el secado de probetas para test de MIP. Dependiendo del tipo de secado de la muestra el ángulo de contacto del mercurio con la pared que se use será uno u otro (imagen 3.5).

Tipo de secado	Ángulo de contacto (en grados)
Secado en horno	117
Pentaclorato de Magnesio	130
Otros medios	140

Imagen 3.5. Ángulo de contacto dependiendo del método de secado (Kumar y Bahattcharje, 2002).

El valor de la tensión superficial del mercurio se adopta en base a unos valores medios establecidos entre 0,473 y 0,485 N/m, aunque de manera general para muestras curadas en horno el valor que se usa es de 0,484 N/m.

Para Winslow y Liu el factor decisivo que influye en el resultado del MIP a la hora de calcular la distribución de poros es el método de preparación de la muestra, ya que la porosidad en una pasta de cemento preparada independientemente de una pasta de mortero o de hormigón preparadas con las mismas materias y cantidades es distinta, en la segundas la porosidad es mayor.

Esta premisa la resuelven Kumar y Laskar demostrando que la zona del mortero que con mayor acumulación de árido grueso es mas poroso que en el mismo mortero la zona con menor acumulación o con ausencia de árido.

Esto se debe al hecho de que la zona de transición entre el límite del árido grueso y la masa de mortero es mucho más porosa que la masa de mortero que se encuentra en el interior de la muestra.

3.2.2. Técnicas directas

La información proporcionada por las técnicas directas se presenta en forma de imágenes y la toma de datos dependerá de la experiencia e interpretación del investigador.

Un ejemplo de técnica directa es el uso del microscopio óptico. En los morteros y hormigones entre las fases que tienen existe una pequeña diferencia cromática, al usar secciones con menor espesor este contraste se acentúa pudiendo llegar a diferenciarse el tipo de cemento, áridos, relación a/c, grado de compactación.

La resolución obtenida con el microscopio óptico está determinada por la longitud de onda de la luz usada. A la hora de “leer” la muestra debe tenerse en cuenta la técnica de secado usada.

Otro método usado para la determinación de la porosidad es el análisis por medio de un microscopio de barrido electrónico. Con ese método la porosidad se

determina mediante un análisis gráfico de los poros visibles, los cuales dependerán de la reacción a/c y del grado de hidratación.

Es un microscopio que utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Permite que se enfoque una gran parte de la muestra. Produce imágenes de alta resolución, lo que facilita que las características especialmente cercanas puedan ser examinadas.

Sahu y Badgar a través de análisis gráfico por medio de B-SEM (microscopio de barrido electrónico) establecieron que se puede estimar la relación a/c en función de la porosidad visible.

Diamond et al (1994) en estudios realizados por medio de B-SEM, en las probetas a ensayo, rellenó los huecos con resina epoxi ya que esta presenta un coeficiente de retrodispersión de electrones menor que la pasta de cemento. Así en la vista a microscopio presenta un color más oscuro que el cemento hidratado pudiendo distinguir los poros.

El tamaño de poro reconocible cuando se usa el microscopio de barrido electrónico dependerá de la resolución, y los poros se distinguirán si presentan una serie de pixeles oscuros continuos (aunque los poros de un tamaño menor de $2\ \mu\text{m}$ son difícilmente reconocibles).



Figura 3.6. Microscopio óptico [9].

En comparación con el test de intrusión de mercurio, el tamaño mínimo detectado por el microscopio es superior al máximo tamaño que detecta el MIP, generalmente inferior a $1\ \mu\text{m}$. Aunque el test de intrusión de mercurio es muy utilizado, sus resultados no proporcionan un valor determinante de la porosidad en pastas y cemento u hormigones endurecidos.



Figura 3.7. Microscopio electrónico de barrido [9].

Generalmente los resultados obtenidos con el B-SEM llegan a mostrar distintos tipos de poros, incluyendo las oclusiones de aire presentes en todas las mezclas aun cuando no se hayan incorporado aireantes y también los granos de "Hadley". En muestras con una relación a/c alta aparecen unos espacios irregulares productos de bolsas de agua que desaparece a medida que evoluciona la hidratación.

Íntimamente ligada a la porosidad están los procesos de transporte a través del hormigón, ya que esos mecanismos están fuertemente influenciados por la porosidad ya que el transporte de fluidos a través de este se produce por los poros. Así los métodos utilizados para la determinación de las propiedades de transporte también arrojan valores sobre la porosidad

3.2 Influencia del nanoSiO₂ en la microestructura

La microestructura de la pasta hidratada del hormigón varía dependiendo de muchos factores: en función de su química, la finura de molido, la relación a/c, los procedimientos de mezclados... de todas maneras la microestructura en todos los casos presenta características comunes. En casi todas las pastas de cemento se pueden encontrar granos sin hidratar. Los componentes del clinker son cristalinos variando el tamaño de los cristales entre 1 μm y 60 μm y el tamaño de los granos de clinker entre 20 μm y 80 μm (R. Kumara y B. Bhattacharjeeb, . 2002).

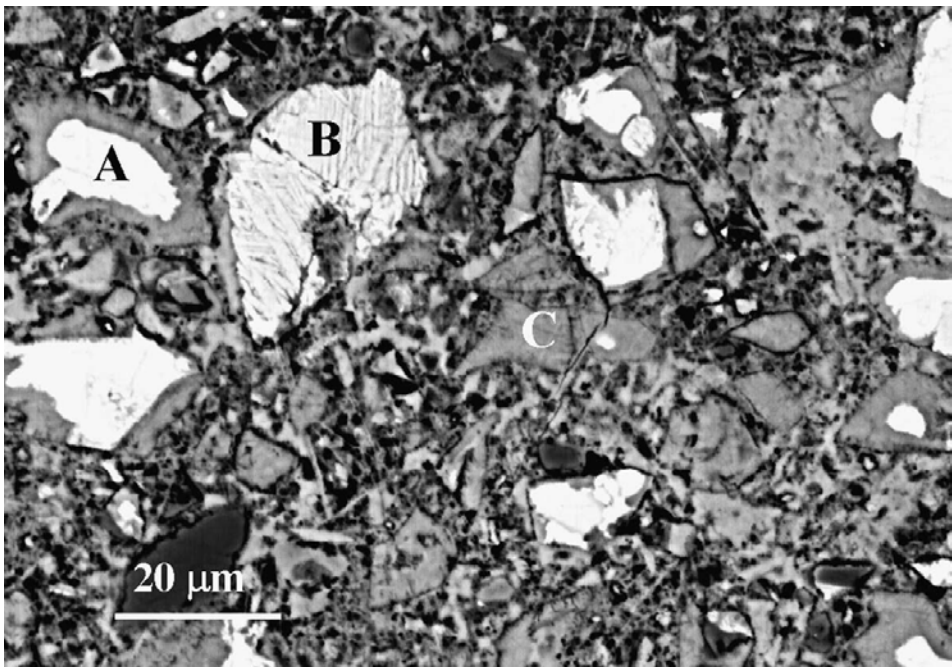


Imagen 3.8. Muestra de hormigón de 100 días de antigüedad con una relación a/c 0.30 (D.M. Roy et al., 1993)

En la imagen se ven tres tipos de granos marcados: "A" que corresponde a un grano de cemento con el núcleo no hidratado, "B" que es un grano que en principio no hay evidencia de hidratación y "C" que es un grano completamente hidratado. La superficie rayada del grano "B" indica que una hidratación parcial.

Con el objetivo de verificar que estos cambios producidos en las propiedades físicas del hormigón eran debidos a la adición de nanoSiO_2 y por ende conducían a cambios microestructurales, Byung-Wan Jo et al. llevaron a cabo un estudio de la pasta mediante microscopios SEM.

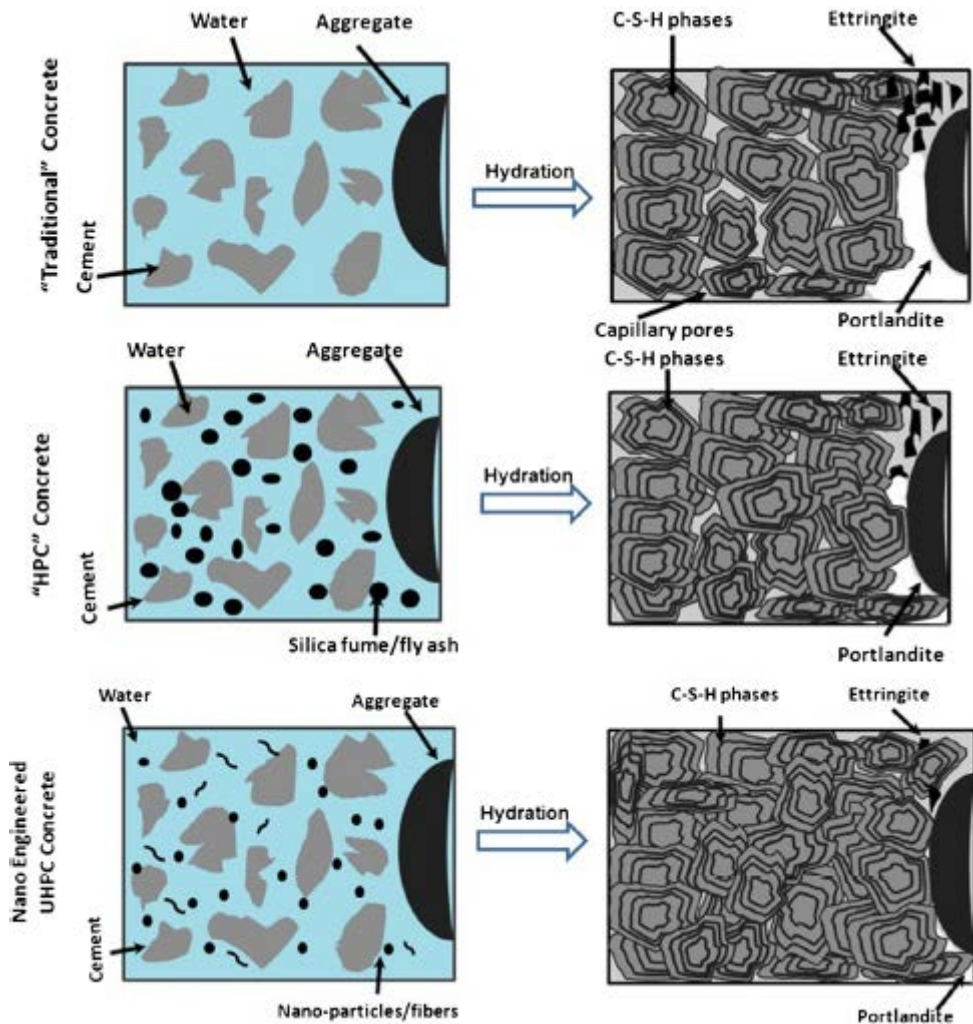


Imagen 3.9. Esquemas de hidratación de los diferentes tipos de hormigón (Singh et al, 2013)

Encontraron que la adición de estas partículas influía en el desarrollo de la hidratación de la pasta y por tanto condicionaba el desarrollo de la microestructura de la pasta endurecida.

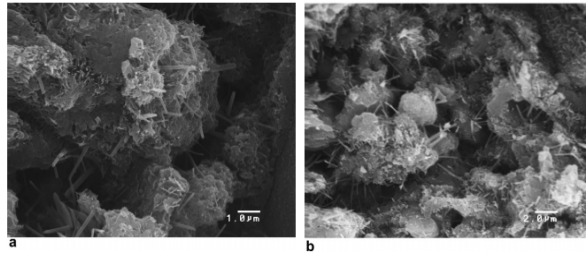


Imagen 3.10 Micrográficas SEM de pasta de cemento OPC. Izqd 10000x, dcha 5000x (Byung-Wan Jo et al., 2005)

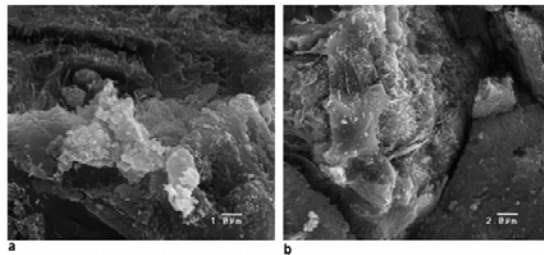


Imagen 3.11. Micrográficas SEM de pasta de cemento con adición de nanoSiO₂. Izqd 10000x, dcha 5000x (Byung-Wan Jo et al., 2005)

En estas imágenes se pueden ver pastas de cemento hidratadas a los 7 días. En la imagen 3.10. se ve la presencia de silicatos de calcio hidratados que aparecen rodeados y conectados con agujas hidratadas a la pasta de OPC. Por otro lado en la imagen 3.11. podemos ver como la presencia de nanoSiO₂ generan una microestructura más densa con una compacta generación de productos hidratados y un reducido número de cristales de Ca(OH)₂.

La reducción de cristales de Ca(OH)₂, que genera cambios en la microestructura, se debe a lo ya mencionado antes, al efecto puzolánico de la nanoSiO₂. Para las muestras ensayadas por Byung-Wan Jo et al (Byung-Wan Jo et al., 2005) se ve como, mientras que en la pasta de OPC, el contenido de Ca(OH)₂ era del 8.89%, mientras que las mezclas con nanoSiO₂ estaban en torno al 5% (4.06% para NS10 y 6.09% para SF10), lo que constata el hecho de la reducción del Ca(OH)₂.

En los estudios realizados por Zyganitidis et al (Zyganitidis et al., 2011) también se llega a la conclusión de que la adición de partículas de nanoSiO₂

produce una densificación de la microestructura. Los hormigones ensayos son: un cemento portland normal usado como referencia y otros con adiciones de nanoSiO₂ en porcentajes del 0.3% y del 0.5%. La relación a/c es de 0.5, además se añadieron superplastificantes y modificadores de la viscosidad en porcentajes del 1%.

En la imagen siguiente podemos ver las diferentes pastas de cemento y su desarrollo microestructural con los diferentes porcentajes de partículas de nanoSiO₂. Se pueden observar cambios significativos en la microestructura de las pastas y en el tamaño de los granos con la adición de las nanopartículas de SiO₂.

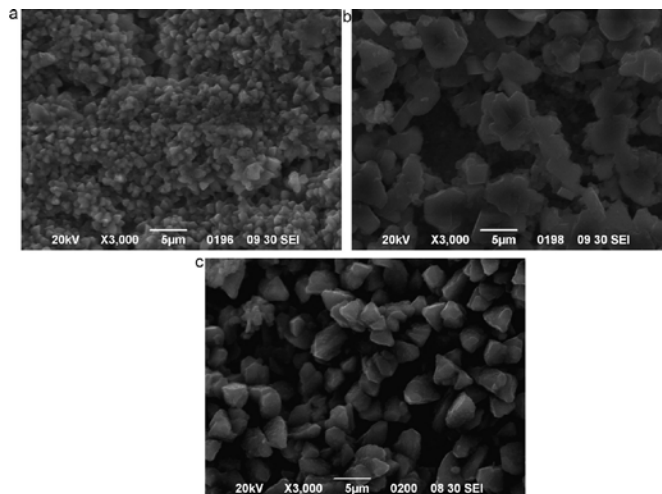


Imagen 3.12. Pasta de cemento 0% nanoSiO₂ B. Pasta con un contenido del 0.3% de nanoSiO₂ C. Pasta con un contenido del 03.5% de nanoSiO₂ (Zyganitidis et al., 2011)

En el caso de la pasta de cemento A de la imagen 3.12, la hidratación conduce a una microestructura granulada fina con cristales de tamaños similares, con la mayor parte de las estructuras generadas conectadas con partículas de tamaño entorno a $1.4 \pm 0.3 \mu\text{m}$. Entre las pastas con adiciones de nanoSiO₂ se pueden observar que la principal diferencia es que la que contiene un 0.5% presenta una microestructura más densa y con una formación más compacta. En la pasta con un porcentaje de adición del 0.3% el tamaño principal de los granos es de $5.3 \pm 1.1 \mu\text{m}$ siendo el tamaño en la que contiene un 0.5% de $4.0 \pm 0.7 \mu\text{m}$. El aumento del tamaño de los cristales estudiado por F. Sánchez et al lo atribuyeron a que las

partículas de nanoSiO₂ conducen a un crecimiento de los granos debido a su gran reactividad (F. Sánchez et al., 2010)

Con el objeto de conocer la microtopografía superficial se realizaron fotografías utilizando la técnica AFM¹ (imagen 3.14). Las primeras observaciones realizadas muestran la fuerte influencia de los nano componentes en la topología de la superficie concordando con los resultados obtenidos en los análisis de SEM. La adición de las nano partículas conducen a superficies desiguales.

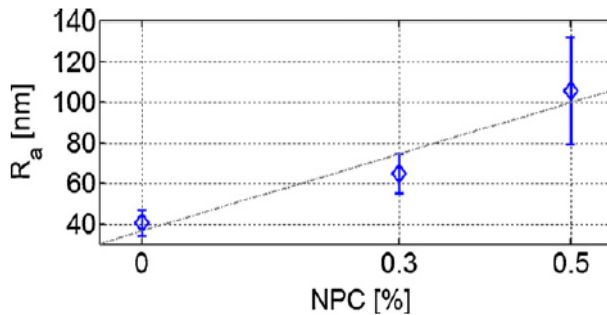


Imagen 3.13. Variación de la rugosidad en función de la concentración de nanopartículas (NPC)
Zyganitidis et al.

En los estudios realizados por Zyganitidis et al. se indica que existe una relación lineal entre el grado de rugosidad y la concentración de nanopartículas, además, en los análisis de rayos X también observaron que existe un relación lineal entre el tamaño de los cristales de CH y la concentración de nanopartículas. Por tanto, parece que el crecimiento de cristales de CH debido a la adición de las nanopartículas, es responsable de mayores valores de rugosidad que se observan en los hormigones con un 0.3% 7 0.5% de nanosílice.

¹El Microscopio de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés Atomic Force Microscope) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 µm. El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas.

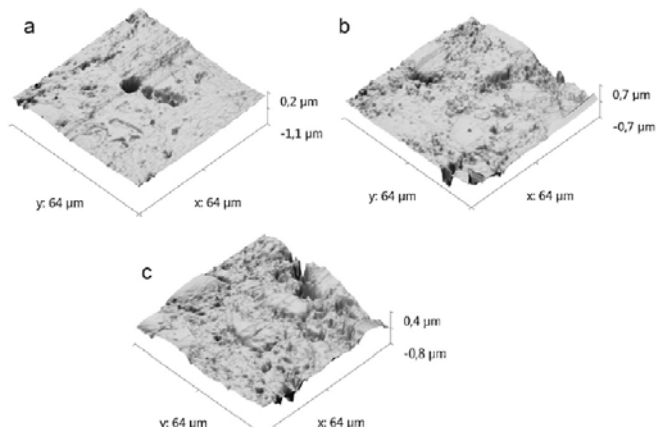


Imagen 3 .14. Microtopografía de las diferentes pastas enriquecidas con nanopartículas.

En los estudios realizados por Quercia et al (2014) observaron que con la adición de NS coloidal conseguían microestructuras muy densas (imagen 3.15). Una microestructura homogénea se define por una morfología regular y un tamaño similar de productos hidratados.

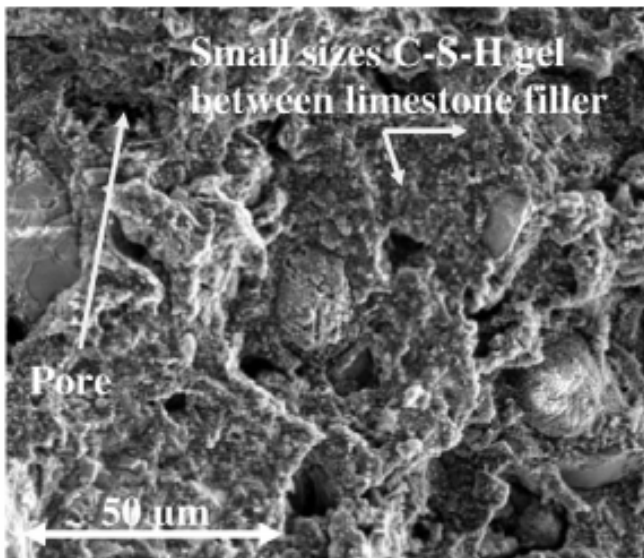


Imagen 3.15. SEM de la matriz cementicia (Quercia et al, 2014)

La microestructura se caracteriza por una aparente compactación y cristales de CSH de pequeño tamaño con ausencia de porosidad gel. Como consecuencia de esto se genera una ITZ más densa lo cual se confirma con imágenes SEM (imagen 3.16).

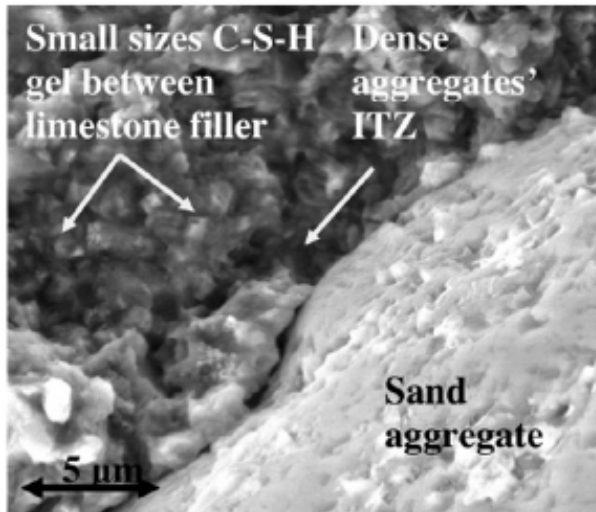


Imagen 3.16. SEM de la ITZ entre agregados y cemento (Quercia et al, 2014)

Es importante la noticia de que en este análisis SEM no se aprecia un buen crecimiento de cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o estructuras de tipo aguja. La ausencia de este tipo de estructuras es inesperada. Los cambios en la cantidad y tamaño de los cristales de portlandita son esperados en la presencia de NS como muchos autores han estudiado. La ausencia de cristales de portlandita y de poros gel confirma que la adición de NS causa un refinamiento de la microestructura. El desarrollo de la microestructura se refleja en las propiedades mecánicas debido al hecho de que la estructura puzolánica generada posee mejores propiedades que la que se genera en un OPC. Estas diferencias fueron estudiadas por Mondal et al (2010) usando técnicas de nanoidentificación.

En los análisis SEM realizados por Adak et al (2014) a muestras de hormigón con geopolímeros con (0% y 6%) de NS. Las matrices de geopolímeros con un 6% de NS consisten en más componentes cristalinos generados que en el mortero con geopolímeros sin NS. Como se puede observar en las imágenes, el

mortero de cemento con geopolimeros sin NS presenta una microestructura menos densa que el contienen un 6 % de NS.

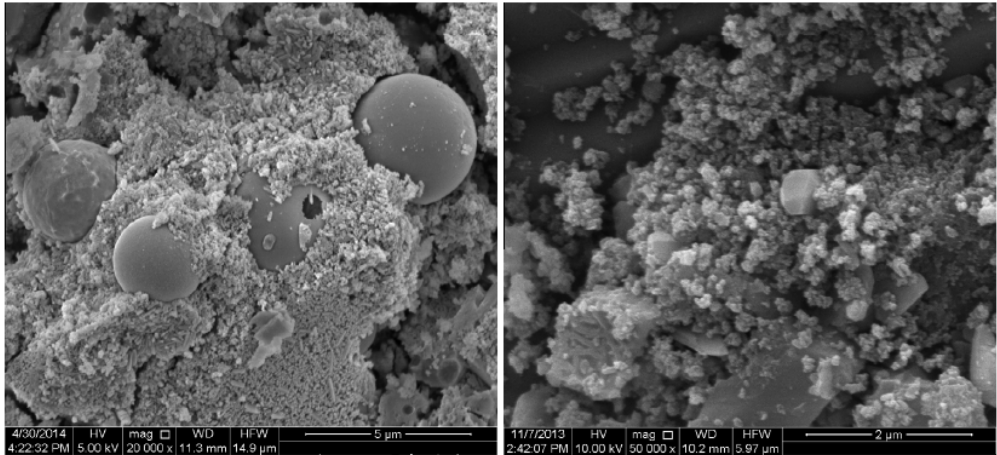


Imagen 3.17. SEM de dos muestras de cemento, izq, 0% NS, dcha 6% NS (Adak et al, 2014)

Como se puede observar en la siguiente imagen, la adición de NS, provoca una densificación aparente de la microestructura. Una adición de tan solo un 1% provoca una colmatación de la estructura porosa, mejorando la ITZ.

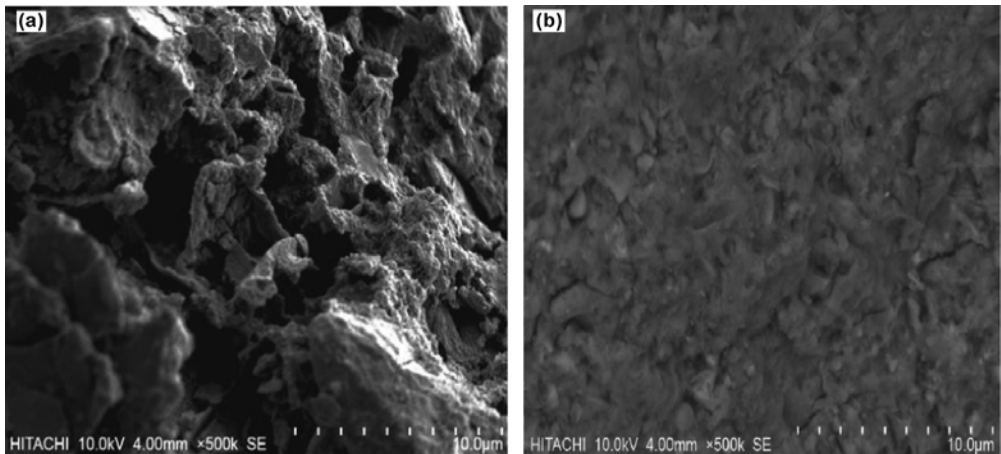


Imagen 3.18. Hormigón sin NS (a) y hormigón con un 1% de NS (Najivibi et al., 2013)

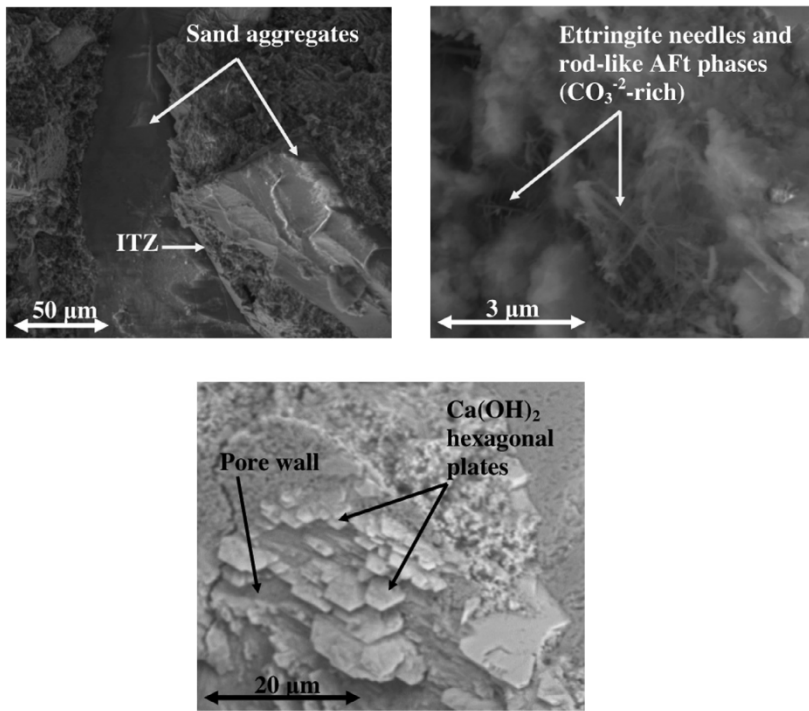


Imagen 3.19. SEM de hormigones sin adición de NS.(Quercia et al., 2014

En comparación con las imágenes obtenidas por Quercia (2014) para hormigones con NS, podemos ver que la densificación es muy evidente. Es remarcable el hecho de que, para los que tienen adición de NS, no son apreciables los cristales de Ca(OH)₂, confirmando la premisa de que durante la hidratación del cemento, se consumen las fases primarias de la portlandita generando CSH gel.

Capítulo 4

Propiedades Mecánicas

4.1 Propiedades mecánicas

La durabilidad de un hormigón se entiende como su capacidad de resistir, durante su vida útil, la condiciones a las que se encuentre expuesto. Estos factores, tanto físicos como químicos, pueden provocar su degradación conduciendo a posibles roturas y fallos estructurales.

Esta degradación producida en el hormigón es la muestra “visible” (macroscópicamente) de los cambios producidos en su microestructura. Estos cambios microestructurales están ocasionados por la acción de mecanismos físicos (impacto, ciclos de hielo-deshielo, cargas de compresión elevadas) y de agentes químicos que penetran en la estructura porosa, algunos de gran reactividad y otros que solo atacan al hormigón bajo ciertas condiciones.

4.2 Influencia del nanoSiO₂ en las propiedades mecánicas

4.2.1. Resistencia a compresión

Byung-Wan Jo et al (Byung-Wan Jo et al., 2005) estudiaron las características que presentaba la pasta de mortero de cemento si se le adicionaban partículas de nanoSiO₂. Las muestras utilizadas y su composición se presentan en la tabla siguiente:

Mix proportion of the specimens							
Name of specimens	w/cm (%)	Water (g)	Cement (g)	Sand (g)	Silica fume (g)	Nano-SiO ₂ (g)	SP. (%)
OPC	50%	128	255	625.0	–	–	1.2
SF5	50%	128	242.8	625.0	12.2	–	1.9
SF10	50%	128	231.8	625.0	23.2	–	2.1
SF15	50%	128	221.7	625.0	33.3	–	2.2
NS3	50%	128	247.5	625.0	–	7.5	1.8
NS6	50%	128	240.6	625.0	–	14.4	2.4
NS10	50%	128	231.8	625.0	–	23.2	2.9
NS12	50%	128	227.7	625.0	–	27.3	3.3

*OPC: ordinary portland cement mortar.

*SF: cement mortars containing silica fume (5%, 10%, 15%).

*NS: cement mortars containing nano-SiO₂ (3%, 6%, 10%, 12%).

*SP: superplasticizer.

Imagen 4.1. Hormigones estudiados por Byung-Wan et al. (2005).

En la imagen 4.2 se puede observar como las mezclas que contienen nanoSiO₂ desarrollan una mayor resistencia a compresión en comparación a las

otras. La diferencia en el desarrollo de la resistencia se debe a las reacciones puzolánicas, ya que como aparece reflejado en capítulo anterior, el nanoSiO₂ posee propiedades puzolánicas.

Compressive strength (MPa)

	7 days	28 days
OPC	18.3	25.6
SF5	22.5	35.1
SF10	24.7	37.4
SF15	26.1	38.0
NS3	39.5	54.3
NS6	46.1	61.9
NS10	49.3	68.2
NS12	50.7	68.8

Imagen 4.2. Resultados de los ensayos a compresión (Byung-Wan et al., 2005)

En los hormigones estudiados por Said et al (Said et al., 2012) se comprobaron mezclas con nanoSiO₂ y cenizas volantes. Tanto los hormigones que tenían cenizas volantes como en lo que no las incorporaban el incremento de la resistencia a compresión estaba fuertemente marcado por la adición de nanoSiO₂.

Proportions of mixtures per cubic meter of concrete.

Mixture	Cement (kg)	Fly ash (kg)	Colloidal nano-SiO ₂ (kg)	Water* (kg)	HRWRA (mL/100 kg of binder)	Coarse aggregate (kg)	Fine aggregate (kg)
A-0	390	-	-	156	326	1184	789
A-1	390	-	23.4	144.3	457	1175	783
A-2	390	-	46.8	132.6	914	1162	774
B-0	273	117	-	156	261	1163	775
B-1	273	117	23.4	144.3	326	1154	769
B-2	273	117	46.8	132.6	653	1143	762

* The content of mixing water was adjusted by the amount of water in the nano-silica solution.

Early age compressive strength of concrete mixtures.

Mixture	Compressive strength (MPa)	
	3-days	7-days
A-0	33	49
A-1	36	51
A-2	39	58
B-0	27	39
B-1	28	40
B-2	31	44

Imagen 4.3. Tabla de hormigones y tabla con resistencias a compresión estudiados por Said et al (2012)

Se puede observar como para los especímenes del grupo A y B, la resistencia media a edad temprana (3 y 7 días) aumentó entre un 18% y un 14% respectivamente con la adición de nanoSiO₂. A los 28 días, el incremento de la resistencia fue mejorado hasta un 36%. Said et al, observaron que la adición de un 3% y un 6% de nanoSiO₂ en las mezclas que contenían cenizas volantes en un 30% conducían a una resistencia que igualaba o superaba la resistencia de la muestra de control sin cenizas volantes. Esto sugiere que el bajo ratio de mejora mecánica de los hormigones que incorporaban cenizas volantes puede ser controlado con la adición de nanoSiO₂. De hecho las mezclas con nanoSiO₂ continúan ganando resistencia pasados 28 días. En general, la mejora de las propiedades mecánicas para las mezclas con nanoSiO₂ puede ser adscrita a los efectos puzolánicos y al papel como filler de esta adición (Said et al., 2012).

Para los hormigones estudiados por Nestor (tesis doctoral, 2012) que se muestran en la tabla siguiente se realizaron estudios del desarrollo de sus resistencias mecánicas siendo comparados con un hormigón de referencia. Se elaboraron probetas cilíndricas de 200 mm de longitud y fueron estudiadas a los 7 y 28 días.

Componente	Descripción	HC	HAC	HAC[nSi]-2,5	HAC[nSi]-5
Relación (a/c) (*)		0,36	0,36	0,36	0,36
Cemento	CEM I 52,5 R	450	450	450	450
Nano sílice	-	-	-	11,25 (2,5 %)	22,5 (5 %)
Agua	-	162	162	166,05	170,1
Áridos	Filler calizo	-	100	100	100
	Arena	650	1160	1160	1160
	Grava 6/12	1200	585	585	585
Superplastificante	Sika Viscocrete 5720	4,05 (0,9 %)	9 (2 %)	15,75 (3,3 %)	18 (4 %)
Modificador viscosidad	Sika Stabilizer 4R	-	0,675 (0,15 %)	0,675 (0,15 %)	0,675 (0,15 %)

(*) Relación a/c: relación agua/cemento o relación agua/material cementante

Imagen 4.4. Dosificación de hormigones (Nestor, 2012).

En los resultados obtenidos en los ensayos se puede observar que en el caso del hormigón convencional (HC) se produce un incremento del 12.5% de 7 a

28 días. Este incremento es todavía más significativo (18.3%) en el caso del HAC, pasando de los 53.36 MPa a los 7 días a 63.16 a los 28 días de curado.

Hormigón	Promedio RC 7 días (MPa)	Promedio RC 28 días (MPa)
HC	53,61	60,34
HAC	53,36	63,16
HAC[nSi]-2,5	67,40	74,06
HAC[nSi]-5	66,53	81,50

Imagen 4.5. Resultados de los ensayos de compresión directa (Nestor, 2012).

El incremento que muestra el hormigón HAC(nSi)-2.5, es el menor de todos ellos, tan solo un 10%, de 67.40 MPa a 74.06 MPa; siendo el incremento más significativo el que produce en la muestra HAC(nSi)-5, con un incremento del 22.5%, del 66.53 MPa a 81.50 MPa.

	HAC	HAC[nSi]-2,5	HAC[nSi]-5
HC	4.7 %	22.7 %	35.1 %
HAC	-	17.3 %	29.0 %
HAC[nSi]-2,5	-	-	10.0 %

Imagen 4.6. Diferencia porcentual de los valores de resistencia a compresión a los 28 días de los hormigones estudiados (Nestor, 2012).

Se puede observar que la diferencia más significativa es la que presenta el hormigón convencional (HC) y el hormigón autocompactante con 5% de nanoSiO₂ (HAC(nSi)-5, con una valor de un 35% superior. La diferencia también es importante con el HAC(nSi)-2.5, cuya resistencia es un 22.7% superior a la del HC. Las diferencias entre los hormigones con adición, son de un 10% a favor del hormigón con mayor proporción de nanoSiO₂.

Como puede observarse las diferencias entre HC, HAC(nSi)-2.5 y HAC(nSi)-5 son prácticamente proporcionales, esto parece indicar que en el ensayo de compresión simple realizado no se ha llegado al límite de proporción de la adición.

No	Concrete ID	(kg/m ³)								
		w/b	Cement	Microsilica	Nanosilica	Filler	Fine aggregate	Coarse aggregate	Sp	VMA
1	HPSCC400	0.38	400	-	-	177	1003	578	2.5	2
2	HPSCC450	0.38	450	-	-	177	1003	578	2.81	2.25
3	HPSCC500	0.38	500	-	-	177	1003	578	3.12	2.5
4	HPSCC400MS10%	0.38	360	40	-	177	1003	578	2.5	2
5	HPSCC450 MS 10%	0.38	405	45	-	177	1003	578	2.81	2.25
6	HPSCC500 MS 10%	0.38	450	50	-	177	1003	578	3.12	2.5
7	HPSCC400NS2%	0.38	392	-	8	177	1003	578	2.5	2
8	HPSCC450 NS 2%	0.38	441	-	9	177	1003	578	2.81	2.25
9	HPSCC500 NS 2%	0.38	490	-	10	177	1003	578	3.12	2.5
10	HPSCC400MS10NS2%	0.38	352	40	8	177	1003	578	2.5	2
11	HPSCC450MS10NS2%	0.38	396	45	9	177	1003	578	2.81	2.25
12	HPSCC500MS10NS2%	0.38	440	50	10	177	1003	578	3.12	2.5

Imagen 4.7. Taba de dosificaciones de los hormigones estudiados por Jalal et al (2012).

El estudio de la resistencia a compresión de los hormigones de la imagen 5.7. (Jalal 2012) muestra como el incremento del contenido de MS y NS (microsílice y nanosílice) aumenta de manera considerable la resistencia compresión, especialmente en edades avanzadas de curado. La adición de un 2% de NS incrementa la resistencia a compresión de los cemento con un contenido de polvo de 400, 450 y 500 en un 5%, 22%, 38% y 43%, 14%, 21%, 55% y 61%, 11%, 22%, 56% y 62% a los 3, 7, 28 y 90 días respectivamente. También es remarcable el hecho de que la adición, tanto de nanoSiO₂ como microSiO₂, producen los mayores aumentos resistencia (imagen 4.7.).

En general se puede observar como para todas las edades de curado (7, 28 y 90 días) se observa un ascenso de la resistencia compresión con el incremento de polvo en la mezcla. La elevada resistencia que se observada por Jalal et al (2012) en los hormigones que contienen microsílice y nanosílice la atribuyen a la rápida capacidad de reacción de estos materiales los cuales reducen el contenido de Ca(OH)₂ que se genera durante el proceso de hidratación del cemento. Como consecuencia de esto la hidratación del cemento se acelera y mayores volúmenes de productos de reacción se forman. Las nano partículas de nanoSiO₂ recuperan la densidad de la matriz de cemento, reduciendo directamente que se genere un gran volumen de poros en la pasta de cemento (Jalal, . 2012).

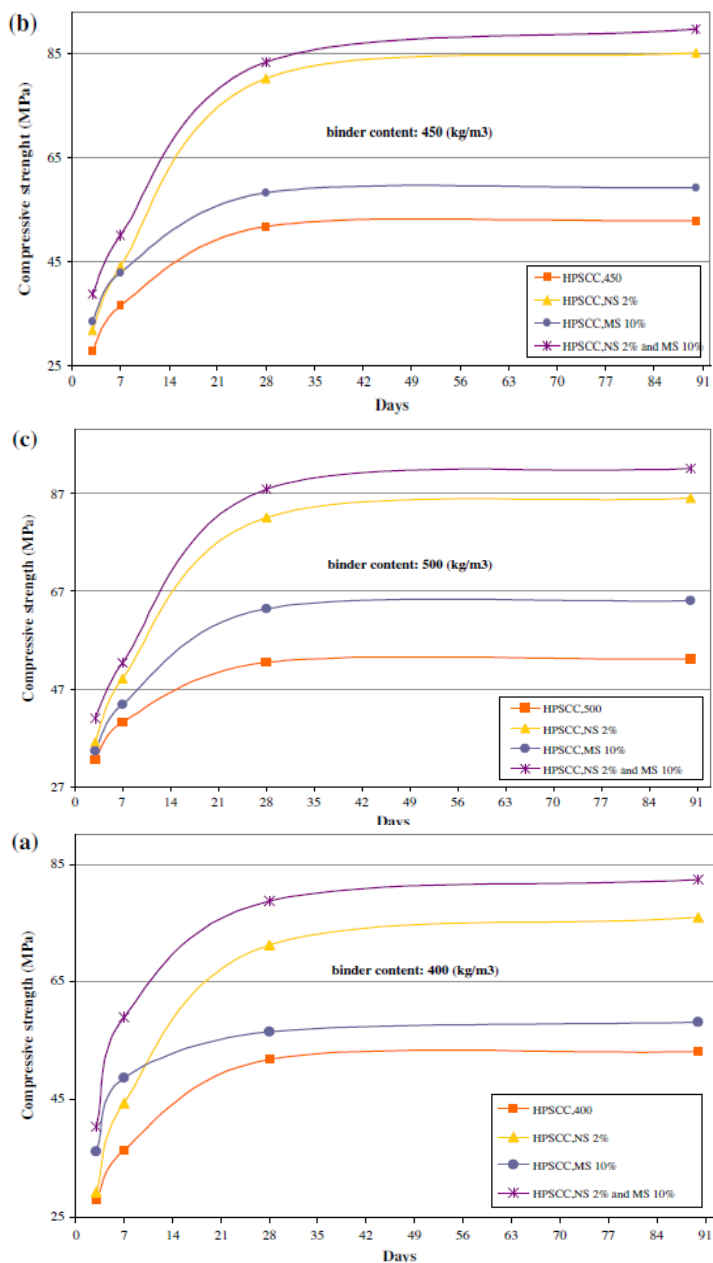


Imagen 4.7. Resultado de los estudios de resistencia a compresión de hormigones con un contenido de polvo de 400, 450, 500 (kg/m³) (Jalal et al., 2012).

Estos resultados corroboran los obtenidos por Said et al (2012), donde con la adición de nanoSiO₂, como sustitución del cemento, en un hormigón convencional se tiene un aumento significativo en su resistencia a compresión.

Para los hormigones estudiados por Aly et al (2012) la resistencia a compresión de los morteros fabricados con cemento Portland (muestra de control) comparada con los cementos fabricados con WG (WG20 y WG40) y con los que contienen nanoSiO₂ (CSWG20 y CSWG40) se muestra en la imagen siguiente.

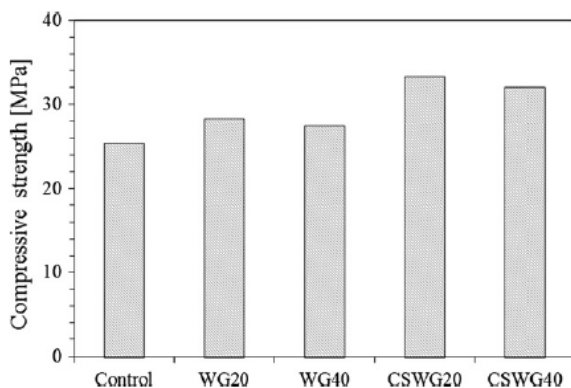


Imagen 4.8. Resultados de resistencia a compresión a los 28 días de curado (Aly et al., 2012).

4.2.2. Resistencia a flexión

Los estudios realizados por Nazari y Riahi (Nazari y Riahi,. 2010) coinciden con los de Byung y Zyganitidis en que la adición de partículas de nanoSiO₂ produce un aumento de la resistencia de los cementos. Estudiaron el fenómeno en hormigones autocompactantes cuyas dosificaciones se pueden ver en la tabla siguiente:

Mixture proportion of nano-SiO₂ particles blended concretes.

Sample designation	SiO ₂ nanoparticles (%)	PC content (%)	Quantities (kg/m ³)	
			Cement	SiO ₂ nanoparticles
C0-SCC0	0	0	450	0
C0-SCC0.3	0	0.3	450	0
C0-SCC0.5	0	0.5	450	0
C0-SCC0.7	0	0.7	450	0
C0-SCC1	0	1.0	450	0
N1-SCC1	1	1.0	445.5	4.5
N2-SCC1	2	1.0	441.0	9.0
N3-SCC1	3	1.0	437.5	13.5
N4-SCC1	4	1.0	432.0	18.0
N5-SCC1	5	1.0	427.5	22.5

Water to binder [cement + nano-SiO₂] ratio of 0.40.

Imagen 4.8. Hormigones estudiados por Nazari et al (2010).

Los resultados obtenidos por Nazari y Riahi muestran que la resistencia a flexión de los hormigones (en este caso autocompactantes) crece hasta una cantidad de adición del 4% (N4-SCC1) aunque a partir de este el crecimiento es menor. En comparación con los hormigones sin nanopartículas la resistencia a flexión es mucho mayor, lo que confirma la premisa de que esta adición aumenta las capacidades mecánicas.

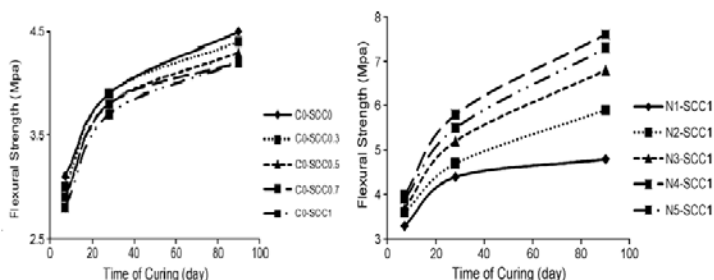


Imagen 4.9. Evolución resistencia a flexión en función del tiempo de fraguado. (Izqa hormigón sin partículas de nanoSiO₂, dcha hormigón con partículas de nanoSiO₂) (Nazari et al ., 2010).

Podemos observar como las resistencias a flexión obtenidas por lo hormigones autocompactantes con adición de nanoSiO₂ son mayores que las que se consiguen con hormigones sin esta adición. El menor aumento producido por la adición de un porcentaje mayor al 4% es debido al hecho de que la cantidad de nanopartículas presentes en la pasta de cemento es mayor que la necesaria para combinar con la Ca(OH)₂ liberada durante la hidratación. Este fenómeno estudiado por Nazari y Riahi conduce a un exceso de segregación de sílice que reemplaza al material cementicio pero no contribuye a la resistencia. Además puede generar, debido a la dispersión de las partículas de cemento, zonas débiles.

La mayor resistencia a flexión obtenida en los hormigones con nanoSiO₂ respecto de las que no lo tienen es debida al rápido consumo de las fases cristalinas de Ca(OH)₂ que se forman de forma rápida durante el proceso de hidratación del cemento especialmente a edades tempranas como resultado de la alta reactividad de las nanopartículas. Como consecuencia, el proceso de hidratación se acelera y mayores volúmenes de productos hidratados son generados. Las partículas de SiO₂ además cumplen otra función reduciendo el tamaño del diámetro de los poros en la pasta cementicia.

Total specific pore volumes and most probable pore diameters of N-SCC specimens.

Sample designation	Total specific pore volume (ml/g)	Most probable pore diameter (nm)
N1-SCC1	0.0347	14.5
N2-SCC1	0.0319	14.5
N3-SCC1	0.0297	13.0
N4-SCC1	0.0276	12.0
N5-SCC1	0.0289	13.0

Imagen 4.10. Evolución del volumen de poros en función del porcentaje de adición de nanoSiO₂ (Nazari et al., 2010).

La tabla muestra como el incremento de las partículas de nanoSiO₂ produce un descenso en el volumen total específico de poros y que el diámetro de estos poros va reduciendo lo que conduce a un refinamiento de la microestructura. La regularidad de la porosidad obtenida es similar que al volumen específico de

poros al igual que el diámetro medio obtenido es similar al diámetro de poro más probable (Nazari y Riahi, 2010).

Prosities, average diameters and median diameters (volume) of N-SCC specimens.

Sample designation	Prosity (%)	Average diameter (nm)	Median diameter (volume) (nm)
N1-SCC1	8.42	12.1	25.7
N2-SCC1	8.03	11	24.0
N3-SCC1	7.78	10.8	20.0
N4-SCC1	7.52	10.0	14.7
N5-SCC1	7.63	10.5	17.7

Imagen 4.11. Porosidad, diámetros promedio y diámetro mediana (Nazari et al., 2010).

Pourjavadi et al (2012) estudiaron la influencia de la nanosílice amorfa en las pastas cementicias con contenido de fibras de polímero superabsorbente. Con objeto de valorar la evolución producida en las propiedades mecánicas y en las propiedades reológicas se evaluó el impacto de esta adición en los tiempos de fraguado así como en la evolución del calor desarrollado durante la hidratación.

Mix proportions and results of mechanical performance, physical properties, and rheological parameters.

Mix no.	NS/B (wt.%)	SAP/B (wt.%)	Compressive strength (MPa)				Flexural strength (MPa)		Setting time (min)		Apparent density (g·cm ⁻³)					
			Water curing		Room curing		Water curing		Initial	Final	Water curing	Room curing	Marsh cone flow time (s)	Minislump spread (mm)	Viscosity (Pa·S)	Yield stress (Pa)
			7 days	28 days	7 days	28 days	7 days	28 days								
Z-0	0	0	28.26	43.35	24.91	35.05	5.9	6.5	410	480	1.884	1.830	21.4	90	0.952	28.04
Z-1	0	0.1	27.90	43.30	26.34	39.43	5.5	6.2	403	477	1.874	1.822	22.1	88	0.981	26.93
Z-3	0	0.3	27.37	41.88	27.15	41.57	5.0	6.0	396	470	1.853	1.806	24.5	85	0.967	26.79
H-0	0.5	0	34.55	46.61	26.73	37.14	6.3	6.7	-	-	-	-	30.2	83	-	-
H-1	0.5	0.1	33.26	45.96	29.19	42.62	5.9	6.4	-	-	-	-	32.9	79	-	-
H-3	0.5	0.3	35.25	45.67	30.65	45.18	5.4	6.3	-	-	-	-	38.5	75	-	-
O-0	1	0	39.69	49.51	29.86	40.75	6.5	7.2	393	456	1.852	1.806	39.5	78	1.210	64.24
O-1	1	0.1	37.96	49.18	32.45	45.16	6.0	6.8	385	455	1.847	1.809	42.8	72	1.156	48.06
O-3	1	0.3	37.38	48.31	32.95	47.06	5.7	6.6	379	449	1.826	1.785	51.8	71	1.185	54.49

Imagen 4.12. Dosificaciones y resultados de las propiedades mecánicas de los hormigones estudiados por Pourjavadi et al (2012).

Como se puede observar en los datos contenidos en la tabla de la imagen 5.12. la resistencia a flexión a los 7 días disminuye con la adición de la fibras de polímero y aumenta con la adición de nanosílice. Este incremento no compensa más del 60% de la disminución posterior, por lo tanto, el efecto conjunto de las fibras con el nanosílice es la disminución de la resistencia a flexión. Cuando el

tiempo de curado se extiende hasta los 28 días, el efecto negativo de las fibras plásticas se reduce a la mitad, mientras que el efecto beneficioso del nanoSiO₂ no varía.

La razón de este comportamiento es que la amplia hidratación de las partículas de cemento y la evolución de la resistencia durante este periodo sobrepasa el efecto de debilitamiento de los vacíos producidos por las fibras de polímero. Por lo tanto, a los 28 días, hay un incremento de la resistencia a flexión debido a que un mayor grado de hidratación del cemento así como del grado de reacción puzolánica del nanoSiO₂ con el yeso libre del hormigón. Este efecto también fue encontrado por Esteves et al (2010).

Aly et al (2012) también vieron como la incorporación de nanoSiO₂ coloidal a pastas de cemento incrementaba la resistencia a flexión de las muestras estudiadas respecto de un ejemplar de control, de acuerdo también con los resultados obtenidos por Corinaldesi et al (2005).

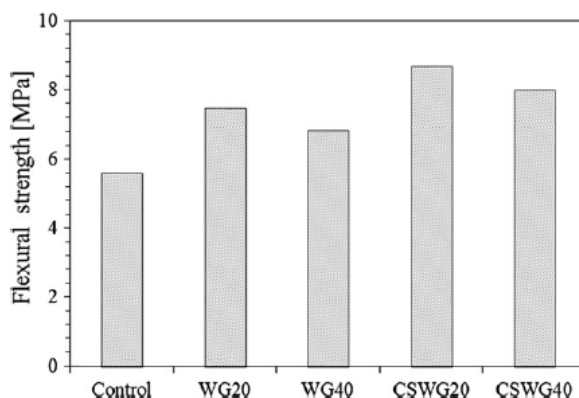


Imagen 4.13. Resultados de resistencia a flexión a los 28 días de curado (Aly et al., 2012).

Como podemos ver en la imagen 4.13. la adición de nanoSiO₂ coloidal mejora de manera notable la resistencia a flexión de los hormigones estudiados. El incremento en la resistencia a flexión para las muestras CSWG20 y CSWG40 es un 55% y un 42% respectivamente comparado con la muestra de control. Al igual que sucede con los resultados a compresión, la mezcla CSWG20 muestra la mayor resistencia a flexión seguida por la muestra CSWG40 (Aly et al., 2012).

Author	Nano content (%)	Effect
Qing et al.	0 and 3	<ul style="list-style-type: none"> - Increased the compressive strength - Increased the flexural strength - 3% is the optimum
Kuo et al.	0, 1, 2 and 3	<ul style="list-style-type: none"> - Increased the compressive strength - 2% is the optimum followed by 1% and 3%
Qing et al.	0, 1, 2, 3 and 5	<ul style="list-style-type: none"> - Increased the compressive - Increased the bond strength - 5% is the optimum followed by 3%, 2% and 1%
Stefanidou and Papayianni	0, 0.5, 1, 2 and 5	<ul style="list-style-type: none"> - Increased the compressive strength - 5% decreased the strength at 28 days - 0.5% is the optimum followed by 2% and 1%
Shih et al.	0, 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8	<ul style="list-style-type: none"> - Increased the compressive strength - 0.6% is the optimum followed by 0.4%, 0.8% and 0.2%
Berra et al.	0, 0.8 and 3.8	<ul style="list-style-type: none"> - Slightly increased the compressive strength
Gaitero et al.	0 and 0.6	<ul style="list-style-type: none"> - Increased the compressive strength
Pourjavadi et al.	0 and 0.5	<ul style="list-style-type: none"> - Slightly increased the strengths
Shebl et al.	0, 2, 5 and 10	<ul style="list-style-type: none"> - Increased the indirect tensile strength - 2% is the optimum
Thuadajj and Nuntiya	0, 2, 4, 6 and 10	<ul style="list-style-type: none"> - Increased the compressive strength - 10% is the optimum followed by 6%, 4% and 2%

Capítulo 5

Durabilidad

5.1. Propiedades de transporte

La mayor parte de los procesos de deterioro que afectan al hormigón y por ende a las construcciones realizadas con este material guardan relación con los mecanismos de transporte de fluidos.

El movimiento de gases, líquidos e iones a través del hormigón, llamado con frecuencia penetración, se puede producir por varios factores: variaciones en las presiones de aire o agua, variaciones de humedad, temperatura...

La nomenclatura de “penetración” no es correcta del todo ya que dependiendo de la fuerza del proceso y del material que se transporte a través del hormigón el mecanismo recibirá un nombre u otro.

5.1.1 Mecanismos de transporte:

5.1.1.1. Difusión

Se denomina difusión al proceso físico por el cual se produce el paso de un fluido de una región a otra con diferente concentración de este fluido, siendo mucho más rápido este intercambio en el caso de gases. Se mide en flux que es el flujo por área unitaria en la que la masa se mueve.

La difusión sigue la Ley de Fick, la cual establece que la frecuencia de transferencia de una masa a través de una unidad de área de sección J , es proporcional al gradiente de la concentración y al coeficiente de difusión:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Ecuación 5.1. Primera Ley de Fick

Para el caso de que las condiciones no estén balanceadas, la concentración variará con el paso del tiempo. La segunda Ley de Fick o ecuación del equilibrio nos da la relación cambio de concentración-tiempo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial (D \frac{\partial c}{\partial x})}{\partial x}$$

Ecuación 5.2. Segunda Ley de Fick

D puede ser constante o una función cuyo valor depende de varias variables: tiempo, temperatura, concentración, localización... Para D constante la solución de

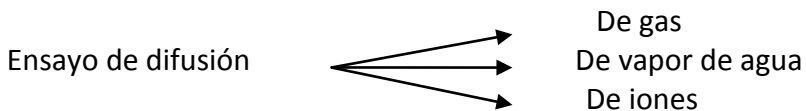
la ecuación para la condición límite de $c=c_{(0,t)}$ y la condición inicial $c=0$ para $x > 0$ y $t = 0$, es dada por:

$$c = c_0 \times \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \times D \times \sqrt{t}} \right) \right]$$

Ecuación 5.3. Segunda Ley de Fick para D constante.

Donde erf es la función de error estándar.

Los procedimientos para conocer la capacidad de difusión de un material se clasifican en:




- Ensayo de difusión de gas:

Dos corrientes de gas de igual presión y temperatura se hacen pasar por cada lado del espécimen. Por lo tanto la transferencia de gases se establece debido a la diferencia de concentración. Se suelen ver rastros de uno de los gases en el otro (generalmente inerte) para cuantificar la velocidad de difusión del gas a través del espécimen.

- Ensayo de difusión de agua:

Se pueden realizar por medio de transmisión o por medio de transpiración:

- Por medio de transmisión el vapor de agua se hace pasar a través del espécimen y se recoge al otro lado por condensación o absorción.
- Por medio de la transpiración la pérdida de peso del espécimen saturado debido a la evaporación del agua es calculada, y gracias a la curva de secad se pueden deducir las propiedades de transporte.

- Ensayo de difusión de iones 
 - Estado estable
 - Estado no-estable
 - Campo de migración eléctrica

5.1.1.2. Absorción

El transporte de líquidos en sólidos porosos debido a la tensión superficial en los capilares recibe el nombre de absorción. La absorción de agua en hormigón seco tiene dos parámetros:

- La masa de agua requerida para saturar el hormigón.
- La velocidad de penetración en los capilares.

El test más usado para conocer la capacidad de absorción es el test de absorción superficial.

5.1.1.3. Penetración

Se define como el proceso por el cual un fluido pasa a través de un material debido a la presión.

El coeficiente de permeabilidad es característico de cada material y nos indica el índice de penetración de gases o líquidos a través de un material poroso.

Para cuantificar la permeabilidad, el método más usado es el de la permeabilidad celular. Las células de permeabilidad de diversas especificaciones y dimensiones se usan con el fin de calcular el fluido que la muestra puede admitir bajo presión por una cara y medir el flujo ya sea a la entrada o a la salida.

5.2. Propiedades de transporte y microestructura

Los factores más importantes que controlan las propiedades de transporte en los materiales de hormigón son relativos al volumen de la matriz de la pasta, la estructura porosa de la masa de la matriz, la humedad y la interfaz árido-pasta (Smolckzy, 1998).

Las principales diferencias entre el hormigón autocompactante y el hormigón tradicional vibrado se encuentran en la diferente cantidad de volumen de cemento usado, el uso de aditivos para modificar la viscosidad y en el proceso de compactación.

Estas diferencias conducen a unas más unificadas propiedades y microestructuras, estructuras porosas más refinadas y una densidad en la interfaz árido-pasta mayor.

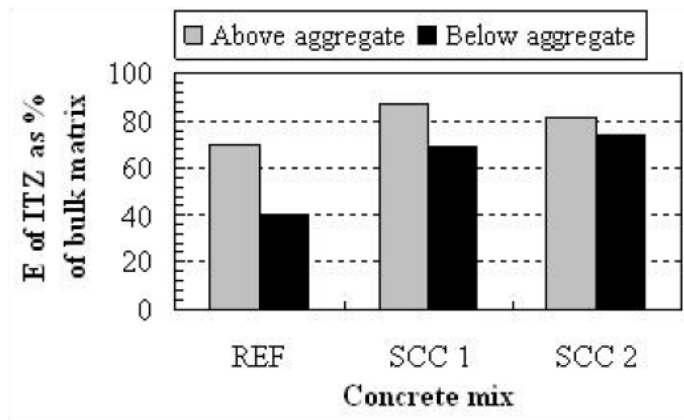


Imagen 5.1. Promedio del módulo elástico de la interfaz pasta-árido de la matriz de cemento (Zhu et al., 2005).

Muchos estudios confirman que el hormigón autocompactante posee una microestructura más uniforme y una ITZ más densa. Esta tabla (imagen 5.1) la obtuvieron Zhu y Bartos (2005) en sus estudios sobre la microestructura y las micropropiedades mecánicas de la ITZ en hormigones autocompactantes y en hormigones tradicionales. Hay diferencias significativas en el valor y en la uniformidad del módulo elástico en las muestras. Las muestras de hormigón

autocompactante se hicieron con fillers calizos. Las relaciones a/c de las muestras son 0.68 para la de referencia (hormigón tradicional) y SCC1 (hormigón autocompactante) y de 0.57 para el SCC2 (hormigón autocompactante). El módulo de elasticidad de la ITZ por encima y por debajo, en el hormigón tradicional, del árido es del 70% y del 40% respectivamente del que tiene la matriz de cemento. Como se ve en la imagen en los hormigones autocompactantes la variación del módulo elástico es menor siendo sus valores más uniformes.

La importancia de la ITZ para las propiedades de transporte (imagen 5.2.) en el hormigón tradicional vibrado se debe a la presencia de grandes poros y microfisuras que son importantes para el transporte porque la permeabilidad varía con esto.

La conductividad y la difusión de la interfaz árido-pasta es 10 veces mayor que la de la pasta del cemento, y esta, disminuye a medida que avanza el proceso de hidratación.

La presencia de áridos en la pasta de cemento hidratado tiene dos efectos opuestos en las propiedades de transporte (Leeman et al, 2006). Uno es que la incorporación de los áridos incrementa la dificultad de movimiento de fluidos a través del material debido a que la partícula de transporte tiene que moverse alrededor de ellos. Por otra parte la presencia de la porosidad conectada en la ITZ contribuye a facilitar el movimiento de os iones.

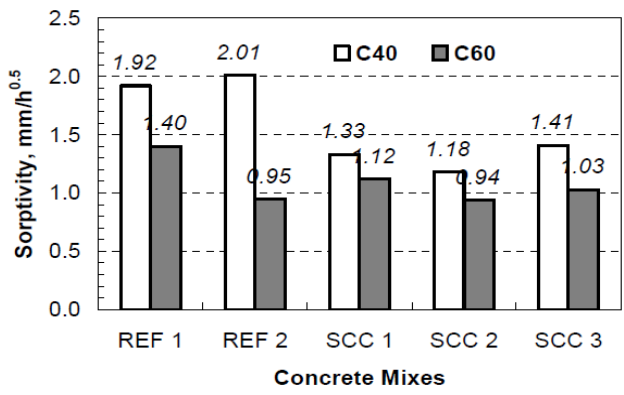


Imagen 5.2. Relación entre la dificultad de movimiento de agua en distintas (Leeman et al, 2006).

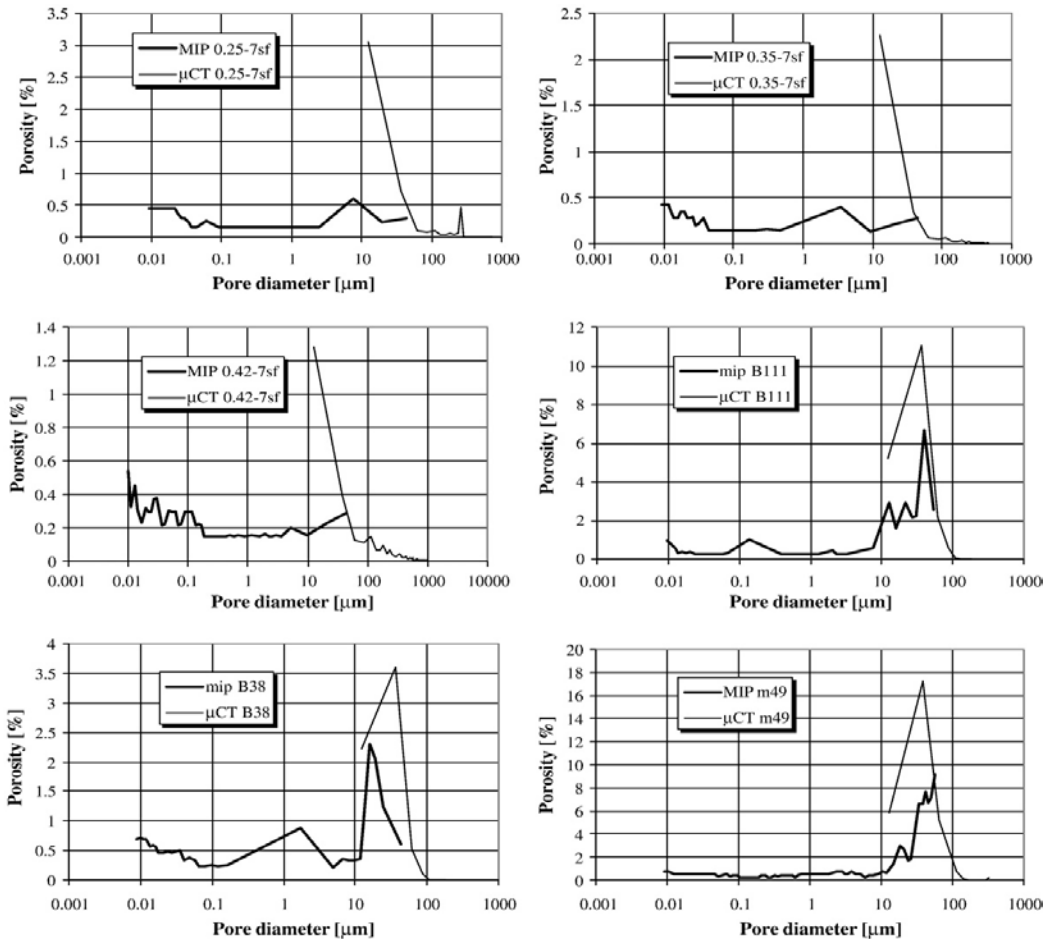


Imagen 5.3. Variación de la porosidad con el incremento del tamaño de los poros (Boel et al., 1993)

Además la influencia del factor de disolución, la mayoría de las propiedades de transporte están dadas por estos dos factores opuestos.

El hormigón con una relación a/c baja (ej. El hormigón de alta resistencia) tiene una interfaz más fina y densa. Esto se debe al aglomeramiento entre las partículas de cemento y los áridos, y a una mayor estabilidad de la pasta (Alexander et al, 2003). Esto lleva a la conclusión de que las diferencias entre ITZ en diferentes hormigones (autocompactante, tradicional, altas prestaciones) se hace mayor cuando la relación a/c crece.

Mix proportions, kg/m ³	REF 1		REF 2		SCC 1		SCC 2		SCC 3	
	C40	C60	C40	C60	C40	C60	C40	C60	C40	C60
Granite, 20 - 5 mm	1105	1085	1045	1110	770	750	770	750	770	750
Natural sand, zone M	715	620	695	625	875	915	875	915	990	930
Portland cement, 42.5	340	465	280	375	285	320	335	410	360	475
Fine limestone powder	-	-	-	-	265	230	-	-	-	-
PFA, BS 3892 Part 1	-	-	120	95	-	-	145	100	-	-
Viscosity agent (Welan gum)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.17	0.12
Superplasticizer (Viscocrete 2)	-	-	-	1.5	5.0	4.4	4.8	4.6	7.2	6.7
Free water	195	196	190	169	180	167	195	177	210	196

Imagen 6.4. Dosificación de las muestras (Leeman et al., 2006).

La diferencia entre la facilidad de movimiento del agua en las muestras, entre c40 y c60 apoya esta teoría.

La adición de fillers o puzolanas puede modificar significativamente las propiedades de la ITZ. Las partículas finas pueden minimizar el efecto pared y otorgar mayor densidad. El aglomeramiento del cemento anhidro al llegar a la interfaz árido-pasta se denomina efecto pared (Alexander et al., 2003) y produce un aumento de la porosidad. El efecto se incrementa con el grado de fineza y con la esfericidad de las partículas. La reacción de las puzolanas confiere una más fuerte y densa estructura en la ITZ. El incremento de las partículas finas o polvo en el contenido aumenta la estabilidad de la mezcla.

Como ya se ha dicho la estructura porosa juega un papel fundamental en el transporte de propiedades. Existe una relación directa entre permeabilidad y porosidad capilar, los poros gel contribuyen al movimiento de fluidos a través del hormigón pero de una manera limitada (Cnudde et al., 2009).

Se podría explicar la influencia que tiene la estructura porosa en las propiedades de transporte basándonos en el tamaño del poro y en la conectividad de estos a partir de dos premisas:

- Los poros de mayor diámetro tienen mayor velocidad de transporte que los poros de menor diámetro.
- Los poros bloqueados o no comunicados no tienen propiedades de transporte.

Sin embargo, el tamaño del poro afecta de distintas maneras a las propiedades de transporte. La permeabilidad de un fluido crece no solo con la porosidad total

sino también con el tamaño del poro mientras que la difusión de iones es directamente proporcional a la porosidad pero no está afectada por el tamaño del poro. De todas maneras, ambas propiedades dependen de la conectividad entre poros (Marchand et al., 1999).

Los mecanismos de transporte en el hormigón se pueden dar a la vez, es decir, actuando simultáneamente varios o de manera única. Esto se debe a los factores que son el tamaño del poro, la forma de estos y su conectividad así como los distintos grados de humedad que se pueden dar en el hormigón.

El hormigón autocompactante presenta una resistencia mayor al transporte que el hormigón tradicional a igualdad de porosidad capilar. Esto conduce a que el tamaño de poro y la conectividad entre estos puede jugar un papel más importante que la porosidad capilar (Langerblad, 2007).

La relación a/c es el factor más influyente en las propiedades de transporte: si el contenido de cemento aumenta o el de agua disminuye, la porosidad de la pasta disminuye y el hormigón gana mayor resistencia al transporte de fluidos. Las adiciones minerales junto con el grado de hidratación también juegan un papel significativo en las propiedades de transporte ya que a medida que se forman los productos de la hidratación bloquean las conexiones de poros en la pasta y en la interfaz árido-pasta. Esto lleva a crear una estructura interna más tortuosa que dificulta el transporte a través de ella. Las diferencias entre las propiedades de transporte del hormigón autocompactante y el tradicional se deben a diferencias en la relación a/c y en el uso de adiciones minerales (Zhu et al., 2005).

También es significativo el hecho de que a mayor volumen de pasta mayor porosidad, es decir, al aumentar el contenido de cemento y proporcionalmente el de agua se genera un volumen mayor de pasta de cemento. Esto puede conducir a un debilitamiento de la interfaz árido-pasta y a una mayor porosidad en esta debido a que existe un mayor contenido de agua.

Por ejemplo, para hormigón convencional el incremento del contenido de cemento para una relación a/c constante provoca un incremento significativo de la permeabilidad al aire y de la absorción superficial inicial. También se produce un

incremento moderado de índice de penetración de cloruros (imagen 6.5) (Powers 1947).

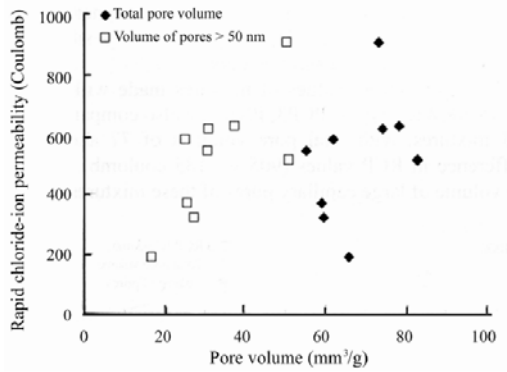


Imagen 5.5. Permeabilidad a cloruros en relación con el volumen de poros (Powers, 1947).

5.3. Influencia del nanoSiO₂

Las mayores resistencias obtenidas en los hormigones con nanoSiO₂ respecto de las que no lo tienen es debida al rápido consumo de las fases cristalinas de Ca(OH)₂ que se forman de forma rápida durante el proceso de hidratación del cemento especialmente a edades tempranas como resultado de la alta reactividad de las nanopartículas. Como consecuencia, el proceso de hidratación se acelera y mayores volúmenes de productos hidratados son generados. Las partículas de SiO₂ además cumplen otra función reduciendo el tamaño del diámetro de los poros en la pasta cementicia.

Total specific pore volumes and most probable pore diameters of N-SCC specimens.

Sample designation	Total specific pore volume (ml/g)	Most probable pore diameter (nm)
N1-SCC1	0.0347	14.5
N2-SCC1	0.0319	14.5
N3-SCC1	0.0297	13.0
N4-SCC1	0.0276	12.0
N5-SCC1	0.0289	13.0

Imagen 5.6. Evolución del volumen de poros en función del porcentaje de adición de nanoSiO₂ (Nazari y Riahi, 2010).

La tabla muestra como el incremento de las partículas de nanoSiO₂ produce un descenso en el volumen total específico de poros y que el diámetro de estos poros va reduciendo lo que conduce a un refinamiento de la microestructura. La regularidad de la porosidad obtenida es similar que al volumen específico de poros al igual que el diámetro medio obtenido es similar al diámetro de poro más probable (Nazari y Riahi,. 2010).

Prosities, average diameters and median diameters (volume) of N-SCC specimens.

Sample designation	Prosity (%)	Average diameter (nm)	Median diameter (volume) (nm)
N1-SCC1	8.42	12.1	25.7
N2-SCC1	8.03	11	24.0
N3-SCC1	7.78	10.8	20.0
N4-SCC1	7.52	10.0	14.7
N5-SCC1	7.63	10.5	17.7

Imagen 5.7. Porosidad, diámetros promedio y diámetro mediana (Nazari y Riahi,. 2010).

Como también corroboran los resultados obtenidos por Nestor los cuales se pueden ver en la siguiente tabla que representa el logaritmo diferencial del volumen intruido vs diámetro del poro en un ensayo de PIM (porosimetría por intrusión de mercurio).

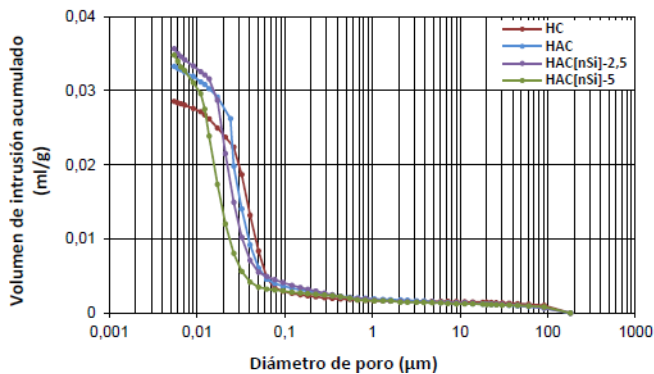


Imagen 5.8. Volumen de intrusión acumuado vs diámetro de poro (Nestor, 2012).

La anterior gráfica pone de manifiesto el valor del diámetro crítico, es decir, el diámetro de poro con mayor presencia en la muestra y por tanto el que mayor volumen de mercurio acumula. El mayor diámetro crítico corresponde al hormigón convencional, con un valor de 0.032 µm, seguido por el hormigón

autocompactante (HAC) con un diámetro crítico de 0.024 μm . Este diámetro disminuye hasta los 0.017 μm en el hormigón al cual se le adiciona un 2.5% de nanoSiO_2 , llegando a 0.012 μm en el hormigón con un 5% de nanoSiO_2 . Esta reducción del diámetro crítico conlleva un refinamiento general en la estructura porosa que puede apreciarse por el desplazamiento a la izquierda de las distintas curvas.

Los valores del diámetro umbral y del diámetro crítico son los que recoge la tabla siguiente. En ella se pone manifiesto que la adición de nanoSiO_2 supone una reducción en el tamaño de ambos diámetros, de la misma forma que disminuyen en el hormigón autocompactante con respecto al convencional.

Hormigón	Diámetro crítico (μm)	Diámetro umbral (μm)
HC	0,032	0,075
HAC	0,024	0,062
HAC[nSi]-2,5	0,017	0,050
HAC[nSi]-5	0,012	0,040

Imagen 5.9. Diámetro crítico y diámetro umbral de los hormigones (Nestor, 2012).

El PIM realizado en la tesis también proporciona el dato de la porosidad total que se recoge en el gráfico de barras siguiente.

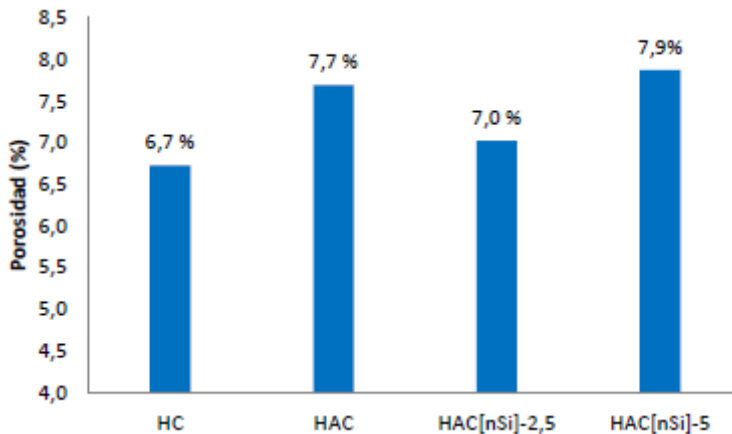


Imagen 5.10. Porosidad total obtenido tras los ensayos de porosimetría (Nestor, 2012).

La mayor porosidad total (7.9%) corresponde al hormigón con adición del 5% de nanoSiO₂ HAC(nSi)-5, y con un valor muy próximo el hormigón autocompactante (HAC) con un 7.7%. Sin embargo en el hormigón convencional (HC) la porosidad es del 6.7%. Si se tiene en cuenta que el ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio se admite una dispersión del 15 %, todos los hormigones se encuentran en un valor muy próximo, siendo estos datos valores muy pequeños para un hormigón.

Los resultados obtenidos en los ensayos PIM en esta tesis corroboran los obtenidos por Said et al (2012), donde la adición de nanoSiO₂ en un hormigón convencional se tiene una mejora significativa de la estructura porosa de la matriz cementicia.

El mecanismo por el cual las nanopartículas mejoran la estructura porosa y por consiguiente la microestructura es el que estudió Li (Li et al., 2007): suponiendo que las nanopartículas están uniformemente distribuidas en el hormigón y que cada partícula está incluida dentro de un patrón cúbico, por lo tanto, podemos determinar la distancia entre las partículas. Si el contenido de las nanopartículas y la distancia entre ellas es la apropiada, la cristalización puede ser controlada para conseguir un estado adecuado a través de la restricción del crecimiento de fases cristalinas de Ca(OH)₂ debido a las nanopartículas. Por otra parte, las nanopartículas localizadas en la pasta de cemento como núcleos pueden promover en un futuro la hidratación de la pasta debido a su alta reactividad. Esto hace que la matriz de cemento sea más homogénea y compacta. En consecuencia, la estructura porosa es mejorada con un contenido de SiO₂ del 1% por peso de polvo.

Cuando el contenido de partículas de nanoSiO₂ supera el 4% se puede observar que la mejora de la estructura porosa del hormigón se debilita. Nazari y Riahi atribuyen este debilitamiento al hecho de que al aumentar el contenido de nanopartículas la distancia entre ellas disminuye y los cristales de Ca(OH)₂ no pueden crecer debido al espacio limitado. Ye (Ye., 2010) observó que la disminución de estos cristales resistentes conducía a una peor matriz de cemento y por ende a un aumento de la fluencia y de la retracción.

En conjunto, en los hormigones estudiados por Nazari y Riahi (Nazari y Riahi, 2010) la adición de las nanopartículas mejora la estructura porosa del hormigón y por ende y su microestructura. Por un lado, las nanopartículas actúan como fillers mejorando la densidad del hormigón, lo que conduce a una reducción significativa de la porosidad. Por otro lado las partículas de nanoSiO_2 no solo actúan como activador, acelerando la hidratación, debido a su alto potencial puzolánico, si no que, también actúan como núcleos de hidratación en la matriz cementicia generando cristales de Ca(OH)_2 de menor tamaño.

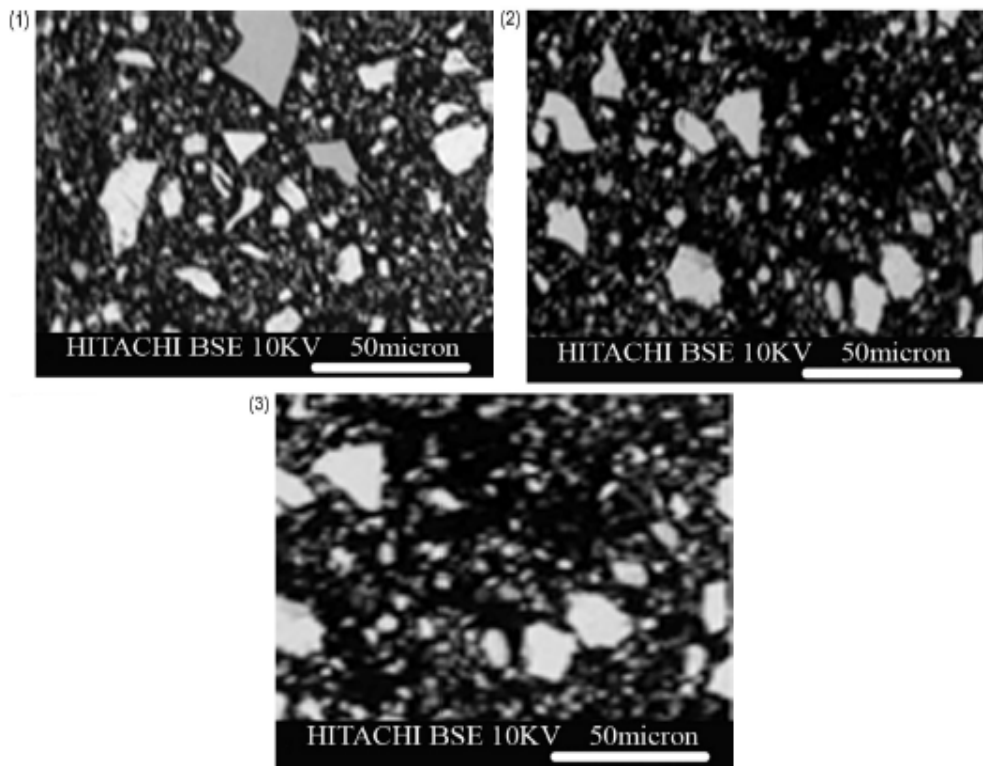


Imagen 5.11. Muestras de hormigón autocompactante con un 1% de adición de nanoSiO_2 a los 2 días (1), 7 días (2) y 28 (3) días de curado (Nazari y Riahi, 2010).

Podemos ver en la imagen anterior como la adición del nanoSiO_2 genera una microestructura más densa y compacta después de 28 días de curado lo cual indica que esta adición propicia la rápida formación del gel C-S-H.

En la imagen 5.12. podemos observar los cambios que se producen en la ITZ de los hormigones estudiados por Said et al (Said et al., 2012) con la adición de nanoSiO₂ en los cuales se consigue una apreciable densificación. Podemos observar como en los hormigones de la izquierda (grupo A), la imagen “A” presenta una ITZ llena de poros y microrroturas debido al efecto pared entre los áridos y la matriz cementicia. Por otro lado en la imagen “B” la ITZ parece más compacta y refinada lo que es debido a la acción puzolánica y al efecto filler inducido por las partículas de nanoSiO₂. Para las imágenes de la izquierda (GRUPO “B” contenido de cenizas volantes del 30%) ocurre el mismo fenómeno, el hormigón sin nanoSiO₂ (imagen “A”) presenta una ITZ menos densa y ompracta que la imagen “B”

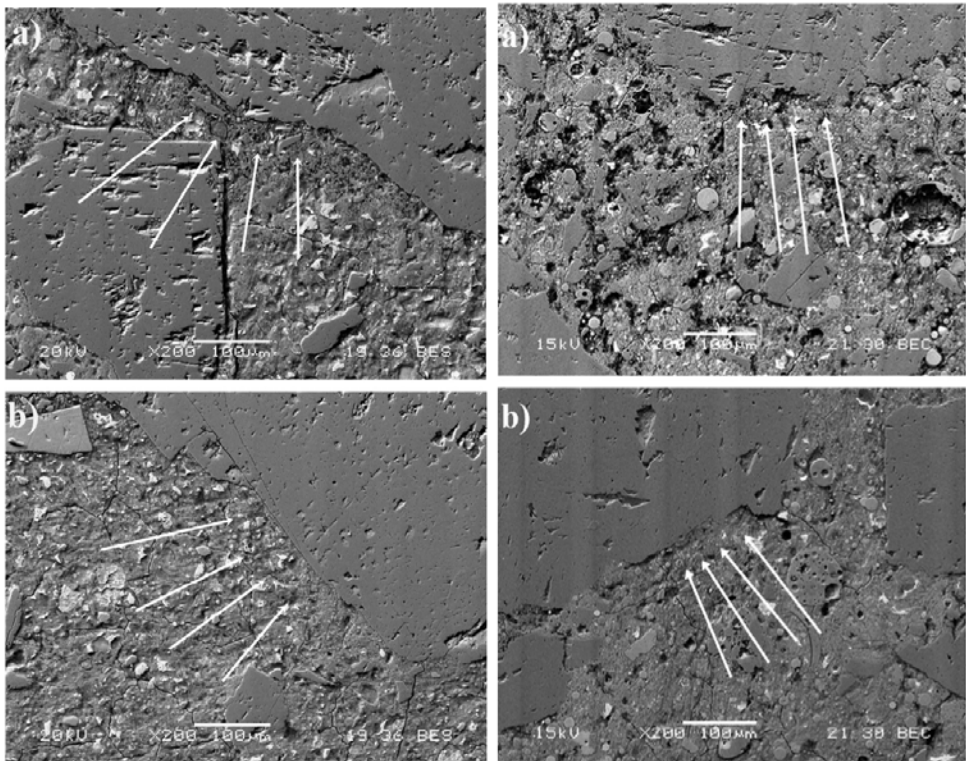


Imagen 5.12. Imagen de microscopio de barrido electrónico de la ITZ de dos hormigones a los 28 días de curado (Said et al., 2012).

Tao Ji (Tao Ji., 2004) estudió el comportamiento ante la penetración de agua y la evolución microestructural de hormigones que contenían nanoSiO₂. Los hormigones que estudió Ji tienen la siguiente composición:

Mix proportions

Mixture no.	Nano-SiO ₂ (kg/m ³)	Cement (kg/m ³)	Fly ash (kg/m ³)	Water (kg/m ³)	Sand (kg/m ³)	Gravel (kg/m ³)	TW-7 (kg/m ³)	Density (kg/m ³)
NC	0	389	80	190	654	1100	5.2	2418
SC	13.9	370	79	188	647	1088	13.5	2400

Imagen 5.13. Mezclas usadas por Tao Ji (Tao Ji., 2004).

Con objeto de determinar los efectos de las nano partículas de SiO₂ en el comportamiento en la permeabilidad frente al agua, sometió seis probetas cilíndricas de cada hormigones a presiones de 0.1 Mpa crecientes en 0.1 Mpa cada hora.

Test results

Mixture no.	Slump (mm)	Slump flow (mm)	The ratio slump to slump flow	Compressive strength of 28 days (MPa)	Water pressure H (MPa)	The average penetration depth (mm)	The permeability grade S
NC	175	420	0.417	47.5	0.5	146	S4
SC	175	405	0.432	44.0	>3.2	81	>S12

Imagen 5.14. Resultados test de permeabilidad (Tao Ji., 2004)

Cuando la presión de agua alcanzó 0.5 Mpa tres de los seis cilindros del hormigón sin adición de nanoSiO₂ tuvieron penetración de agua hasta una profundidad de 14.6 cm. Mientras en el hormigón con la adición de nanoSiO₂ hasta que no se alcanzó una presión de 3.2 Mpa no se observó penetración de agua, y solo fue en dos de los seis cilindros con una profundidad obtenida de 8.1 cm. Se puede observar como la adición de nanoSiO₂ mejora la permeabilidad al agua del hormigón y por ende su microestructura (Tao Ji., 2004).

En la caracterización de la microestructura realizada por Said et al (Said et al., 2012) también se estudio la evolución del comportamiento del hormigón frente a la permeabilidad.

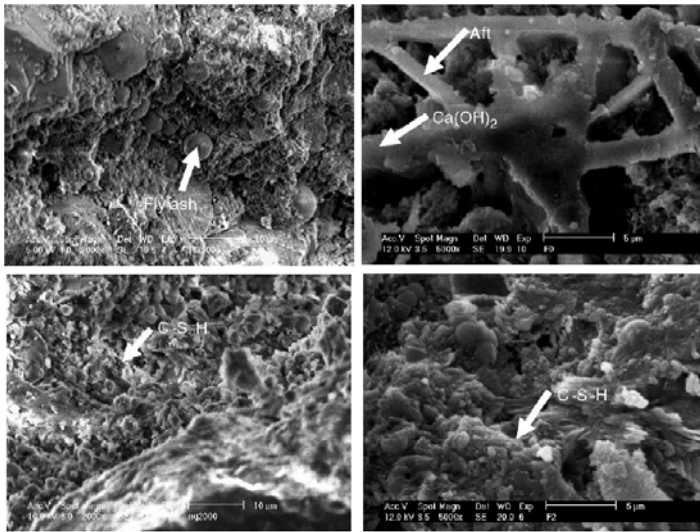


Imagen 5.15. Izq, arriba y abajo, hormigón curado 28 días sin nanoSiO₂ y con nanoSiO₂ respectivamente. Dcha, arriba y abajo, hormigón curado 180 días sin nanoSiO₂ y con nanoSiO₂ respectivamente (Tao ji,. 2004).

La medida de la profundidad alcanzada en las muestras se realizó a las 6 horas de empezar el ensayo. En la imagen 6.16. se puede ver la profundidad alcanzada para las muestras siendo remarcable la mejora de la permeabilidad con la adición de nanoSiO₂. Para las mezclas del grupo “A” la permeabilidad varía de baja a muy baja con la adición de nanoSiO₂.

Rapid chloride ion permeability test (RCPT) results.

Mixture	Passing charge (Coulombs)	Penetrability class (ASTM C 1202)	Average penetration depth (mm)
A-0	1837	Low	10.2
A-1	939	Very low	3.1
A-2	294	Very low	4.6
B-0	958	Very low	8.1
B-1	491	Very low	4.1
B-2	357	Very low	3.3

Imagen 5.16. Resultados del test de permeabilidad (Said et al., 2012).



Imagen 5.17. Penetración alcanzada por el cloro (Said et al., 2012).

En la imagen superior podemos ver un ejemplo de penetración en dos muestras del grupo “B”, con la profundidad de penetración marcada en blanco. Podemos observar como el descenso de la penetración entre ambas muestras es significativo con la incorporación de nanoSiO_2 .

En las muestras escaneadas por microscopio de barrido electrónico Tao Ji observó mientras que en la muestra con 28 días de curado sin nanopartículas todavía había presentes partículas de cenizas volantes en la pasta de cemento, en la mezcla con nanopartículas esta ceniza no se encontraba. Además en la muestra con 28 días y nanopartículas se ve la gran presencia de gel C-S-H producto de la reactividad del nanoSiO_2 . Podemos observar como en el hormigón con 180 días y nanopartículas la microestructura es mucho más densa que en la que no tiene nanopartículas siendo remarcable que la textura de los productos hidratados es mucho más densa y compacta (Tao Ji, 2005).

El mecanismo por el cual el nanoSiO_2 mejora la microestructura de los hormigones a los que se adiciona puede resumirse en (Tao Ji, 2005):

1. Una gran cantidad de Ca(OH)_2 se produce debido a la reacción de hidratación entre el cemento y el agua. Debido a esto se forman cristales hexagonales de Ca(OH)_2 quedando arraigados en la ITZ (zona de transición

interfacial) entre los áridos y la pasta de cemento, lo que es perjudicial para la capacidad resistente del hormigón a la penetración de agua. Las partículas de nanoSiO_2 debido a su gran superficie específica presenta una alta actividad, lo que hace que reaccionen con la portlandita de manera rápida produciendo C-S-H, de manera que los cristales de Ca(OH)_2 son absorbidos. Por lo tanto la cantidad y el tamaño de estos cristales de Ca(OH)_2 es reducido. El C-S-H rellena los poros existentes en la ITZ mejorando la densidad y la pasta de cemento.

2. Cerca del 70% de lo que se genera en la hidratación del cemento es C-S-H. El tamaño medio del gel de C-S-H es de 10nm (Q. Ye,. 2001). Las nanopartículas rellenan los poros que se generan en la estructura del C-S-H, haciendo que la matriz de cemento se densifique. En la microestructura del C-S-H, las nanopartículas de SiO_2 pueden actuar también como núcleos de hidratación para las partículas de C-S-H. Esto conduce a que la integración y la estabilidad de los productos de hidratación es mejorada, y por tanto se produce una mejora de las propiedades mecánicas y de la durabilidad del hormigón.

Como podemos observar las conclusiones de cómo es el mecanismo de actuación de las nanopartículas establecido por Ji, coincide con el de Li (Li,. 2005). Ambos establecen dos procesos principales o mecanismos de actuación de estas nanopartículas. Por un lado es un proceso químico por el cual las partículas actúan por su alta actividad puzolánica, por otro lado actúan como un filler gracias a su tamaño rellorando los huecos que puedan quedar en la microestructura.

Capítulo 6

Conclusiones y trabajos futuros

6.1. Introducción

En este capítulo se exponen, las conclusiones que se extraen de los distintos estudios expuestos a lo largo de este trabajo. Estas conclusiones se presentan en forma de conclusiones generales.

Las conclusiones responden al cumplimiento de los objetivos principales que han guiado el desarrollo de este proyecto. Estos, se han centrado en el estudio de la microestructura del hormigón cuando se adiciona nano-sílice, tratando su evolución durante el proceso de hidratación, así como las propiedades mecánicas y las durabilidades alcanzadas debidas a estos cambios microestructurales. Este

proyecto se ha abordado desde distintas vertientes contemplando las microestructuras de los distintos hormigones (normal, autocompactante y alta resistencia).

Finalmente, se presentan las diferentes líneas futuras de investigación que han surgido en el transcurso del presente trabajo, ya sean al no haber cerrado alguna de ellas en la presente proyecto, por la gran dimensión de las mismas o bien, por haber aparecido algunos caminos nuevos en el desarrollo del trabajo.

6.2. Conclusiones

Como consecuencia de dicho estudio las consecuencias son las siguientes:

- Aunque existe todavía cierto desconocimiento acerca de la utilización de nano materiales en obra (escasos estudios) existe una creciente cantidad de publicaciones sobre este tema.
- La adición de nano sílice mejora el comportamiento mecánico de los cementos, morteros y hormigones estudiados.
- En general, las resistencias mecánicas aumenta con la adición de NS. El contenido óptimo es todavía objeto de controversia. Puede depender de la relación a/c, de las condiciones de curado, del tiempo de curado... Sin embargo se establece un contenido entorno al% como el óptimo.
- Tanto el diámetro de poro crítico como el diámetro de poro umbral disminuyen con la adición de nano sílice. Esta disminución es proporcional al porcentaje de adición.
- La adición de NS posee un gran potencial de reacción puzolánico. Esto es debido a su gran superficie específica, con lo que se consigue una aceleración del proceso de hidratación.
- Durante la hidratación, el NS consume las formaciones de Portlandita generando CSH gel, aumentando las resistencias a edades tempranas de hidratación.
- La resistencia a compresión y a flexión de hormigones con nano sílice es mayor que la de hormigones planos con la misma relación a/c.

- Los estudios por SEM muestran que las partículas de nano sílice no solo actúan como activadores de la hidratación debido a su potencial puzolánico, si no que, las partículas no consumidas actúan como fillers.
- Al actuar como fillers, rellenan poros de tamaño nanométrico produciendo una densificación de la microestructura.
- La trabajabilidad, viscosidad, tiempo inicial y final de fraguado disminuye con el incremento de la cantidad de NS.
- Es posible combinar NS con otros nanomateriales con objetos de obtener especificaciones superiores.

6.3. Trabajos futuros

A lo largo del trabajo han ido surgiendo otras posibles temáticas asociadas, o aspectos en los cuales profundizar el conocimiento, que resultan interesantes plantear para futuras líneas de investigación. A continuación se exponen las que puedan estar más relacionadas con los aspectos tratados en este proyecto final de carrera:

- Estudiar con profundidad las adiciones de tamaño nanométrico con objeto de obtener una mayor compresión de su funcionamiento.
- Evaluar las especificaciones y propiedades obtenidas al emplear más de un tipo de nano adición.
- Profundizar en el análisis térmico, para estudiar el comportamiento y evolución de los productos hidratados del cemento con esta nano adición.
- Estudio de la retracción y fluencia de hormigones con esta adición.
- Profundizar en el conocimiento de la reacción puzolánica que se lleva a cabo durante la hidratación con objeto de conocer las reacciones e interacciones con los componentes del clinker.
- Estudiar el funcionamiento de esta nano adición en diferentes tipos de hormigones.

Capítulo 7

Bibliografía

Holister P. "Nanotech: the tiny revolution", CMP Científica: July 2002.
http://www.nanotech-now.com/CMP-reports/NOR_White_Paper-July2002.pdf

Guerrini GI, Corazza F. "White cement and photocatalysis Part 2: applications" In: First Arab international conference and exhibition on the use of white cement. Cairo, Egypt: 28-30, April, 2008.

Monica J. Hanus, Andrew T. Harris "Nanotechnology innovations for the construction industry" Progress in Materials Science 58 (2013) 1056-1102

Antonovic Valentin, Pundienė Ina, Stonys Rimvydas, Cėnienė Juratė, Kerienė Jadvyga. "A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete" J Civil Eng Manage 2010; 16(4):595-602.

Hosseini P, Mohamad MI, Nekooie MA, Taherkhani R, Booshehrian A. "Toward green revolution in concrete industry: the role of nanotechnology (A review)" *Aust J Basic Appl Sci* 2011;5(12):2768-82.

Ismail Ab Rahman, Padavettan V. "Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification and applications in silica-polymer nanocomposites – a review." *J Nanomater* 2012:1-15, ID 132424.

Hui Lui, Hui-gan Xiao, Jie Yuan, Jinping Ou,. (2004) "Microstructure of cement mortar with nano-particles". *Composites: part B* 355. Pp: 185-189.

Khoshakhlagh Ali, Nazari Ali, Khalaj Ghlamreza. "Effects of Fe₂O₃ nanoparticles on water permeability and strength assessments of high strength self-compacting concrete". *J Mater Sci Technol* 2012;28(1):73-82.

Nazari Ali, Riahi Shadi, Riahi Shirin, Shamekhi Seyedeh Fatemeh, Khademno A. "Benefits of Fe₂O₃ nanoparticles in concrete mixing matrix. *J Am Sci* 2010; 6(4): 102-6.

Nazari Ali, Riahi Shadi, Riahi Shirin, Shamekhi Seyedeh Fatemeh, Khademno A. "The effects of incorporation Fe₂O₃ nanoparticles on tensile and flexural strength of concrete". *J Am Sci* 2010; 6(4): 90-3

Li H, Hiao H, Yuan J, Ou J. "Microestructure of cement mortar with nanoparticles". *Compos B: Eng* 2004; 35(2): 185-9

Li H, Hiao H, Yuan J, Ou J. "A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials." *Cem Concr Res* 2004; 34:435-8.

Nazari Ali, Riahi Shadi. "Computer-aided design of effects of Fe₂O₃ nanoparticles on split tensile strength and water permeability of high strength concrete" *Mater Des* 2011; 32:3966-79.

Yazdi N Addoli, Arefi MY, Mollaahmadi E, Nejand B Abdollahi. "To study the effect of adding Fe₂O₃ nanoparticles on the morphology properties and microstructure of cement mortar." *Life Sci J* 2011; 8(4): 550-4.

Oltulu Meral, Sahin Remzi. "Single and combined effects of nanoSiO₂, nanoAl₂O₃ and NF powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume." Mae Sci Eng A 2011; 528: 7012-9.

Oltulu Meral, Sahin Remzi. "Effect of nanoSiO₂, nanoAl₂O₃ and NF powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: a comparative study." Energy Build 2013; 58: 292-301.

Nazari Ali, Riahi Shadi. "Al₂O₃ nanoparticles in concrete and different curing media." Energy Build 2011; 43: 1480-8.

Nazari Ali, Riahi Shadi. "Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al₂O₃ nanoparticles." Mater Sci Eng A 2011; 528: 1183-91.

Nazari Ali, Riahi Shadi. "Abrasion resistance of concrete containing SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles in different curing media." Energy Build 2011; 43: 2939-46.

Nazari Ali, Riahi Shadi. "Effect of Al₂O₃ nanoparticles on properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag (GGBS) as binder." Sci China, Technol Sci 2011; 54(9): 2327-38.

Nazari Ali, Riahi Shadi, Riahi Shirin, Shamekhi Seyeddeh "Influence of Al₂O₃ nanoparticles on the compressive strength and workability of blended concrete." J Am Sci 2010; 6(5):6-9.

Nazari Ali, Riahi Shadi, Riahi Shirin, Shamekhi Seyeddeh "Mechanical properties of cement mortar with Al₂O₃ nanoparticles." J Am Sci 2010; 6(4): 94-7.

Li Zhenhua, Wang Huafeng, He shan, Ku Yang "Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite." Mater Lett 2006; 60: 356-9.

Delibes, "Hormigón" 1987

F.Cassinello "Hormigoneria" 1996

Marina de Oliveira Polese, Gisele Lopes Carreiro , Maristela Gomes da Silva , Moema Ribas Silva, “Caracterização Microestrutural da Escória de Aciaria, Revista Matéria”, v. 11, n. 4, pp. 444 – 454, 2006

Fernández Cánovas, “Hormigón”, 2006

Hou P, Kawashima S, Kong D, Corr David J, Qian J, Shah SP. “Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property.” *Composites: Part B* 2013; 45: 440-8.

Senff L, Labrincha JA, Ferreira VM, Hotza D, Repette WL. “Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars.” *Const Build Mater* 2009; 23: 2487-91.

Singh LP, Bhattacharyya SJ, Sharma U, Ahalawat S. “Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials.” *Nanomate Nanotechnol* 2011; 1(1): 44-51.

Singh LP, Bhattacharyya SJ, Sharma U, Ahalawat S “Preparation of size controlled silica nanopartiles and its functional role in cementitious system.” *J Adv Concr Technol* 2012; 10: 345-52.

Bjornstrom J, Martinelli A, Matic A, Borjesson L, Panas I. “Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial C-S-H formation in cement.” *Chem Phys Lett* 2004; 392: 242-8.

Jo BW, Kim CH, Lim JH. “Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles.” *ACI Mater J* 2007; 104(4): 404-7.

Hou P, Wang K, Qian J, Kawashima S, Kong D, Shah SP. “Effects of colloidal nanoSiO₂ on fly ash hydration.” *Cem Concr Compos* 2013; 36: 8-15.

Stefanidou M, Papayianni I. “Influence of nano-SiO₂ on Portland cement pastes.” *Compos B Eng* 2012; 43: 2706-10.

Mondal P, Shah SP, Marks LD, Gaitero JJ. “Comparative study of the effects of microsilica and nanosilica in concrete.” *Transp Res Rec* 2010.

Quercia G, Hüsken G, Brouwers HJH. "Water demand of amorphous nanosilica and its impact on the workability and compressive strength of Portland cement pastes." *Build Mater* 2012; 35: 666-75.

Nazari A, Riahi S. "The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete." *Compos B Eng* 2011; 42: 570-8.

Li G. "Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-silica." *Cem Concr Res* 2004; 34: 1043-9.

Hosseini P, Boosherian A, Delkash M, Ghavami S, Zanjami MK. "Use of nanosilica to improve microstructure and compressive strength of recycled aggregate concretes." *Nanotechnology in Construction* 3, Berlin Heidelberg: Springer; 2009, 9. 215-21.

D.M. Roy P.W. Brown D. Ski B.E. Scheetz W. May, "Concrete Microstructure: Porosity and Permeability", 1993

Byung-Wan Jo, Chang-Hyun Kim, Ghi-ho Tae, Jong-Bin Park. "Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles". *Construction and Building Materials* 21 (2007) 1351–1355

Richard P, Cheyrezy M. "Reactive powder concretes with high ductility and 200-800 MPa compressive strength", San Francisco: ACI Spring Convention, SP 144–24, 1994.

I.Zyganitidis, M. Stefanidou, N. Kalfagiannisa, S. Logothetidis. "Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with SiO₂ nanoparticles" *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1580– 1584.

B.W. Jo, C.H. Kim, J.H. Lim, *ACI Mater. J.* 104 (2007) 404–407.

Deyu Kong, Yong Su, Xiangfei Du, Yang Yang, Su Wei, Surendra P. Shah. "Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes". *Construction and Building Materials* 43 (2013) 557–562

M. Aly, M.S.J. Hashmi, A.G. Olabi, M. Messeiry, E.F. Abadir, A.I. Hussain. "Effect of colloidal nano-silica on the mechanical and physical behavior of waste-glass cement mortar" *Materials and Design* 33 (2012) 127–135

Ficha técnica Humo de sílice. Ministerio de Fomento

Trabajo final de master. “Influencia de la adición de noa sílice en el hormigón autocompactante”. León Brito, Nestor Eduardo. Universidad Politécnica de Madrid.

Rafat Siddique. “Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties” Resources, Conservation and Recycling 55 (2011) 923–932