

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la variación de la morfología y las propiedades
microestructurales de materiales base cemento con adiciones de sílice
de distinta granulometría**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Daniel Alonso Domínguez

Directoras
Encarnación Reyes Pozo
Inmaculada Álvarez Serrano

Madrid, 2016



ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES DE MATERIALES BASE CEMENTO CON ADICIONES DE SÍLICE DE DISTINTA GRANULOMETRÍA

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Daniel Alonso Domínguez

Directoras

Encarnación Reyes Pozo

Inmaculada Álvarez Serrano

UPM, ETSI Caminos, Canales y Puertos, Dpto. de Ingeniería Civil: Construcción

UCM, Facultad CC Químicas, Dpto. Química Inorgánica I

Madrid, 2015

Dedicado a mi abuelo,
Ángel Domínguez

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas en estos cuatro años a las que debo agradecer la consecución de esta tesis doctoral, por ello en primer lugar quisiera pedir disculpas a aquellas que hayan quedado presas en algún rincón de mi olvido y no mencione durante estas líneas destinadas a los agradecimientos.

Mi más sincera y máxima gratitud a mis dos directoras de tesis doctoral las Dras. Inmaculada Álvarez Serrano y Encarnación Reyes Pozo, por trasmitirme sus conocimientos, su experiencia y su confianza, dado que sin ellas hubiera resultado imposible llevar a buen puerto esta investigación. También quisiera agradecerles la posibilidad que me han brindado de participar en congresos de carácter nacional e internacional y el animarme a realizar estancias cortas en el extranjero, lo que sin duda ha contribuido decisivamente a mi evolución tanto personal como profesional.

A la catedrática Amparo Moragues, por compartir sus conocimientos y arrojar luz a la investigación a través de sus enriquecedores aportes en el análisis de datos; imposible acabar esta tesis doctoral sin su vasta experiencia en el campo de los materiales base cemento.

A la Dra. María Luisa López, a la catedrática María Luisa Veiga y al catedrático Carlos Pico, por brindarme su apoyo siempre que lo he necesitado, por sus consejos, por ayudarme a crecer tanto personal como profesionalmente durante estos años, y sobre todo por darme la primera oportunidad en el mundo de la investigación.

Al Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de CC. Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y al Departamento de Ingeniería Civil: Construcción de la ETSI de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid, por permitirme trabajar en sus instalaciones y poner a mi alcance tanto los medios técnicos como humanos para poder desarrollar mi trabajo.

A todo el personal de los Centros de Ayuda a la Investigación de la UCM, por su trabajo y esfuerzo en la recogida de algunas de las medidas de Resonancia Magnética Nuclear y Difracción de Rayos X. En especial al Dr. Ángel Sánchez, por enseñarme el funcionamiento de los equipos de RMN y aclarar mis múltiples dudas.

Al Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la UCM por cederme las instalaciones y el SEM para el análisis de mis muestras.

A los técnicos Miguel Ángel de Felipe y Alfredo Casero del Departamento de Materiales de Construcción de la UPM, por ayudarme en la preparación de las muestras y en algunos de los ensayos.

Al Dr. Jørgen Skibsted y a todo su equipo de trabajo del Departamento de Química de la Universidad de Aarhus, por todo lo que me ensañaron sobre Resonancia Magnética Nuclear y sobre todo por la buena acogida en su laboratorio. Especialmente a la Dra. Cristina Ruiz que se preocupó por mí en todo momento, me ayudó en todo lo que pudo y más, me enseñó la ciudad y nos reímos en la “Student House” tomando unas cervezas tras el trabajo; gracias Cris, por acudir en sábado, en domingo y demás días festivos con el fin de evitar que tuviera demasiados problemas con los equipos. TAK!

Al Dr. Grabiél Cuello y a todo el grupo de difracción del Instituto Laue Langevin de Grenoble, por el trato recibido y por enseñarme todo aquello que sé sobre la difracción de neutrones. Gracias especiales al Dr. Óscar Fabelo y a la Dra. Laura Cañadillas, por compartir conmigo sus conocimientos y sobre todo por los buenos ratos compartidos fuera de las horas laborales. Merci

A mis compañeros y amigos del Departamento de Química de la ETSI de Caminos, Canales y Puertos, Salvador Manzanares, Nestor León, Rebeca Antón, José Juan Conchillo, David Galé, Dr. Fernando Suárez, Dra. Silvia Monteagudo, Dra. Cristina Argiz, Dr. Michiel Fenaux y Dr. Jesús Bernal, por todos los buenos momentos tanto trabajando como en los ratos libres y de comida donde las conversaciones surrealistas nos han hecho esbozar más de un sonrisa. Gracias!

Gracias especiales a Arancha Hueso, además de por todo lo mencionado en el párrafo anterior, por su eterna predisposición, paciencia y por hacerme la vida más sencilla en el laboratorio, por su tiempo para enseñarme el manejo de las técnicas, por ayudarme a interpretar los datos, por realizar e incluso repetir análisis y una larga lista de cosas que no recuerdo en este momento por la fragilidad de mi memoria, por todo ello, Gracias!

Al Campus de Excelencia Internacional, por la concesión de la beca para la realización de la tesis doctoral, en especial al director del clúster de materiales para el futuro por parte de la UPM, el catedrático Jaime Gálvez, por el trato recibido y la gran acogida que me dio en su departamento.

Por último, quisiera mostrar mi agradecimiento a algunas personas no vinculadas al ámbito laboral pero que también han sido imprescindibles en este viaje.

Gracias a mis amigos de Pinto, Guillermo López, Álvaro Avendaño, Michael Novella, José Miguel Donoso, Manolo Escribano, Raúl Escribano, José Ocaña y Roberto Fernández por estar ahí y compartir vuestro tiempo conmigo. Gracias especiales a Daniel Cerezo (Cere), Enrique Fernández (Manry) y Johnny Novella por todo lo que hemos vivido juntos y lo que nos queda por vivir, por estar en los momentos felices pero sobre todo por estar cuando las cosas vinieron mal dadas.

A Alberto Sevilla, por su confianza, por tratar mis canciones como si fueran tuyas, vestirlas mimarlas, cuidarlas y por enseñarme música mientras hacía todo eso (no es fácil, creedme). A Pablo Sánchez por las noches de R&R en Bazinga y por prestarme su magia en la batería para mis canciones.

A mis amigos de la facultad con los que crecí como químico y como persona. Pablo Cabezas, Eloy Asensio, Sonia Zarco y Jorge Carsí por las tardes de estudio, por compartir tantas horas de laboratorio y mis años de estudiante; sin duda de los mejores de mi vida.

A la comunidad Erasmus española en Aarhus de 2013/2014, sin ellos aquella “aventura” no hubiera sido lo mismo. Especialmente a los “residentes en Skjoldhøjkollegiet” Tania Senestrari, Marina Freijo, Mikel Olano, Marcos Sancio y David López por hacerme la vida mucho más fácil, cómoda y divertida en la residencia. Pero de todos los residentes, me veo en la obligación de hacer una mención especial a Blanca Adiego y Eduardo Artigas, por darme las claves de la vida en la residencia, por ayudarme en todo lo que les pedí, pero sobre todo por todas las risas, las vueltas a casa en el “4A” o las noches en Cafe Paradis entre otras muchas cosas. Gracias!

A Cecilia De Miguel, por su paciencia conmigo, por escucharme, por estar ahí siempre apoyándome en lo que hago, incluso cuando se me cae el mundo encima por cualquier minucia y sale lo peor de mi. De corazón, muchas gracias!

Pero por encima de todas las cosas estoy enormemente agradecido a toda mi familia, por el apoyo constante que me han brindado durante todos estos años indispensable para seguir creciendo y luchando por todo aquello en lo que creo. Especialmente a mi hermana Laura Alonso, y a mis padres María Del Carmen Domínguez y Gonzalo Alonso, sin vuestra ayuda y sin vuestro cariño jamás podría haber llegado hasta aquí. Gracias familia.

RESUMEN

Estudio de la variación de la morfología y las propiedades microestructurales de materiales base cemento con adiciones de sílice de distinta granulometría

Introducción

El cemento es el material conglomerante más empleado en construcción civil; dicho material se compone principalmente de fases silicato, fases aluminato, yeso y, en menor proporción, ferrito. Al hidratarse, estos componentes dan lugar a unas fases cristalinas y a otras fases de carácter amorfo, conocidas como silicatos de calcio hidratados (geles C-S-H). Los geles C-S-H suponen más de la mitad del total de los productos hidratados y son los principales responsables de las propiedades mecánicas de los materiales base cemento. Dichos geles se constituyen de cadenas finitas de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ que comparten vértices, tipo *dreierketten*, que se repiten siguiendo el patrón $(3n-1)$, donde n es un número entero que da cuenta de la posible ausencia de tetraedros dispuestos en la posición de puente en la estructura.

En las últimas décadas, numerosos investigadores han empleado distintos tipos de adiciones en el cemento Portland buscando con ellas modificar la porosidad, la morfología, la composición y la nanoestructura de los geles C-S-H, con el fin de mejorar las propiedades durables y resistentes del cemento de partida.

En esta tesis doctoral se lleva a cabo la preparación y el estudio de la morfología y las propiedades microestructurales de materiales base cemento con adiciones de nano, microsílíce y una mezcla de ambas. Para ello se han empleado dos cementos anhidros distintos, que se diferencian entre sí básicamente en el tamaño medio de partícula (CEM I 52.5 R y ULTRAVAL) y dos métodos de disposición de las adiciones de sílice en sustitución de cemento anhidro. El primero de ellos consiste en añadir las adiciones durante el proceso de amasado; es decir, el método convencional de incorporar la adición. El segundo se basa en la electrodeposición de las adiciones en seco sobre las partículas de cemento anhidro antes del proceso de amasado. Este método está sujeto a una patente desarrollada por el Instituto de Cerámica y Vidrio, perteneciente al CSIC.

Objetivos

El objetivo general de esta tesis doctoral es la preparación y el estudio de las propiedades a escala microscópica y macroscópica de nuevos materiales base cemento –pasta, morteros y hormigones- con adiciones de nano y microsílíce, y su variación en función de varios parámetros: método de incorporación de las adiciones, granulometría de la adición, porcentaje de adición, tipo de cemento anhidro y edad de curado.

Para el estudio de dichas propiedades se han empleado técnicas tales como la Porosimetría por Intrusión de Mercurio (PIM), Difracción de Rayos X (DRX), Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido de los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al (^{29}Si , ^{27}Al -MAS-RMN), la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y EDS) ó el Análisis Termogravimétrico (ATG/ATD); la capacidad de transporte de agentes agresivos, mediante la determinación del coeficiente de migración de cloruros y la resistividad eléctrica; y las propiedades resistentes, mediante el ensayo de resistencia a compresión.

Resultados y Conclusiones

Los resultados más relevantes de esta tesis doctoral se pueden dividir en tres bloques, uno por cada material base cemento estudiado.

Pasta de cemento

La tendencia general observada en las pastas de cemento preparadas con adiciones de nano, microsílíce y mezcla de ambas, es una mejora en la mayoría de los parámetros estudiados respecto de las muestras empleadas como referencia. Así, se observan mejoras en el grado de hidratación (H), porcentajes de gel C-S-H, grado de polimerización (P), longitud de cadena media (MCL) y microestructura.

Los resultados más prometedores se obtienen en las pastas preparadas con cemento anhidro ultraval y el método de electrodeposición de las adiciones, donde la mejora, respecto de la muestra de referencia, de los parámetros que conducen a mejores prestaciones resistentes es más significativa: mayores porcentajes de geles C-S-H más densos y durables, y microestructuras porosas más refinadas.

Morteros

En este tipo de material la tendencia general observada se muestra en buen acuerdo con los resultados obtenidos en pasta de cemento. Así, para los morteros preparados con cemento anhidro ultraval y con el método de electrodeposición de las adiciones, se observa una mejora de las propiedades durables y resistentes de los especímenes con adiciones de nano, microsílíce y mezcla de ambas adiciones, respecto del mortero de referencia. De este modo los resultados relativos a las propiedades resistentes arrojan mejoras en todos los parámetros importantes; incrementándose los valores de resistencia a compresión, el grado de hidratación, porcentajes y densidad de geles C-S-H y adhesión árido-pasta, respecto del mortero de referencia. En esa misma línea se muestran los parámetros relativos a las propiedades durables: así, se observan mejoras, respecto del mortero de referencia, en el coeficiente de migración de cloruros, en la resistividad eléctrica o en la microestructura porosa.

Para los morteros preparados con CEM I 52.5 R se observa un escenario similar, con la salvedad de que tan sólo el mortero M-10FMA-U da lugar a una microestructura porosa más consolidada que el de referencia.

Hormigón

En estos especímenes, como en los dos tipos de materiales estudiados en las líneas superiores, se observa una mejoría de las propiedades durables y resistentes respecto del hormigón de referencia. El análisis de los resultados obtenidos pone de manifiesto incrementos en los valores de resistencia a compresión y los porcentajes y densidad de geles C-S-H, así como mejoras en las interfaces árido-pasta. Además muestra mejorías indudables en aspectos durables, respecto del hormigón de referencia: reducciones en los coeficientes de migración de cloruros, consolidación de las microestructuras porosas e incrementos de los valores de resistividad eléctrica.

Tras el análisis de todos los resultados, podemos extraer como conclusión final que en los materiales base cemento estudiados, como norma general, la disposición de adiciones nano, micro y mezcla de nano y microsílíce, tanto por el método convencional como por electrodeposición, mejora las prestaciones durables y resistentes de estos especímenes respecto de las muestras de pasta, mortero y hormigón empleados como referencia; obteniéndose las mejores prestaciones en los especímenes preparados con cemento anhidro ultraval por electrodeposición.

SUMMARY

Study of morphological modifications and microstructural properties of cement based materials with silica additions of different granulometry

Introduction

Cement is the most commonly used binder material in civil construction. This material is mainly composed of silicate phases, aluminate phases, gypsum and, to a lesser extent, ferrite. When become hydrated, these components lead to some crystalline phases and other phases of amorphous character known as hydrated calcium silicates (C-S-H gels). The C-S-H gels account for more than half of the total of hydrated products and have primary responsibility for the mechanical properties of cement-based materials. These gels consist of finite chains of corner-sharing $[\text{SiO}_4]$ tetrahedra, *dreierketten* type, which are repeated following the pattern $(3n-1)$, where n stands for the possibility of missing tetrahedra in bridge position in the structure.

In recent decades, many researchers have used different types of additions in Portland cement searching to modify the porosity, morphology, composition and nanostructure of C-S-H gels in order to improve the durable and strength properties of the starting cement paste.

In this PhD thesis the preparation of cement-based materials with additions of nano, microsilica and a mixture of both is carried out, and their morphology and microstructural properties are studied. For this purpose two different anhydrous cements, which basically differ in the average particle size (CEM I 52.5 R and ULTRAVAL), and two methods of incorporating the silica additions in substitution of anhydrous cement have been used. In the first one the additions are added during the mixing process, i.e. the conventional method of incorporating the additions. The second one consists of the dry electrodeposition of additions on anhydrous cement before the mixing process. This method is subject to a patent developed by the Instituto de Cerámica y Vidrio, which belongs to the CSIC.

Objectives

The overall objective of this PhD thesis is the preparation and the study of the properties, at the microscopic and macroscopic scale, of new cement-based materials -paste, mortar and concrete- with additions of nano and microsilica, and their evolution depending on several parameters: method of incorporation of additions, granulometry of the addition, percentage of addition, anhydrous cement type and curing age.

These properties have been studied from the use of techniques such as the Mercury Intrusion Porosimetry (MIP), X-Ray Diffraction (XRD), Nuclear Magnetic Resonance in solid state of ^{29}Si and ^{27}Al nuclei (^{29}Si , ^{27}Al -MAS-NMR), Scanning Electron Microscopy (SEM and EDS) or Thermogravimetric Analysis (TGA/DTA). The transport capacity of aggressive agents was studied from the determination of chloride migration coefficient and electrical resistivity; and the strength properties were evaluated from the compressive strength testing.

Results and Conclusions

The most relevant results from this research work can be grouped in three blocks, one for each cement-based material studied

Cement Pastes

The general trend in cement pastes prepared with additions of nano, microsilica and mixture of both, is an improvement with respect to the samples used as references in most of the parameters studied. Thus, there are improvements in the hydration degree (H), percentages of gel C-S- H, polymerization degree (P), mean chain length (MCL) and microstructure.

The most promising results are obtained in the pastes prepared with anhydrous cement ultraval and the method of electrodeposition of additions, for which the improvement, with respect to the reference sample, of the parameters that lead to resistant performance is more significant: higher percentages of denser and more durable C-S-H gels and finest porous microstructures.

Mortars

The observed general trend in this type of materials is in good agreement with the results obtained in cement pastes. Thus, for the mortars prepared with anhydrous cement ultraval and the method of electrodeposition of additions, an improvement of the durable and strength properties of specimens with additions of nano, microsilica and mixture of both additions, with respect to the reference mortar, is obtained. Also the results concerning the mechanical properties show improvements in all important parameters: values of compression strength, the hydration degree, percentages and density of C-S-H gels and aggregates-paste adhesion, with respect to the reference mortar. This similar trend is observed in the parameters related to the durable properties, so there are improvements, with respect to the reference mortar, on the migration of chloride coefficient, the electrical resistivity and porous microstructure.

For the mortars prepared with CEM I 52.5 R a similar scenario is observed, with the exception that only the mortar M-10FMA-U gives rise to a more consolidated porous microstructure than the reference mortar.

Concretes

In these specimens, similarly to the two types of materials referred above, there is an improvement of the durable and mechanical properties with respect to the conventional concrete. The analysis of the obtained results reveals increases in the values of compression strength and the percentages and a density of C-S-H gels, as well as improvements on paste-aggregate interfaces. Also definite improvements in durable aspects have been obtained, with respect to the conventional concrete: reductions in the chloride migration coefficients, consolidation of porous microstructures and increases in the values of electrical resistivity.

After the evaluation of all the obtained results, a final conclusion can be drawn as follows: in the studied cement based materials, as a general rule, the incorporation of nano, micro and nano mixture and microsilica additions, either by electrodeposition or by the conventional method, improves the durable and strength performance of these specimens compared to the pastes, mortars and concretes used as references, the best performance being obtained for specimens prepared with anhydrous cement ultraval by electrodeposition.

GLOSARIO

Nomenclatura de la química del cemento

A: Al_2O_3 = trióxido de dialuminio

C: CaO = óxido de calcio

CEM I 52.5 R: Cemento anhidro tipo I de clase resistente 52.5 R

CEM U: cemento anhidro ultraval

CH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = Portlandita

CH_{eq} : Portlandita equivalente

$\text{C}_x\text{A}_y\text{H}_z$: Aluminatos cálcicos hidratados

$\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$: $3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ = Etringita = AFt

$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ = Monosulfato = AFm

C_3AH_6 : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = Hidrogranate cúbico

C_2AH_8 : $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ = Hidrato hexagonal

$\text{C}_4\text{AH}_{13(19)}$: $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13(19)\text{H}_2\text{O}$ = Hidrato hexagonal

C_3A : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ = Aluminato tricálcico

C_4AF : $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ = Ferrito Aluminato Tetracálcico

C_2S : $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ = Belita

C_3S : $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ = Alita

C-S-H: silicato cálcico hidratado

$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = Yeso

S: SiO_2 = dióxido de silicio

SP: superplastificante

TAH: Tercer aluminato hidrato

Acrónimos de la técnicas instrumentales

ATD: Análisis térmico diferencial

ATG: Análisis termogravimétrico

DRX: Difracción de rayos X

EDS: Espectroscopía de energías dispersivas

MAS-RMN: Resonancia magnética nuclear con ángulo mágico

PIM: Porosimetría por intrusión de mercurio

SEM: Microscopía electrónica de barrido

Otras abreviaturas empleadas

a/c= relación agua/material cementante

DC: Descarboxilación

DHd: Deshidratación

DHx: Deshidroxilación

Dnssm: Coeficiente de migración de cloruros

δ : Desplazamiento químico

δ_c : Diámetro crítico

δ_{obs} : Desplazamiento químico observado

Δ_{puz} : Incremento de actividad puzolánica

δ_u : Diámetro umbral

H: Grado de hidratación

H_2O_{Gel} : Pérdida de masa correspondiente al agua del Gel C-S-H

$H_2O_{QE^\infty}$: Agua químicamente enlazada máxima

ITZ: interfase árido-pasta

J: Jenita

$m_{CEM_{DRY}}$: masa de cemento seco

MCL: Longitud media de las cadenas de silicato en el gel C-S-H

P: Grado de polimerización

P_t : Porosidad total

R_m : Radio medio

T: Tobermorita

V_{ii} : Volumen total intruído

Acrónimos de la normativa empleada en el cemento Portland

ASTM: Sociedad Americana Para el Ensayo de Materiales

EN: Norma europea

UNE: Una Norma Española

ÍNDICE

	Pág
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Cemento Portland	3
1.2 Fases del clinker: estructura cristalina y polimorfos	3
1.3 Hidratación del cemento Portland	4
1.4 Adiciones puzolánicas	7
1.5 Gel C-S-H	9
1.6 Hidróxido de calcio o Portlandita (CH)	21
1.7 Etringita (AFt)	22
1.8 Porosidad de los materiales base cemento	23
1.9 Fase acuosa de los materiales base cemento	25
1.10 Durabilidad de los materiales base cemento	25
1.11 Modificación de la estructura porosa y la durabilidad de los materiales base cemento con adiciones de micro y nanosílice	28
2. OBJETIVOS	33
3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 Introducción	37
3.2 Materiales empleados	37
3.2.1 Árido	37
3.2.2 Cementos empleados	38
3.2.3 Adiciones	40
3.2.4 Agua	41
3.3 Dosificaciones y preparación de las probetas objeto de estudio	41
3.3.1 Probetas de pasta	41
3.3.2 Probetas de mortero	43
3.3.3 Probetas de hormigón	45
3.4 Ensayos y medidas realizadas sobre los materiales objeto de estudio	47
3.4.1 Probetas de pasta	47
3.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	47
3.4.1.2 Porosimetría por intrusión de Mercurio (PIM)	48
3.4.1.3 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)	50
3.4.1.4 Microscopía de barrido electrónico y análisis de energías dispersivas (SEM-EDS)	52
3.4.1.5 Resonancia Magnética Nuclear (^{29}Si y ^{27}Al MAS RMN)	53
3.4.2 Probetas de mortero	55
3.4.2.1 Resistencia a compresión	56
3.4.2.2 Determinación del coeficiente de migración de cloruros	57
3.4.2.3 Resistividad Eléctrica	59

3.4.3	Probetas de hormigón	60
3.4.3.1	Asiento de cono de Abrams	60
3.4.3.2	Ensayo de resistencia a compresión	61
4.	RESULTADOS	65
4.1	Ensayos de Pasta	65
4.1.1	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)	65
4.1.2	Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si (²⁹ Si-MAS-RMN)	69
4.1.3	Porosimetría por Intrusión de mercurio (PIM)	80
4.1.4	Difracción de rayos X (DRX)	88
4.1.5	Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al (²⁷ Al-MAS-RMN).	91
4.1.6	Microscopía electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM-EDS)	95
4.2	Ensayos en morteros	104
4.2.1	Resistencia a compresión	104
4.2.2	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)	106
4.2.3	Porosimetría por Intrusión de mercurio (PIM)	109
4.2.4	Determinación del coeficiente de migración de cloruros	114
4.2.5	Resistividad Eléctrica	117
4.2.6	Microscopía electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM-EDS)	118
4.3	Ensayos sobre muestras de hormigón	151
4.3.1	Asiento de cono de Abrams	151
4.3.2	Resistencia a compresión	151
4.3.3	Resistividad Eléctrica	152
4.3.4	Determinación del coeficiente de migración de cloruros	153
4.3.5	Porosimetría por intrusión de mercurio	154
4.3.6	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)	157
4.3.7	Difracción de rayos X (DRX)	159
4.3.8	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	160
5.	DISCUSION DE RESULTADOS	167
5.1	Ensayos de Pasta	167
5.1.1	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)	167
5.1.1.1	Análisis comparativo entre los tipos de cemento empleado	168
5.1.1.2	Análisis comparativo entre los tipos de adición y porcentajes de óxido de silicio empleados para cada tipo de cemento anhidro	172
5.1.1.2.1	<i>Muestras preparadas sobre cemento anhidro ultraval</i>	172
	(a) <i>Muestras electrodepositadas sobre cemento ultraval</i>	173
	(b) <i>Muestras con método de adición convencional sobre cemento ultraval</i>	179

5.1.1.2.2	<i>Muestras con método de adición convencional sobre CEM I 52.5 R</i>	181
5.1.1.3	Análisis comparativo de los métodos de disposición de las adiciones sobre cemento anhidro ultraval	185
5.1.2	Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si (²⁹ Si-MAS-RMN)	190
5.1.2.1	Análisis comparativo entre los tipos de cemento empleado	191
5.1.2.2	Análisis comparativo entre los tipos de adición y porcentajes de óxido de silicio empleados para cada tipo de cemento anhidro	196
5.1.2.2.1	<i>Muestras preparadas sobre cemento anhidro ultraval</i>	196
	(a) <i>Muestras electrodepositadas sobre cemento ultraval</i>	196
	(b) <i>Muestras con método de adición convencional sobre cemento ultraval</i>	204
5.1.2.2.2	<i>Muestras preparadas con método de adición convencional sobre CEM I 52.5 R</i>	205
5.1.2.3	Análisis comparativo de los métodos de disposición de las adiciones sobre cemento anhidro ultraval	211
5.1.3	Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM)	215
5.1.3.1	Análisis comparativo entre los tipos de cemento empleado	215
5.1.3.2	Análisis comparativo entre los tipos de adición y porcentajes de óxido de silicio empleados para cada tipo de cemento anhidro	222
5.1.3.2.1	<i>Muestras preparadas sobre cemento anhidro ultraval</i>	223
	(a) <i>Muestras electrodepositadas sobre cemento ultraval</i>	223
	(b) <i>Muestras con método de adición convencional sobre cemento ultraval</i>	231
5.1.3.2.2	<i>Muestras preparadas con método de adición convencional sobre CEM I 52.5 R</i>	233
5.1.3.3	Análisis comparativo de los métodos de disposición de las adiciones sobre cemento anhidro ultraval	240
5.1.4	Difracción de rayos X (DRX)	245
5.1.5	Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al (²⁷ Al-MAS-RMN)	246
5.1.6	Microscopía electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM-EDS)	246
5.1.6.1	Análisis comparativo entre los tipos de cemento empleado	246
	a) <i>P-REF-I y P-REF-U</i>	247
	b) <i>P-4FMA-I y P-4FMA-U</i>	249
	c) <i>P-10FMA-I y P-10FMA-U</i>	252
	d) <i>P-4NMA-I y P-4NMA-U</i>	254
5.1.6.2	Análisis comparativo entre los tipos de adición y porcentajes de óxido de silicio empleados para cada tipo de cemento anhidro	256

5.1.6.2.1	<i>Muestras preparadas sobre cemento anhidro ultraval</i>	256
	<i>(a) Muestras electrodepositadas sobre cemento ultraval</i>	256
	<i>(b) Muestras con método de adición convencional sobre cemento ultraval</i>	260
5.1.6.2.2	<i>Muestras preparadas con método de adición convencional sobre CEM I 52.5 R</i>	260
5.1.6.3	Análisis comparativo de los métodos de disposición de las adiciones sobre cemento anhidro ultraval	260
	<i>a) P-4F-U y P-4FMA-U</i>	260
	<i>b) P-10F-U y P-10FMA-U</i>	261
	<i>c) P-4N-U y P-4NMA-U</i>	261
5.2	Ensayos de Mortero	262
5.2.1	Resistencia a compresión	262
5.2.1.1	Resistencia a compresión para morteros con cemento ultraval	262
5.2.1.2	Resistencia a compresión para morteros con adiciones de microsilíce dispuestas de modo convencional	264
5.2.2	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)	265
5.2.2.1	Morteros preparados con cemento anhidro ultraval	265
5.2.2.2	Morteros preparados con CEM I 52.5 R	270
5.2.3	Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM)	271
5.2.3.1	Morteros preparados con cemento anhidro ultraval	271
5.2.3.2	Morteros preparados con CEM I 52.5 R	279
5.2.4	Determinación del coeficiente de migración de cloruros	282
5.2.4.1	Morteros preparados con cemento anhidro ultraval	282
5.2.4.2	Morteros preparados con CEM I 52.5 R	283
5.2.5	Resistividad Eléctrica	284
5.2.5.1	Morteros preparados con cemento anhidro ultraval	284
5.2.5.2	Morteros preparados con CEM I 52.5 R	285
5.2.6	Microscopía electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM-EDS)	286
5.2.6.1	Morteros preparados con cemento anhidro ultraval	286
5.2.6.2	Morteros preparados con CEM I 52.5 R	288
5.3	Ensayos de Hormigón	290
5.3.1	Asiento de cono de Abrams	290
5.3.2	Resistencia a compresión	290

5.3.3	Resistividad Eléctrica	291
5.3.4	Determinación del coeficiente de migración de cloruros	293
5.3.5	Porosimetría por intrusión de mercurio	294
5.3.6	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)	296
5.3.7	Difracción de rayos X	298
5.3.8	Microscopía electrónica de barrido	298
6.	CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES //	
	CONCLUSIONES Y MIRADA AL FUTURO	303
7.	BIBLIOGRAFÍA	315
ANEJO:	Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pasta de cemento	335

- CAPÍTULO 1 -

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

En este trabajo se realiza un estudio de las propiedades microestructurales de los materiales base cemento y la variación de las mismas cuando se emplean adiciones de óxido de silicio (SiO_2) de distinta granulometría (nano y micrométricas). Además, se establecen las relaciones existentes entre la microestructura y las propiedades macroscópicas de los materiales estudiados con el fin de poder predecir su comportamiento en función del tiempo.

1.1 Cemento Portland

El cemento Portland se obtiene a partir de una mezcla de arcilla y caliza en proporciones adecuadas. Dichas materias primas se calcinan hasta llegar a sinterización a unas temperaturas comprendidas entre $1300\text{ }^\circ\text{C}$ y $1500\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener el clinker Portland. Una vez obtenido, el clinker se muele con una pequeña cantidad de yeso dihidrato, obteniéndose el cemento Portland. El yeso se incorpora como regulador del fraguado, es decir, con el fin de retardar las reacciones iniciales de hidratación y evitar así un fraguado prematuro, el llamado fraguado relámpago del cemento (Taylor, 2003).

Los óxidos principales que componen el clinker Portland son CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , y Fe_2O_3 , en proporciones variables en torno a un 60-67%, un 17-25%, un 3-8% y un 0.5-6%, respectivamente. En esta composición media total pueden estar presentes también otros óxidos, principalmente de magnesio y alcalinos. Esta composición varía de unos cementos Portland a otros dependiendo fundamentalmente de la categoría resistente y de otras características adicionales, como resistencia a sulfatos o a agua de mar, que se busquen.

Estos cuatro óxidos mayoritarios se encuentran formando cuatro fases mineralógicas principales, los componentes principales del clinker Portland:

- **Alita** (C_3S : 50-70 %): se asimila al silicato tricálcico [$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$]
- **Belita** (C_2S : 15-30 %): se asimila al silicato bicálcico [$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$]
- **Aluminato** (C_3A : 5-10 %): se asimila a aluminato tricálcico [$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$]
- **Ferrito** (C_4AF : 3-10 %): se asimila a ferrito aluminato tetracálcico [$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$] (Hewlett, 1988).

1.2 Fases del Clinker: estructura cristalina y polimorfos

- Estructura cristalina del C_3S

Como se menciona en líneas anteriores, la alita es la fase mayoritaria del clinker y se trata de un silicato tricálcico que contiene diferentes elementos en su estructura como impureza, tales como el Fe, Mg o Al. El C_3S se obtiene a temperaturas superiores a $1250\text{ }^\circ\text{C}$, presentando a esa temperatura una estructura con simetría romboédrica. Además de esta estructura, la alita puede presentar otros polimorfos dependiendo de la temperatura y de los cationes presentes en la estructura como impurezas (Bigare, 1967; Maki, 1978; Stanek, 2002). En la **Fig. 1-1** se muestra un esquema con las transiciones de fase de C_3S y su correspondiente temperatura de transición en grados centígrados.

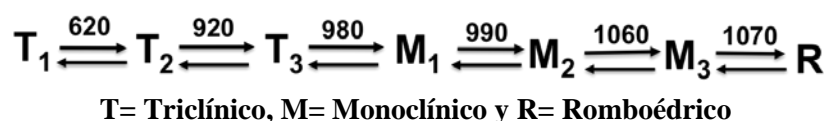


Fig. 1-1: Polimorfos de C_3S (temperaturas en $^\circ\text{C}$)

- Estructura cristalina del C_2S

La belita o silicato bicálcico tiene cinco polimorfos a presión atmosférica. Al igual que en el caso de la alita, sus polimorfos de alta temperatura se estabilizan por la presencia en la red de cationes sustituyentes (Jelenic, 1978). En la **Fig. 1-2** se recogen las transiciones de fase de la belita y sus correspondientes temperaturas de transición, expresadas en grados centígrados. Los polimorfos α_L , α_H , α y γ son ortorrómbicos mientras que el polimorfo β cristaliza en el sistema monoclínico (Taylor, 1990; Cuesta, 2012)

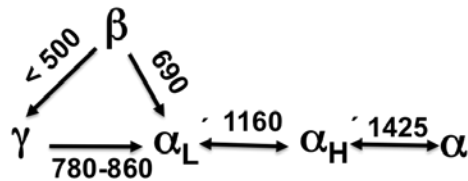


Fig. 1-2: Polimorfos de C_2S (temperaturas en °C).

De todos los polimorfos recogidos en la **Fig. 1-2**, el polimorfo γ - C_2S no se desea en la composición de ningún cemento debido a que no presenta carácter hidráulico. La fase β - C_2S , sin embargo, es metaestable a temperaturas inferiores a los 500 °C e incluso puede estabilizarse a temperatura ambiente por la inclusión en su estructura de otros iones o bien por enfriamiento rápido del clinker.

En la mayoría de los clínkeres se encuentra β - C_2S debido a la presencia de impurezas en su estructura tales como K, Al, Fe o Cr, que permiten estabilizar dicho polimorfo (Taylor, 1997)

- Estructura cristalina del C_3A

El aluminato tricálcico surge de la reacción en estado sólido entre los óxidos de Ca y Al por encima de 1500 °C. El polimorfismo del C_3A se encuentra directamente relacionado con la cantidad de iones alcalinos estabilizadores que se encuentren (hasta un 5.7%). Así, se pueden obtener cuatro polimorfos de menor a mayor contenido de alcalinos: cúbica I, cúbica II, ortorrómbica y monoclínica (Gobbo, 2004).

En clínkeres industriales el C_3A puede incorporar alrededor de un 2% de SiO_2 y de un 3-4% de Fe_2O_3 y también puede incorporar Na^+ , adoptando en este caso simetría cúbica, ortorrómbica o combinación de ambas (Vázquez Moreno, 1976).

- Estructura cristalina del C_4AF

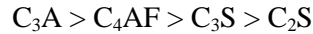
El C_4AF forma parte de una serie de disoluciones sólidas de fórmula general: $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ donde x se encuentra entre 0 y 0.7. La composición más habitual en un cemento comercial de esta fase se corresponde con un valor de $x = 0.5$ (Taylor, 1997).

En este caso todos los compuestos de esta disolución sólida cristalizan con una simetría ortorrómbica aunque no son isoestructurales (Gómez de la Torre, 2003).

1.3 Hidratación del cemento Portland

La hidratación del cemento Portland consiste en una secuencia de reacciones entre el agua, el clinker y el sulfato cálcico, que dan lugar a una pasta inicialmente plástica y trabajable que con el tiempo fragua y endurece (Jawed, 1983; Bullard, 2011).

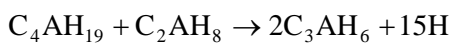
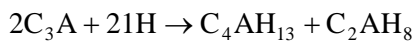
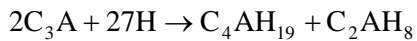
Las velocidades de hidratación de las distintas fases que componen el clinker del cemento son diferentes y se pueden ordenar de más rápidas a menos del siguiente modo:



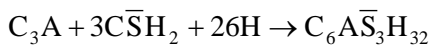
Por ello conviene hacer un estudio por separado de la hidratación de las distintas fases del clinker.

- Hidratación del C_3A

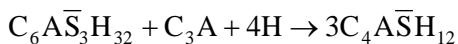
El C_3A reacciona de manera casi instantánea con el agua, siendo esta reacción altamente exotérmica. La elevada velocidad de reacción causa el llamado fraguado relámpago, originándose los siguientes productos hidratados: C_3AH_6 , C_4AH_{19} , C_4AH_{13} y C_2AH_8 (Meredith, 2004).



Esta situación conduce a elevadas resistencias a edades muy tempranas, contribuyendo negativamente a la hidratación del cemento posteriormente (Hernández López, 1997). Con el objetivo de regular la velocidad de fraguado se añade sulfato de calcio dihidratado (yeso dihidratado). El yeso reacciona con el C_3A , originándose como producto etringita ($C_6\bar{A}\bar{S}_3\bar{H}_{32}$), (Breval, 1977; Cristensen, 2004)



La formación de etringita reduce considerablemente la velocidad de reacción del C_3A y ocurre hasta que se agota la fuente de aniones sulfato. Posteriormente la etringita reacciona con el C_3A que aún queda en el medio, originándose monosulfato cálcico hidratado ($3C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{12}$) (Bensted, 2002; Gartner, 2002; Kirchheim, 2009)



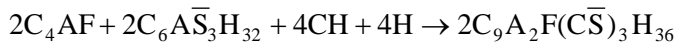
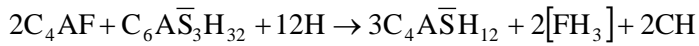
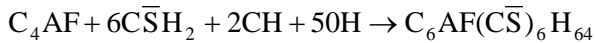
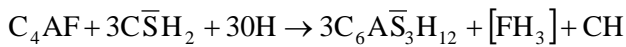
Existen varias teorías sobre el mecanismo por el que el yeso reduce la velocidad de hidratación del C_3A . Dichas teorías se suelen dividir en dos grupos, siendo las del primer grupo las más aceptadas, dependiendo de la causa que consideren fundamental para explicar ese hecho: formación de una capa protectora de etringita sobre la superficie del C_3A que dificulta la difusión de los iones y por lo tanto reduce la velocidad de la reacción de hidratación (Palacios Arévalo, 2006); y disolución incongruente del C_3A (Plowman, 1984)

El C_3A tiene una gran influencia en la durabilidad del material, ya que un exceso en la proporción de la mezcla aumenta la vulnerabilidad al ataque por sulfatos. El contenido porcentual de C_3A en el cemento Portland está en torno al 10% comúnmente y debe ser inferior al 5% para aquellos cementos que estén expuestos a disoluciones con sulfatos, haciéndolo sulforresistente (Ramachandran, 2002)

- Hidratación del C_4AF

La hidratación de la fase C_4AF se produce de manera muy similar a la de la fase C_3A , pero sus reacciones químicas son más lentas y menos exotérmicas. Los productos que genera la hidratación del C_4AF son muy similares a los que origina el C_3A , es decir se generan fases análogas a la etringita y al monosulfoaluminato cálcico.

En este caso, la adición de yeso también retarda la reacción de hidratación de la fase pero existe controversia sobre la naturaleza de la capa protectora, el mecanismo por el que se destruye y la distribución del hierro en los productos de hidratación (Emanuelson, 1996). Las siguientes reacciones muestran la incorporación total o nula de Fe



Donde $[FH_3]$ representa productos que contienen exceso de Fe pero no representa a un compuesto concreto (Scrivener, 1992)

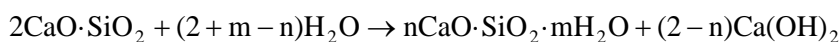
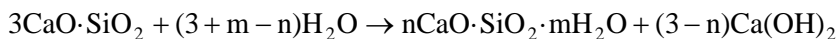
Además, parece claro que en esta disolución sólida de composición variable la velocidad de la reacción de hidratación depende del contenido de hierro de la misma; así, cuanto mayor es el contenido de hierro menor es la velocidad de hidratación (Taylor, 1997)

- Hidratación del C_3S y C_2S

Las reacciones químicas de hidratación de los dos silicatos de calcio principales del cemento Portland, el C_3S y C_2S , son muy similares y difieren tan solo en la cantidad de portlandita que se genera y en el desprendimiento de calor que se produce, ambos inferiores para la fase C_2S . Además, la hidratación de la belita es de cinética considerablemente más lenta y contribuye muy poco a las resistencias mecánicas a cortas edades de curado.

El principal producto sólido de las reacciones de hidratación del C_3S y C_2S es el silicato de calcio hidratado que se conoce como gel C-S-H. Este gel tiene naturaleza amorfa y se mueve en una relación Ca/Si que varía en un rango de entre 1.2 y 2.0 (Escalante-García, 1999; Nonat, 2004). Debido a esa indefinición en su estequiometría se le asigna una fórmula genérica: $(CaO)_xSiO_2 \cdot (H_2O)_y$.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, las reacciones de hidratación serían las siguientes:



Las reacciones químicas de hidratación de los silicatos de calcio no se detienen cuando la disolución contenida en el poro alcanza la saturación en $Ca(OH)_2$, sino que continúan alcanzando incluso la sobresaturación en hidróxido de calcio, lo que provoca que precipite finalmente como cristales.

Como ya se mencionó anteriormente, el C_3S es el componente mayoritario del cemento Portland y por tanto el silicato de mayor interés. Su cinética de hidratación ha sido estudiada mediante calorimetría de conducción isoterma, pudiéndose dividir en cinco etapas (Rahhal, 2002).

1. **Preinducción:** Cuando el C_3S entra en contacto con el agua, los iones de Ca y Si se incorporan rápidamente a la disolución, originándose un importante desprendimiento de calor que cesa tras aproximadamente quince minutos. Esta etapa se caracteriza por tener un comportamiento cinético muy rápido (Costoya, 2008).
2. **Inducción:** Durante esta etapa comienza la nucleación del gel C-S-H alrededor de los granos de C_3S que aún no se han hidratado y la precipitación de cristales de CH.
3. **Aceleración:** En esta etapa el C_3S alcanza la máxima velocidad de hidratación y se produce el crecimiento de los cristales de CH.

4. **Deceleración:** La velocidad de hidratación disminuye mientras que el endurecimiento continúa. Dicha situación conduce a un mecanismo de control regido por la difusión de los iones de Ca y Si a través de la capa de gel C-S-H formada en torno a los granos de C_3S .
5. **Difusión:** durante esta etapa el gel C-S-H se densifica provocando la disminución del coeficiente de difusión. Además, durante esta etapa continúan creciendo los cristales de CH.

Por último, una vez estudiados los procesos de hidratación de las principales fases del clinker por separado, se aborda el proceso de la hidratación de todas ellas conjuntamente, es decir la hidratación del cemento Portland.

Tras entrar en contacto el cemento y el agua, se inicia un intercambio iónico entre la fase sólida y la fase líquida produciéndose un aumento de la concentración de aluminatos, sulfatos y álcalis en la fase líquida; así, en esta fase de la hidratación se desprenden elevadas cantidades de calor, originándose cristales de etringita (AFt). Después, como en el caso de la hidratación del C_3S , comienza la nucleación y crecimiento del gel C-S-H y CH, en este periodo se origina una capa de C-S-H y de AFt alrededor de las partículas del clinker, aumentándose la velocidad de disolución de la alita y con ello el calor desprendido. A continuación el proceso pasa a ser controlado por la difusión de las diferentes especies reactivas y por la precipitación de los productos de hidratación, originando un sistema denso. En la **Fig. 1-3** se recoge la velocidad de evolución del calor frente al tiempo para un cemento Portland ordinario (Ruiz Santa Quiteria, 2013)

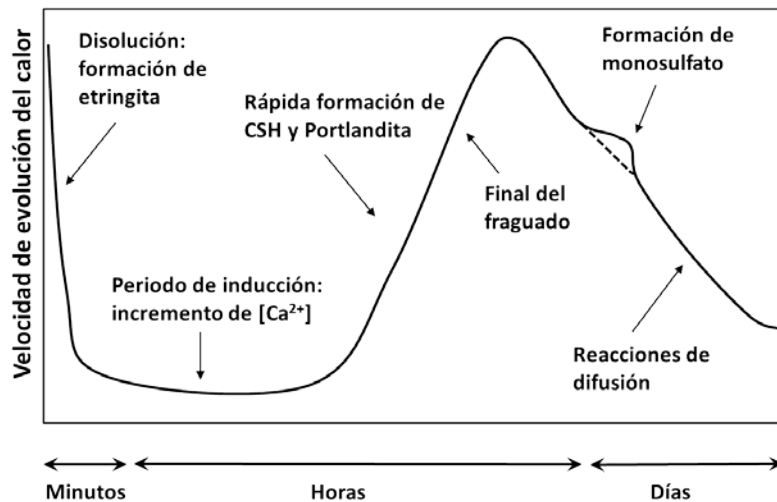


Fig. 1-3: Velocidad de la evolución del calor durante la hidratación del cemento Portland (Ruiz Santa Quiteria, 2013)

1.4 Adiciones puzolánicas

La sustitución de parte del cemento por otros componentes está siendo investigada desde hace años por cuestiones económicas y ecológicas tales como:

- Ahorro energético en las plantas de producción de cemento.
- Reducción de la emisión de gases con efecto invernadero: CO_2 .
- Obtención de nuevos materiales base cemento con mejores propiedades durables y mecánicas (Sáez del Bosque, 2012; Kulasuriya, 2014).

Estos sustitutos del cemento, empleados como adiciones, pueden clasificarse en tres grupos: materiales inertes, puzolánicos y materiales hidráulicos.

En esta tesis doctoral se han empleado como adiciones dos materiales puzolánicos, sobre los que nos centraremos en este epígrafe.

-Materiales puzolánicos

Una puzolana es un material, natural o artificial, que contiene fundamentalmente silicio o silicio y aluminio. Estos materiales tienen carácter ácido y se endurecen en agua a temperatura ambiente cuando se mezclan con hidróxido de calcio o con materiales que puedan liberar dicho hidróxido (Kanning, 2014; ASTM C125, 2013). Además, estos materiales son en su mayor parte vítreos por lo que presentan una elevada reactividad.

Los materiales puzolánicos naturales son aquellos que no requieren ningún tratamiento salvo la molienda, y los artificiales son aquellos que proceden de la modificación química o estructural de materiales que originariamente no tienen propiedades puzolánicas o bien las poseen débilmente.

En esta tesis doctoral se han empleado dos materiales puzolánicos artificiales: microsílíce o humo de sílice y nanosílíce precipitada amorfa.

1. **Microsílíce o humo de sílice:** este compuesto se genera como subproducto durante la reducción de cuarzo con carbón en hornos de arco eléctrico para la obtención de silicio y ferrosilicio. Se compone esencialmente de sílice no cristalina con una elevada área superficial comparada con la que presenta el cemento Portland. En la **Fig. 1-4** se muestra una micrografía de la microsílíce.
2. **Nanosílíce:** se trata de una forma sintética, blanca y amorfa de dióxido de silicio. En la **Fig. 1-5** se muestra una micrografía de partículas de nanosílíce. Las características de este material vienen dadas por su distribución de tamaño de partícula, porosidad, superficie específica y pureza (Kyoung-Min, 2014).

Tanto la nano como la microsílíce contienen en su estructura de unidades de $[\text{SiO}_4]$, donde cada átomo de Si de cada tetraedro se comparte con otro Si de tetraedros colindantes. El orden tan solo se produce a corto alcance, es decir la red de tetraedros no se extiende en las tres direcciones del espacio.

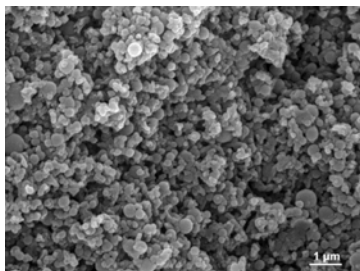


Fig. 1-4: Imagen SEM de la microsílíce

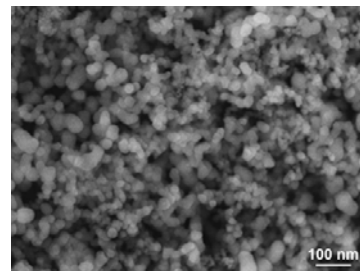
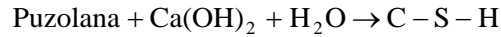


Fig. 1-5: Imagen SEM de las partículas de nanosílíce (Byung-Wan, 2007)

Un concepto muy importante cuando se habla de puzolanas, es la denominada actividad puzolánica, que engloba las reacciones entre los constituyentes activos de las puzolanas, el hidróxido de calcio y el agua, para originar geles C-S-H.



En estas reacciones se deben tener en cuenta dos factores: la cantidad máxima de hidróxido de calcio que puede reaccionar con la puzolana y la velocidad a la cual se desarrolla la reacción. La velocidad de la reacción depende de la superficie específica de la puzolana, de la relación agua/sólido y la temperatura. La cantidad de portlandita que puede reaccionar con la puzolana depende de la naturaleza de las fases activas de la misma, su contenido de sílice reactiva, el cociente CH/puzolana y la edad de curado.

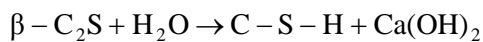
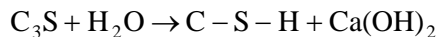
Las puzolanas no solo disminuyen el contenido de CH, sino que la sustituyen por gel C-S-H y otros productos hidratados; estos productos presentan una elevada eficiencia rellenando los huecos capilares, lo que da lugar a mejoras en la resistencia y la permeabilidad (Berke, 1989; Metha, 1993; Güneyisi, 2007).

Además, este tipo de materiales modifican la cinética de reacción de hidratación del cemento Portland, microestructura y porosidad de las pastas, estructura del gel C-S-H o resistencias a compresión, entre otras (Ozyildirim, 1994; Binici, 2008; Siddique, 2011).

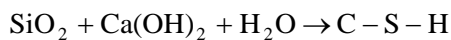
1.5 Gel C-S-H

Podemos establecer dos tipos de geles C-S-H, dependiendo de su procedencia:

- **C-S-H primarios:** procedentes de la hidratación de las fases del clinker, C_3S y C_2S



- **C-S-H secundarios:** procedentes de la reacción entre las puzolanas y la CH en presencia de agua. Nos centraremos en las puzolanas: nano y microsílíce



-Estructura del gel C-S-H

El gel C-S-H es un compuesto amorfo pero presenta cierto orden a corto alcance. Durante los últimos cincuenta años se han publicado multitud de modelos intentando dar respuesta a la nanoestructura del gel C-S-H, siendo dos de ellos los más relevantes:

1. **Modelos Tobermorita-Jenita (T/J):** estos modelos, desarrollados principalmente por Taylor (Taylor, 1986; Taylor 1993), se basan en capas de tobermorita de 1.4 nm entremezcladas con capas de jenita.
2. **Modelos Tobermorita-Disolución sólida de hidróxido de calcio (T/CH):** los principales exponentes de este tipo de modelos son Richardson y Groves (Richardson, 1993; Richardson, 2004). Dichos modelos implican estructuras similares a la

tobermorita interestratificadas con capas de hidróxido de calcio (Kurczyk, 1960; Kantro, 1962; Birchall; 1984)

En ambos modelos se considera el gel C-S-H como una estructura desordenada compuesta por capas de jenita o tobermorita, en la cual cada capa está constituida por cadenas de silicato del tipo *dreierketten*.

En la **Fig. 1-6** se muestra la estructura de la 1.4 nm tobermorita. Dicha estructura se constituye de cadenas infinitas de silicatos del tipo *dreierketten*; es decir, la disposición de los tetraedros de silicio en el espacio se repite a intervalos de tres tetraedros, de manera que dos de ellos (denominados pareados) quedan enlazados a la capa central de Ca-O por compartición de un oxígeno entre los átomos de Ca y Si y el tercero, denominado puente, sirve de unión a dos grupos de tetraedros pareados adyacentes.

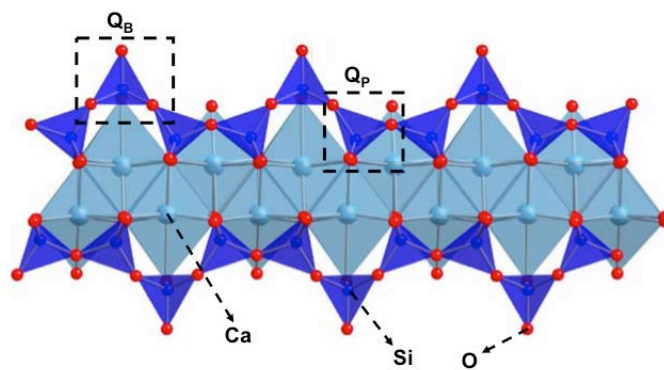


Fig. 1-6: Esquema de la estructura 1.4 nm tobermorita a lo largo del eje [210]. Q_P : tetraedro pareado y Q_B : tetraedro puente (Richardson, 2004)

Además, se ha observado que las capas que se constituyen por cadenas infinitas de silicatos del tipo *dreierketten* que se coordinan tetraédricamente no se unen entre sí de un modo directo, sino que existe un espacio interlamilar entre ellas, que se encuentra ocupado por cationes Ca^{2+} o moléculas de H_2O , tal y como muestra la **Fig. 1-7**, donde se recoge la representación esquemática de esta situación (Richardson, 2008).

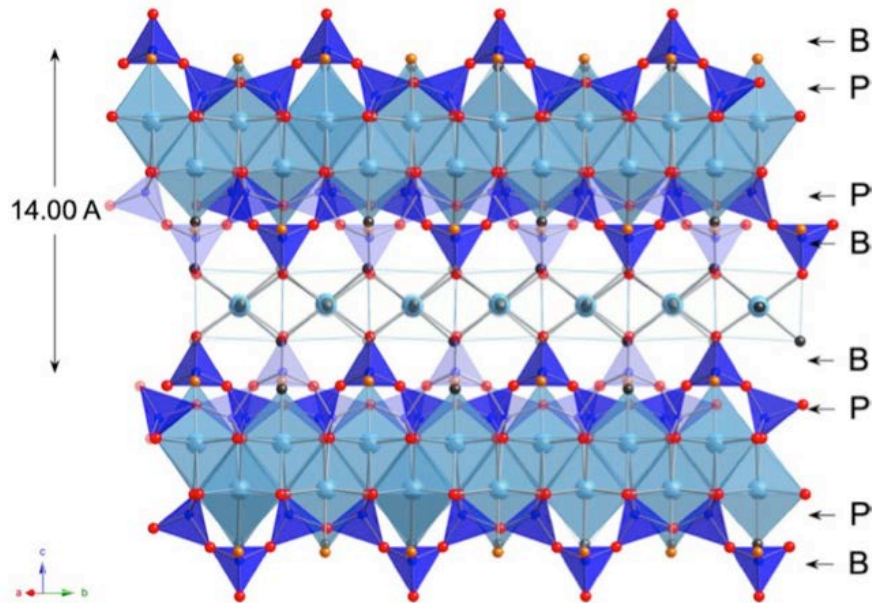


Fig. 1-7: Esquema de la unión de las capas presentes en la estructura 1.4 nm tobermorita a lo largo del eje [210]. (Richardson, 2008)
B: tetraedros puente P: tetraedros pareados

Para la jenita se plantea un modelo estructural similar, pero en este caso tan solo la mitad de los átomos de oxígeno de la capa central son compartidos con las cadenas de tetraedros $[\text{SiO}_4]$, la otra mitad se encuentran enlazados a los grupos hidróxido.

Además, en el modelo estructural de la jenita las cadenas de silicatos no son de longitud infinita en el seno de una pasta de cemento sino que son cadenas lineales del tipo $(3n-1)$ tetraedros (donde n es un número entero), dado que en este caso alguno de los tetraedros puente se puede omitir (Taylor, 1986; Rejmak, 2012). En la **Fig. 1-8** se muestra la representación esquemática de una capa de jenita (Richardson, 2004).

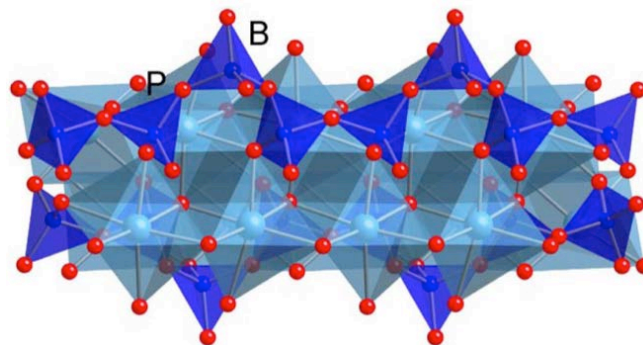


Fig. 1-8: Esquema de la estructura de jenita a lo largo del eje [210]. (Richardson, 2004)
B: tetraedros puente P: tetraedros pareados

En el modelo T/J (Taylor, 1986), a cada tetraedro situado en posición puente se le asocia un único átomo de hidrógeno, por lo tanto ante la ausencia de un tetraedro de silicio en esa posición solo uno de los extremos rotos de la cadena se enlaza a un átomo de hidrógeno. Esto indica que la carga total en el sistema permanece invariable y, por lo tanto, aunque un tetraedro

puente no esté presente en la estructura, no se requiere modificar la cantidad de cationes de Ca^{2+} en el espacio entre láminas.

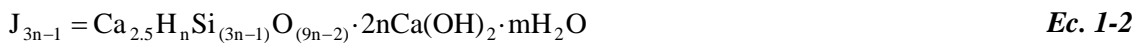
Atendiendo a esta hipótesis, Taylor propuso una estructura de gel C-S-H en la que se combina una mezcla de tobermorita y jenita, con una relación Ca/Si situada entre 1.7 y 1.8, de manera que, a edades tempranas de curado, las pastas de cemento únicamente se compondrían por dímeros de jenita y tobermorita. Cuando las pastas maduran, estas se constituyen por cadenas de silicatos de jenita y tobermorita más largas, como pentámeros u octámeros (Richardson, 2004).

El modelo T/CH (Richardson, 1992) también está basado en una estructura de capas, con un alto grado de desorden, formada por cadenas de tetraedros de silicatos ($3n-1$), pero en este caso se encuentran en el seno de una disolución sólida con la CH. La cantidad de aniones hidróxido que se unen a los átomos de Si es variable; así, la fórmula general para este modelo es la que se describe en la **Ec. 1-1**:

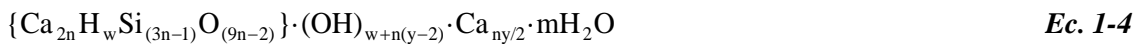


donde m se refiere a la cantidad de moléculas de agua enlazadas; z , a la cantidad de hidróxido de calcio en disolución sólida; X , a la cantidad de cationes Ca^{2+} necesarios para establecer la electroneutralidad de la cadena de silicatos y , por último, ($3n-1$) indica la longitud de la cadena de tetraedros de silicato. Así, dependiendo del valor de n tendremos dímeros ($n = 1$), pentámeros ($n = 2$), etc.

El modelo propuesto por Taylor puede considerarse como un caso particular de este modelo T/CH, más general, para el que $X = 2.5n$ y la cantidad de cationes Ca^{2+} se mantiene invariable con la ausencia de tetraedros puente. Además, en el modelo de Taylor no se considera la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en las cadenas del gel C-S-H y, sin embargo, esta situación es conocida en el cemento Portland (Faucon, 1999; Sun, 2006; Pardal, 2009; Pardal, 2012). Así, la **Ec. 1-1** puede describirse desde el punto de vista del modelo J/T, considerando $z = 0$ para la tobermorita y $z = 2n$ para estructuras tipo jenita. Las expresiones recogidas en **Ec. 1-2** y **Ec. 1-3** muestran la **Ec. 1-1** desde el punto de vista de la jenita y la tobermorita, respectivamente.



Si combinamos las ecuaciones **Ec. 1-1** y **Ec. 1-3** se obtiene una ecuación general para el modelo planteado por Richardson y Groves, que se recoge en la **Ec. 1-4**:



donde el grado de protonación de las cadenas viene dado por w/n y ($3n-1$) equivale a la longitud de cadena de silicatos, de manera que cuando $n = 1$ se tienen dímeros, cuando $n = 2$ pentámeros, etc. La cantidad de silanoles presentes viene dada en la ecuación por w y, por último, el contenido de cationes Ca^{2+} viene dado por y . Richardson recoge, en algunos de sus trabajos, los valores límite que pueden adoptar los parámetros anteriores para mantener la electroneutralidad y las capas de la estructura (Richardson, 1992; Richardson, 2004).

Como bien es sabido desde hace ya algunos años, parte de Si^{4+} puede ser sustituido por Al^{3+} , por ello Richardson y col. modificaron su modelo para tener en cuenta este aspecto (Richardson-2, 1993; Richardson, 2004). Dicho modelo incluye la posibilidad de que, además de con cationes Ca^{2+} , el balance del defecto de carga positiva que genera la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} pueda

producirse mediante la incorporación de cationes monovalentes tales como Na^+ en el espacio interlaminar.

La posición en la que se incorpora el Al^{3+} en sustitución de Si^{4+} , es decir si sustituye a un silicio de un tetraedro pareado o puente, ha sido objeto de debate durante algunos años. En 1999 Faucon y col. establecieron la posibilidad de que el catión Al^{3+} sustituyera al Si^{4+} en un tetraedro pareado (Faucon, 1999), pero finalmente la mayoría de los autores a través de estudios ^{29}Si -MAS-RMN establecieron que la posición en la que el Al^{3+} reemplaza al Si^{4+} es generalmente la de tetraedro puente (Richardson, 1999; Puertas, 2011; Pérez, 2014).

El modelo de Richardson y Groves fue representado por Andersen y col. en 2004, tras un pormenorizado estudio sobre la incorporación de aluminio a las cadenas de silicatos del gel C-S-H mediante RMN (Andersen, 2004). Dicha representación (**Fig. 1-9**) incluye la posible sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} , así como los distintos entornos estructurales que puede presentar el silicio en dicho gel.

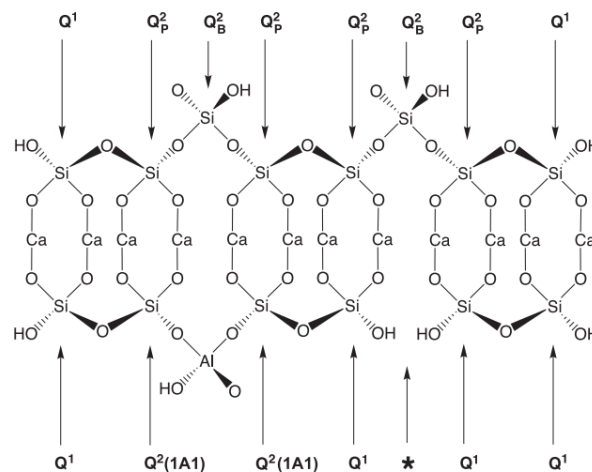


Fig. 1-9: Esquema del gel C-S-H descrito en el modelo de Richardson y Groves.

En la **Fig. 1-9** se observa en la parte superior una cadena octamérica de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ constituida por la unión de tres dímeros (unidades Q^1) a través de dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ actuando de puente (Q_B^2). Además, en esa misma cadena octamérica se observan cuatro tetraedros pareados (Q_P^2). En la cadena de la parte inferior se observa una situación distinta; en la parte izquierda se observa un pentámero donde un aluminio actúa de puente ($\text{Q}^2(1\text{Al})$) enlazando dos dímeros, y en la parte de derecha se muestra un defecto en la estructura por la ausencia de un tetraedro puente (*). Dicha situación implica la formación de dos grupos Q^1 .

-Formación de las cadenas de silicatos del gel C-S-H

Existen numerosos estudios de ^{29}Si -MAS-RMN (Rogder, 1987; Brought, 1994; Cong, 1996; Nonat, 1998) que han demostrado en cementos sin adiciones cuál es la secuencia de formación del gel C-S-H. Así, la hidratación de las fases anhidras a edades muy cortas conduce a la formación de un gel C-S-H constituido fundamentalmente por dímeros. A medida que transcurre el tiempo de hidratación del cemento Portland ordinario, el gel C-S-H además de constituirse por dímeros se constituye de cadenas de silicatos con un número mayor de eslabones, típicamente pentámeros. Estas cadenas de pentámeros se originan mediante reacciones de condensación polimérica (Manzano, 2009), en las que dos dímeros anexionan un monómero para originar un pentámero. En la **Fig. 1-10** se muestra la secuencia de las reacciones de condensación polimérica.

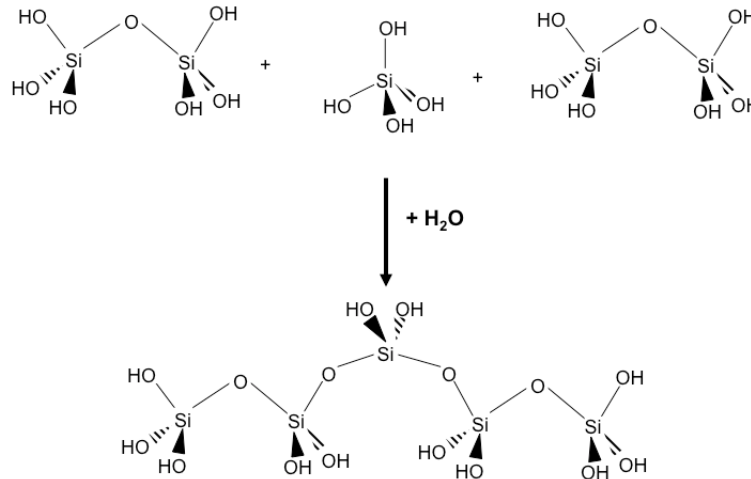


Fig. 1-10: Reacciones de condensación polimérica que conducen a la formación de los geles C-S-H

Las longitudes medias de las cadenas silicatos de gel C-S-H en un cemento sin adiciones dependerá, por lo tanto, de dos factores: el tiempo de hidratación de la pasta y la composición de la misma. Así, numerosos autores han determinado la longitud media de las cadenas de las pastas de un cemento ordinario sin ningún tipo de adición (Rodger, 1988; Andersen, 2003; Puertas, 2011; Pérez, 2014)

Los geles C-S-H secundarios, según apuntan algunos autores, presentan un orden estructural más complejo, debido a la aparición de señales del tipo Q^3 en dichos espectros y a relaciones Ca/Si más bajas (Al-Dulaijan, 1995; Blanco-Varela, 2006).

-Modelos de gel C-S-H en función de su porosidad

Además de los modelos descritos anteriormente para los geles C-S-H, postulados en función de las cadenas de silicato del tipo *dreierketten*, existen otros modelos descritos a partir de la redes de poros micro y nanométricos que se generan entre los granos de cemento anhidro y las fases hidratadas. Entre estos últimos, el más importante es probablemente el propuesto por Jennings-Tennis-Thomas (Jennings, 2000; Tennis, 2000; Thomas, 2006). En esta teoría se habla de dos tipos de geles C-S-H distintos, uno de baja densidad (“*Low density*” o “*LD C-S-H*”) y otro de alta densidad (“*High density*” o “*HD C-S-H*”). La distinción entre ambos geles se basa en los resultados de adsorción de nitrógeno; en este caso la densidad se asocia con el área de las superficies accesibles al gas. Así, una densidad elevada es indicativa de una porosidad menor y por lo tanto la accesibilidad del nitrógeno también lo es. Por el contrario, una densidad baja indica una mayor porosidad y accesibilidad del gas. A través del ensayo de adsorción de nitrógeno Tennis y Jennings estimaron la proporción relativa y la variación con el tiempo de hidratación de geles LD y HD (Tennis, 2000). En la **Fig. 1-11** se recoge el modelo estructural propuesto.



Fig. 1-11: Modelo estructural de gel C-S-H de Tennis y Jennings (Tennis, 2000)

Posteriormente Jennings expuso la teoría coloidal (Jennings, 2000). Este modelo también contempla dos tipos de geles LD y HD en función de sus empaquetamientos e indica que, por el proceso de formación del gel, cabe esperar que la densidad sea menor a edades tempranas y que aumente a medida que aumenta el tiempo de hidratación. En base a esto, se representa de forma simplificada la pasta de cemento mediante esferas (partículas pequeñas del tipo tobermorita y jenita) que floculan y se empaquetan de manera irregular formando glóbulos con un radio máximo de 2.5 nm. Estos glóbulos, a su vez, se empaquetan para formar los geles C-S-H de alta y baja densidad. Los espacios entre las unidades más pequeñas son análogos al espacio interlaminar de los modelos laminares; así, el espacio entre glóbulos se asimila a la porosidad intrínseca del gel C-S-H y el espacio entre las partículas LD y HD se corresponde con los poros capilares en otros modelos. Dependiendo del empaquetamiento de estos glóbulos, pueden darse dos situaciones distintas:

- **Disposición interglobular:** pasta de cemento con una porosidad baja y una elevada densidad (*Fig. 1-12 (a)*).
- **Disposición intraglobular:** pasta de cemento con una porosidad alta y una densidad baja (*Fig. 1-12 (b)*).

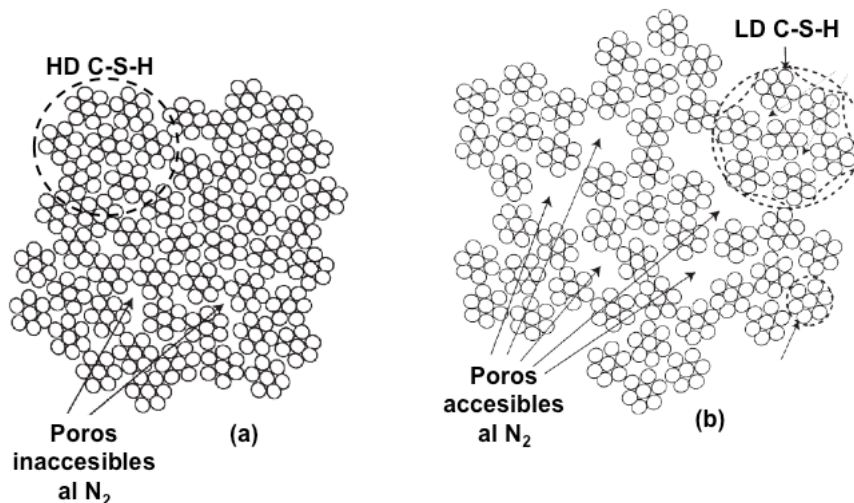


Fig. 1-12: Modelo estructural de Jennings: geles C-S-H de (a) alta y (b) baja densidad (Jennings, 2000; Thomas, 2006)

-Composición del gel C-S-H

La composición del principal producto de hidratación del cemento Portland depende principalmente de tres factores:

- **Tiempo de hidratación**
- **Adiciones dispuestas en el cemento**
- **Temperatura**

Quizá la característica más relevante de este tipo de geles es la relación Ca/Si, dado que todo parece indicar que esta relación está estrechamente relacionada con la longitud media de las cadenas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$; así, geles que presentan de media mayor número de eslabones en la cadena de silicatos parecen ser más pobres en Ca (Richardson, 1999; Sáez del Bosque, 2014; Sevelsted, 2015; Haas, 2015).

Richardson determinó para un cemento Portland ordinario, a temperatura ambiente, que la relación Ca/Si para una pasta con una relación a/c de 0.4 varía entre 1.7-1.8 (Richardson, 2000). Además, establece que dicha relación apenas varía con el aumento del grado de hidratación de la misma. La relación Ca/Si puede ser calculada mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), con detectores acoplados a microscopios electrónicos de transmisión (TEM/EDS) y de barrido (SEM/EDS), siendo TEM/EDS la que mayor resolución aporta de ambas debido a que el tamaño de partícula es sumamente importante en el resultado que se obtiene.

Por el contrario, sí se han observado en estudios de resonancia magnética nuclear modificaciones en lo que se refiere a la nanoestructura de los geles C-S-H a medida que aumenta la edad de curado. Así, se ha establecido que los geles C-S-H de pastas jóvenes se constituyen principalmente por dímeros y que, a medida que aumenta el tiempo de hidratación, dichos dímeros originan unidades más largas, como por ejemplo pentámeros, al enlazarse entre sí a través de monómeros.

Por otro lado, dependiendo del orden estructural, y basándose en los modelos explicados anteriormente, se establecen relaciones Ca/Si distintas en función de si se trata de especies jenita o tobermorita. Así, en 1986 Taylor encontró valores del cociente Ca/Si de 1.5 para cadenas de jenita de longitud infinita, y de 2.25 para dímeros de jenita (Taylor, 1986). Para una estructura 1.4 nm tobermorita los valores que estableció Taylor para cadenas infinitas y dímeros fueron 0.83 y 1.25, respectivamente. En ese mismo trabajo se recoge la relación Ca/Si en función de la longitud media de la cadena, tal y como muestra la *Fig. 1-13*.

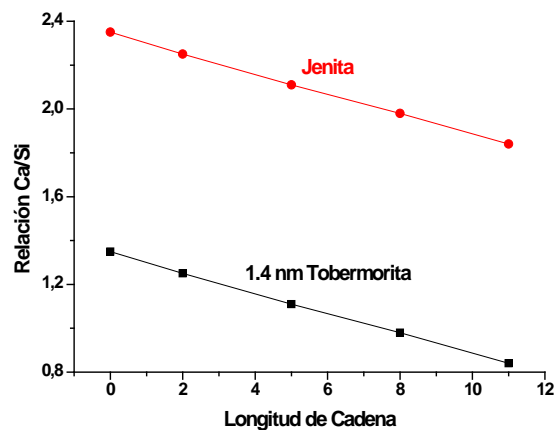


Fig. 1-13: Relación Ca/Si frente a la longitud de cadena media para las estructuras de jenita y 1.4 nm tobermorita

Además, Taylor plantea que la pasta de cemento inicial sea una mezcla de dímeros de jenita y tobermorita con relaciones Ca/Si de 2.25 y 1.25, respectivamente. Después valora que, como las pastas de edades de curado maduras presentan una relación Ca/Si en torno a 1.7-1.8, lo que sucede es que con la edad de curado se produce un crecimiento de los dímeros de jenita de la estructura inicial que mezclaba tobermorita y jenita.

La relación Ca/Si disminuye con el aumento de la longitud de cadena (Machphee, 1988; Grutzeck, 1989; Okada, 1994; Klur, 1998; Lequex, 1999; Matsuyama, 2000; Chen, 2004); debido a la ausencia de tetraedros puente que no se unen a la capa central de Ca-O. Esta situación conduce a un aumento de la relación Ca/Si a medida que aumenta el número de tetraedros puente ausentes, y con ello desciende el valor de la longitud media de la cadena. Mediante ^{29}Si -MAS-RMN se ha establecido esta relación composición-estructura; así, en la **Fig. 1-14** se muestran dos espectros de ^{29}Si -MAS-RMN representativos; en uno existe una mayor proporción de unidades $[\text{SiO}_4]$ en el medio de la cadena (Q^2) y en el otro hay mayor proporción de unidades Q^1 , es decir tetraedros $[\text{SiO}_4]$ de final de cadena o dímeros.

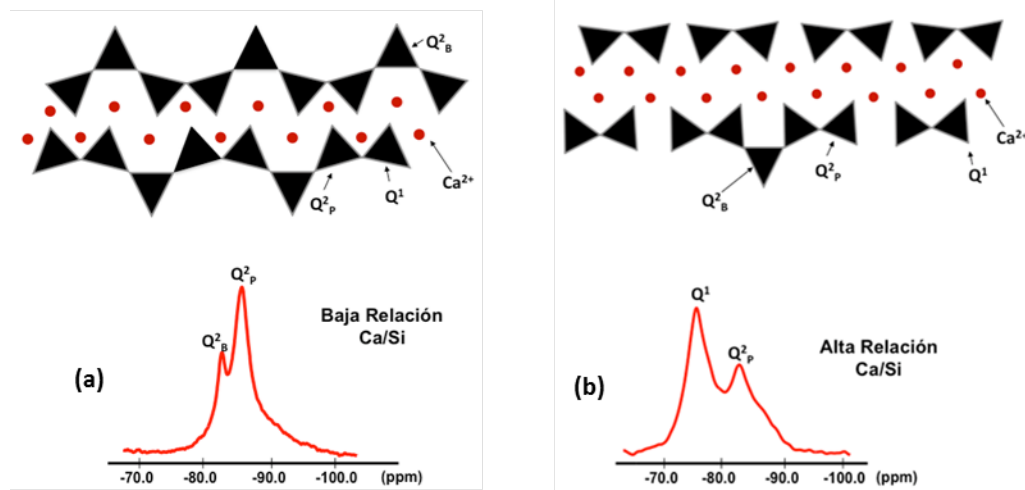


Fig. 1-14: Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN y su estructura de gel C-S-H correspondientes a (a) relación Ca/Si baja y (b) relación Ca/Si alta

-Morfología del gel C-S-H

Mediante SEM, estudios previos han determinado cuatro tipos de morfología para el gel C-S-H:

- **Tipo I: Acicular:** este tipo de morfología se ha encontrado sobre todo en geles C-S-H que se han preparado con C_3S (Fonseca, 2010).
- **Tipo II: Estructura reticulada:** en edades de curado bajas se suele observar este tipo de morfología en el gel C-S-H.
- **Tipo III:** se presenta en pastas de cemento muy maduras y sin morfología definida disponiéndose entre compuestos hidratados de los granos colindantes.
- **Tipo IV:** está también presente en pastas muy maduras, en las que apenas hay espacio libre, y aparece con forma globular (Diamond, 1976; Taylor, 1993; Chiang, 2013). En la **Fig. 1-15** se observa este tipo de microestructura de gel C-S-H.

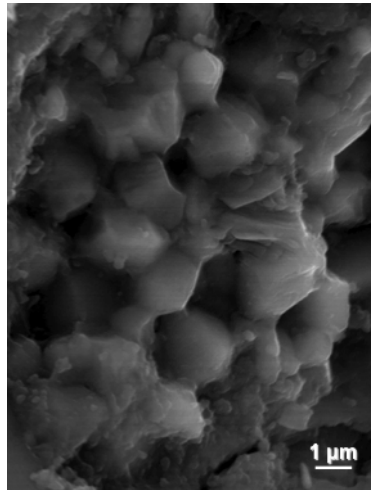


Fig. 1-15: Gel C-S-H con morfología Tipo IV

Generalmente se habla de dos tipos de microestructura para el gel C-S-H, ya sea en pastas sin adiciones puzolánicas o en pasta con dichas adiciones (Diamond, 1976):

1. **Inner Product:** este tipo de gel se desarrolla en los espacios que ocupan los granos de silicatos cálcicos anhidros y presenta una morfología compacta y homogénea consistente en un aglomerado de partículas globulares. Se disponen en esta zona los geles C-S-H con morfología **Tipo III** y **Tipo IV**.
2. **Outer Product:** este tipo de gel se desarrolla en el espacio intergranular, presenta una morfología de aspecto fibroso y está constituida de un elevado número de partículas finas que se alinean en sentido longitudinal. Se disponen en esta zona los geles C-S-H con morfología **Tipo I** y **Tipo II**.

-Estructura, composición y morfología del gel C-S-H con adiciones de micro y nanosílice

En las dos últimas décadas, se han preparado y estudiado materiales base cemento con adiciones de nano y microsílice, obteniéndose grandes mejoras respecto al cemento Portland ordinario. Dichas mejoras han podido relacionarse con aspectos composicionales y estructurales de los geles C-S-H, para cuyo estudio resultan de gran interés las técnicas ^{29}Si -MAS-RMN y SEM.

El empleo de ^{29}Si -MAS-RMN en estado sólido permite analizar las modificaciones que introducen este tipo de adiciones en los geles C-S-H. Ejemplos representativos de trabajos al respecto son los que se indican a continuación:

Al-Dulaijan y col. estudiaron la estructura de geles C-S-H en pastas de cemento Portland ordinario con adiciones de microsílice y observaron un incremento del grado de hidratación con el aumento de la edad de curado y el porcentaje de adición dispuesto en la pasta. A través de su investigación es posible calcular la relación Q^2/Q^1 , que aumenta con el tiempo de hidratación y con el porcentaje de adición, lo que se puede traducir en un aumento de la longitud media de la cadena dado que aumenta el número de unidades de silicato dispuestas como eslabones intermedios (Al-Dulaijan, 1995). Johansson y col. encontraron resultados experimentales que apuntaban en esa misma dirección (Johansson, 1999).

Sun y col. estudiaron la hidratación de alita y belita en presencia de microsílice y observaron un aumento de los entrecruzamientos en el plano de las cadenas de silicato de gel C-S-H respecto de la alita y belita sin adiciones; además, observaron un incremento de la unidades de tetraedros

de silicato puente para las muestras con adiciones de microsílíce, lo que se traduce en aumentos de la longitud media de las cadenas de silicato (Sun, 1999).

Los efectos positivos que genera la adición de microsílíce sobre cemento Portland ordinario pueden verse subrayados en muestras con adiciones de nanosílíce que, además, parecen influir significativamente en la relación Al/Si del gel C-S-H y las propiedades durables del cemento Portland ordinario. En este sentido, a pesar de los inconvenientes que presenta la nanosílíce en trabajabilidad y en coste, es de gran interés el estudio de nuevas fases que incorporen de forma optimizada esta adición, ya que se influye significativamente en la mejora del comportamiento de los materiales.

Como muestra de este comportamiento, Gaitero y col. estudiaron pastas de cemento con adiciones de nanosílíce y constataron, mediante ^{29}Si -MAS-RMN, que éstas conducían a mayores grados de hidratación y mayores longitudes de cadena de silicatos del gel C-S-H que la pasta de cemento Portland ordinario que emplearon como referencia (Gaitero, 2008). Dos años después, Mondal y col. también constataron este hecho al comparar muestras con adiciones de micro y nanosílíce. Además observaron que las muestras con nanosílíce mejoraban sustancialmente las propiedades durables del cemento Portland ordinario (Mondal, 2010)

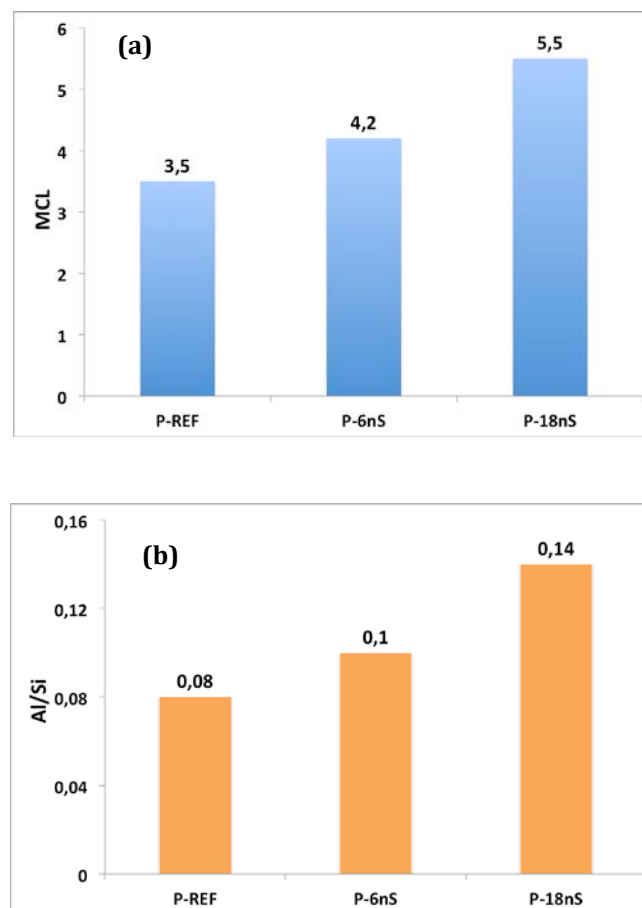


Fig. 1-16: (a) Valores de MCL y (b) relación Al/Si (Pérez, 2014)

P-REF: pasta de cemento de referencia; P-6nS y P-18nS: pasta de cemento con 6% y 18% de nano sílice, respectivamente.

Muy recientemente se han estudiado mediante ^{29}Si -MAS-RMN tres muestras de cemento Portland ordinario (Pérez, 2014). Una de ellas sin adiciones de ningún tipo para usarla como referencia, y dos con adiciones de nanosílice en porcentajes en masa del 6% y 18%. Estos investigadores observaron que en las pastas de cemento con adiciones de nanosílice aumentaba el contenido de gel C-S-H, el grado de hidratación y la longitud media de las cadenas de silicatos, respecto de la pasta empleada como referencia. Dichos aumentos se incrementaban más a medida que se incrementaba el porcentaje de adición de nanosílice (**Fig 1-16 (a)**). También observaron que la nanosílice inducía la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en las cadenas de gel C-S-H, dado que observaron que aumentaba la relación Al/Si en estos compuestos a medida que aumentaba el porcentaje de adición de nanosílice en la pasta de cemento (**Fig 1-16(b)**).

Por otra parte, los cambios que provoca la adición de nano y microsílice en la morfología y microestructura del gel C-S-H han sido objeto de estudio en los últimos años por parte de numerosos investigadores a partir de SEM (Gleize, 2003; Li, 2004; Singh, 2011; Shebl, 2011; Arefi, 2011; Zyganitidis, 2011; Nazari, 2011; Jalal, 2012; Pourjavadi, 2012; Kong, 2012). Así, se observó como la adición de nano y microsílice provoca un aumento de la densidad y compacidad de los geles C-S-H, además de modificar su morfología. También se observaron descensos en la cantidad, tamaño y cristalinidad de la portlandita, y un refinamiento de la estructura porosa.

-Resistencias a compresión de materiales base cemento con adición de micro y nanosílice

Como se decía en el epígrafe 1.4, la adición de puzolanas al cemento Portland conduce a una mejora de la resistencia a compresión de los materiales base cemento. En relación con la distinta granulometría de las adiciones de sílice, se pueden encontrar en la bibliografía numerosas investigaciones que se centran en el estudio de las propiedades mecánicas de este tipo de materiales con adiciones de micro y nanosílice (Appa, 2003; Jen-Ywan, 2006; Byung-Wan, 2007; Qing, 2007; Naji, 2010; Nazari, 2011; Hou, 2013; Kontoleontos, 2012; Najigivi, 2013; Hareuhansong, 2014; Amin, 2015).

Cuando la adición empleada es microsílice son necesarios porcentajes cercanos al 10% para que se produzcan mejoras notables en el comportamiento mecánico de los materiales respecto a las referencias empleadas, del orden de un 30% de aumento en los valores de resistencia a compresión. Sin embargo, la incorporación de nanosílice permite incrementar los valores de dicho parámetro hasta el 60 % siendo suficientes porcentajes de adición menores (**Fig. 1-17**).

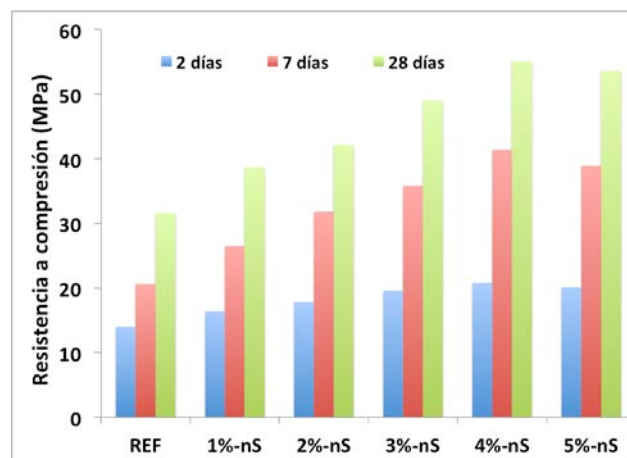
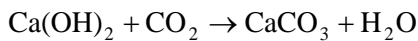


Fig. 1-17: Evolución de la resistencia a compresión con adiciones de nano sílice del 1%, 2%, 3%, 4% y 5% a 2, 7 y 28 días de curado.
(Nazari, 2011)

1.6 Hidróxido de calcio o Portlandita (CH)

Otro de los productos importantes que surgen de la hidratación de las fases anhidras del cemento Portland, además de la alita y la belita, es la portlandita (químicamente, hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Este hidróxido es el segundo producto de hidratación más abundante del cemento Portland y ocupa aproximadamente entre un 20-25% de la fracción volumétrica de los productos de hidratación (Bhatty, 1986). La portlandita, además, juega un papel muy importante en la durabilidad de los materiales base cemento tanto por vía directa como por vía indirecta. En la vía directa se encuentra el proceso de carbonatación que sufren los cristales de CH al reaccionar con el CO_2 atmosférico (Gu, 2006; Regnault, 2009), siguiendo la reacción recogida en la *Ec. 1-5*.



Ec. 1-5

Este tipo de carbonatación a priori es positiva desde el punto de vista de la durabilidad y resistencia, dado que origina cristales de calcita (CaCO_3) que actúan de capa protectora. Sin embargo, el problema de la vía directa reside en que en el proceso de carbonatación disminuye el pH del medio hasta valores en torno a 9, y con ese pH el acero queda despasivado y, por lo tanto, susceptible de ser corroído.

La vía indirecta se refiere a que el hidróxido de calcio es uno de los responsables del mantenimiento del pH básico, en torno a 12.5-13, de la matriz del cemento Portland. Por un lado, esta elevada basicidad proporciona estabilidad y resistencia mecánica a la pasta del cemento Portland y, por lo tanto, al resto de componentes granulares que la constituyen. Por otro lado, protege al acero de las armaduras del hormigón, evitando su corrosión.

La portlandita influye en gran medida en propiedades del material como la elasticidad, la retracción, la fisuración o la fluencia. A diferencia del gel C-S-H, la portlandita presenta una estequiometría y un sistema cristalino bien definidos aunque no toda la portlandita del cemento Portland sea cristalina. Así, en algunos casos han podido identificarse $\text{Ca}(\text{OH})_2$ amorfo (Ramachandran, 1979) y poroso (Mills, 1981; Feldman, 1982). No obstante, prácticamente todo el CH se encuentra en el cemento Portland en su forma cristalina hexagonal. En la *Fig. 1-18* se muestra este tipo de cristales en el interior de un poro de la matriz de un cemento Portland ordinario.

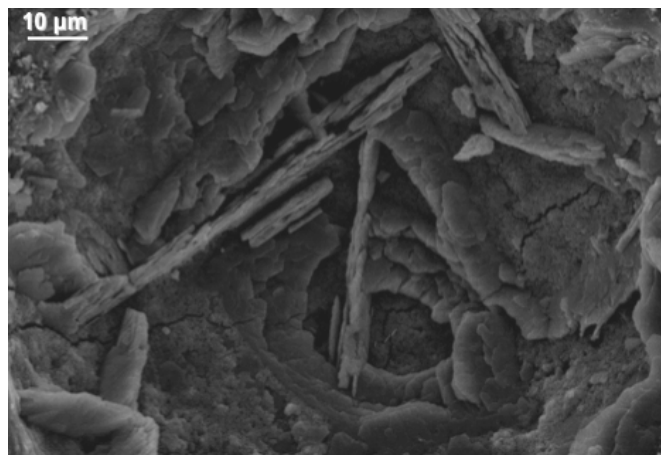


Fig. 1-18: Agrupación de cristales hexagonales de CH en el interior de un poro de un cemento Portland

Mediante SEM se ha podido obtener valiosa información sobre las características del CH; así, se ha podido determinar que el tamaño de los cristales depende en gran medida de la relación agua/cemento (*a/c*). En pastas de cemento donde dicha relación es elevada, los cristales pueden alcanzar grandes tamaños llegando a superar incluso los 100 μm , siendo los cristales de mayor tamaño los que aparecen en el seno de grandes poros que una vez estuvieron rellenos de disolución de poro (Lea, 1970). También empleando SEM se ha identificado portlandita con una cristalinidad muy baja y de morfología dendrítica (Williamson, 1972). Además, existen otros factores que influyen de modo decisivo en el tamaño de los cristales de CH, tales como el tiempo de hidratación y la temperatura (Beaudoin, 1983).

La forma en la que se encuentre el CH en el seno de la pasta de cemento puede afectar decisivamente a sus propiedades físicas y mecánicas. Por ejemplo, la agrupación de cristales de elevado tamaño de CH debilita la matriz de la pasta de cemento debido a que presentan un plano de fractura entre láminas bien definido (Williamson, 1972; Ramachandran, 1979). Si el tamaño de los cristales de CH es pequeño, también se reduce el plano de ruptura mejorando el material sus prestaciones ante esfuerzos mecánicos. De hecho, Groves y col. indicaban que cuando los cristales de CH son pequeños y se encuentran subsumidos en el seno del gel C-S-H podrían llegar a suponer un refuerzo del mismo (Groves, 1981).

Para determinar el contenido de CH en pastas de cemento se han empleado técnicas como la difracción de rayos X (DRX) (Cuberos, 2009; Sáez del bosque, 2012) o el análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG/ATD) (Pane, 2005; Esteves, 2011). En los últimos años se han empleado métodos basados en microsondas acopladas a un microscopio electrónico de barrido para tal efecto. Henocq y col. determinaron el contenido de CH atendiendo a las intensidades de Ca y Si que proporciona la microsonda a lo largo del espesor de muestras de C_3S (Henocq, 2012).

1.7 Etringita (AFt)

La etringita es un producto procedente de la hidratación de las fases anhidras C_3A y C_4AF , que se origina cuando la pasta de cemento se encuentra en estado plástico, es decir durante los primeros estadios de la hidratación. La etringita es una fase importante dado que a edades muy cortas contribuye, junto al gel C-S-H, a la resistencia mecánica de la pasta de cemento. Su influencia en esta propiedad no se debe fundamentalmente a la densidad de sus productos hidratados (menos densa que la de los productos hidratados del gel C-S-H) sino al entrecruzamiento de sus cristales (Delgado, 2013). En la **Fig. 1-19** se muestra la morfología de los cristales de AFt.

La etringita cristaliza con forma de acícula, en el grupo espacial $P31c$, siendo la fórmula general de su forma más estable: $[\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

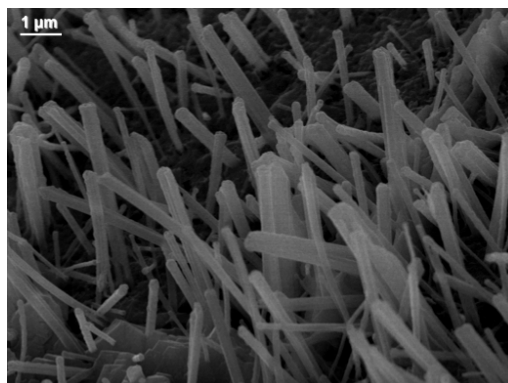


Fig. 1-19: Cristales aciculares de AFt

1.8 Porosidad de los materiales base cemento

Los materiales base cemento son medios porosos, lo que significa que se componen de una fase sólida y espacios vacíos. En este tipo de materiales es altamente importante caracterizar la estructura porosa. Existen tres clasificaciones de los tipos de poro en función de su tamaño para tal efecto: la realizada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Everett, 1971), la de Mehta (Mehta, 2001) y la de Mindess (Mindess, 2002). En 2006 Aligizaki relacionó dichas clasificaciones entre sí. Un resumen de dicha comparativa se muestra en la *Tabla 1-1*.

Tabla 1-1: Clasificaciones de la porosidad en función del tamaño (Aligizaki, 2006)

IUPAC		Mehta, 1986		S. Mindess, 2002		
Nombre	Tamaño	Nombre	Tamaño	Nombre	Tamaño	Efecto
Microporos	< 2 nm	Espacio interparticular entre las láminas de CSH	1-3 nm	Microporos “intercara”	< 0.5 nm	Retracción y fluencia
				Microporos	0.5 nm-2.5 nm	Retracción y fluencia
Mesoporos	2-50 nm	Poros capilares (a/c baja)	10-50 nm	Capilares pequeños (gel)	2.5 nm-10 nm	Retracción
				Capilares medianos	10 nm-50 nm	Resistencia, permeabilidad y contracción
Macroporos	> 50 nm	Poros capilares (a/c alta)	3-5 μ m	Capilares grandes	50 nm-10 μ m	Resistencia y permeabilidad
		Aire atrapado	50 μ m-10 mm	Aire atrapado	0.1 mm-1 mm	Resistencia

Los poros que más afectan a la resistencia de los materiales base cemento son los que la clasificación IUPAC designa como mesoporos y los macroporos.

Por otro lado, cuando se estudian las propiedades durables de este tipo de materiales es importante la morfología de la estructura porosa. Así, aquellos poros que se encuentran interconectados y abiertos facilitan en mayor medida el transporte de iones agresivos hacia la matriz de los materiales base cemento.

También en el año 2006 Kalliopi y col. realizaron una clasificación atendiendo al proceso de formación y localización de los poros. En esta clasificación se diferencian cinco escenarios distintos (Kalliopi, 2006):

1. Poros que se originan en la matriz de la pasta de cemento: dentro de este tipo de porosidad se encuentran los poros de gel, los poros capilares, los granos Hadley y los huecos de aire.
2. Poros propios de los áridos.
3. Poros originados en la zona de transición del árido y la pasta.
4. Poros que origina el agua ocluida bajo los áridos por una mala compactación.
5. Poros originados por las variaciones de temperatura y humedad en el seno de la pasta, como consecuencia de la inestabilidad estructural.

En esta tesis doctoral se hará especial hincapié en los poros que se originan en la matriz de la pasta una vez que esta se ha endurecido, por ello se realiza a continuación un análisis de este tipo de porosidad:

- Poros de gel

Este tipo de poros se originan entre las láminas del gel C-S-H aumentando el volumen con el tiempo de hidratación. Son de carácter intrínseco y constituyen un 28% del volumen total del gel C-S-H, con un tamaño que oscila -según el criterio de clasificación de Mindess- entre 0.5 nm y 2.5 nm. Al tener un tamaño pequeño, no ejercen apenas influencia sobre la resistencia mecánica ni sobre los aspectos durables del material, dado que no tienen capacidad para transportar agentes agresivos. Por el contrario, poseen efectos adversos sobre la estabilidad dimensional ya que su variación puede causar fenómenos de retracción y fluencia (Metha, 1986).

- Poros capilares

Se originan durante el proceso de hidratación debido a que los huecos que inicialmente ocupaban las moléculas de agua no se rellenan con los productos de hidratación formados ni con las partículas de cemento anhidro restantes. El volumen y tamaño de este tipo de poros depende del grado de hidratación de la pasta, de la cantidad de cemento anhidro hidratado y la relación a/c empleada. Estos poros, debido a que se van modificando según se hidrata el cemento anhidro, presentan formas irregulares y su tamaño oscila entre 2.5 nm y 50 nm.

Este tipo de porosidad tiene una influencia decisiva en la durabilidad del material, en especial cuando los poros se encuentran interconectados y están abiertos hacia el exterior, ya que una red de poros capilares favorece el transporte de iones agresivos externos al material. Esa situación conduce a un aumento de la permeabilidad (Bagel, 1997).

- Granos de Hadley

Hadley describió este tipo de porosidad (Hadley, 1972), que también se refiere a un tipo de porosidad intrínseca de la pasta de cemento. Una vez que se originan productos hidratados alrededor de las partículas de cemento anhidro, el gel C-S-H crece hacia el exterior ocupando el espacio que dejan libre los poros capilares. Esta situación provoca que en el interior del grano de cemento quede un espacio vacío denominado "*hollow shell*" o *grano de Hadley*.

Los poros de este tipo suelen conservar la forma de la partícula de cemento de la que proceden y su tamaño varía entre 1 y 15 μm . Kalliopi y col. describieron, en pastas de cemento maduras, que los granos Hadley están conectados con los poros capilares a través de poros de menor tamaño. Estos "granos" presentan una forma de cuello de botella, lo que complica su detección mediante el uso de técnicas como la porosimetría por intrusión de mercurio (PIM). El porcentaje de este tipo de porosidad varía entre un 10% y un 20% del volumen total de poros (Kalliopi, 2006).

- Macroporos o porosidad generada por el aire ocluido

Este tipo de poros nacen del aire ocluido en el seno de la pasta de cemento durante el proceso de amasado y presentan una geometría pseudoesférica con diámetros superiores a los 50 nm. No suelen encontrarse conectados entre sí constituyendo una red, por lo que no comprometen la durabilidad del material, aunque sí afectan negativamente a la resistencia mecánica del mismo. Se producen especialmente cuando se emplea una relación a/c baja y la trabajabilidad de la pasta se complica. Una adecuada compactación del material base cemento es fundamental para reducir el aire ocluido durante el amasado y moldeado. En la **Fig. 1-20** se muestra un macroporo generado por el aire ocluido en el interior de la pasta de cemento.

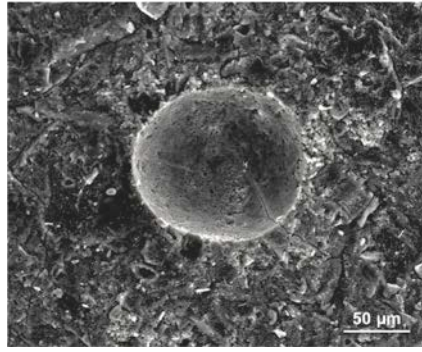


Fig. 1-20: Macroporo generado por el aire ocluido en la pasta de cemento

1.9 Fase acuosa de los materiales base cemento

Al igual que la porosidad, el agua presente en la pasta de cemento puede clasificarse en diferentes tipos, dependiendo de su situación y de si se encuentra enlazada a algún compuesto químico. Así, Sereda estableció una clasificación para el agua contenida en la pasta de cemento (Sereda, 1980):

- *Agua enlazada químicamente*

Este tipo de agua no se pierde por secado y su desaparición implica la descomposición de los productos hidratados, ya que forma parte de la estructura de estos productos y reacciona químicamente con las partículas de cemento. También se denomina agua no evaporable, interlaminar o de constitución.

- *Agua situada en los poros capilares*

No se considera agua estructural, por lo que su pérdida no supone cambios importantes en las dimensiones de la pasta. Este tipo de agua puede situarse en poros capilares de diámetro superior a 50 nm o bien en poros capilares pequeños con un diámetro situado entre los 5 y los 50 nm. Si se sitúa en poros capilares grandes no está sujeta a tensiones capilares, pero si se sitúa en poros capilares pequeños sí, lo que limita su “libertad”.

- *Agua situada en los poros de gel*

Este tipo de agua se sitúa entre las láminas del gel C-S-H, enlazándose a ellas mediante enlaces de hidrógeno. Al estar ligada a la estructura, una pérdida total de este tipo de agua implica la retracción de la misma. Su eliminación se produce cuando se somete el gel C-S-H a temperaturas superiores a los 100° C.

1.10 Durabilidad de los materiales base cemento

La durabilidad de los materiales base cemento se define como la capacidad para resistir la acción de la meteorización, los ataques químicos, la abrasión o cualquier otro proceso de deterioro (ACI 201, 1997).

A grandes rasgos, se puede clasificar el origen del deterioro de la durabilidad de los materiales base cemento como químico o físico.

- *Deterioro físico de la capacidad durable de los materiales base cemento*

Existen principalmente dos causas físicas que producen la pérdida parcial o total de las capacidades durables de los materiales base cemento:

1. Abrasión: el desgaste por fricción y rozamiento erosiona la superficie de los materiales base cemento, pudiendo afectar estas cuestiones a su funcionalidad y adecuado servicio (Kumar, 2014; Moen, 2015).

2. Fisuración: el fenómeno de fisuración se debe principalmente a tres causas: cambios de volumen, cargas estructurales y exposición a temperaturas externas.

Los cambios de volumen, es decir la contracción y dilatación de los materiales base cemento, pueden ser ocasionados por la exposición de éstos a gradientes de temperatura o cambios drásticos en la humedad relativa en su entorno. Adicionalmente, pueden producirse modificaciones en el volumen por cristalización de las sales que se encuentran disueltas en el agua de la red de poros del material.

En lo que se refiere a las cargas estructurales, aquellas que no fueron previstas en los cálculos iniciales de la estructura pueden comprometer la durabilidad de las mismas; por ejemplo, un impacto en la estructura imprevisto, un seísmo, etc.

Otra causa de pérdida de durabilidad de los materiales base cemento y fisuración por causas de origen físico, es la exposición de los mismos a temperaturas extremas. Dos claros casos son la exposición a *ciclos de hielo-deshielo* y la *exposición al fuego*.

- *Fisuración por ciclos hielo-deshielo*

La presión hidrostática que ejerce el agua en el interior de los poros al solidificarse puede dar lugar a la fisuración de los materiales. Esta situación se debe a que los cambios de estado del agua originan una fluctuación en su volumen del 9%. Es por ello que la situación se agrava cuando hay cambios cíclicos de solidificación-fusión, que en España son muy habituales durante la época invernal. El fenómeno empeora aún más con la presencia de sales fundentes. La presión que se ejerce sobre los poros depende de factores como la velocidad a la que se forma el hielo, la permeabilidad del material, la distancia entre los poros de aire y la concentración de sales. Los efectos de estos ciclos de hielo-deshielo sobre los materiales base cemento han sido estudiados ampliamente y así queda recogido por numerosos autores (Al-Assadi, 2009; Romero, 2011; Hamze, 2014; Jiang, 2015).

- *Fisuración por exposición al fuego*

Esta fisuración depende principalmente de dos factores: grado de hidratación de la pasta y la humedad de la misma. Así, una exposición prolongada a temperaturas elevadas (superiores a 1000°C) puede provocar el colapso del material debido a que a estas temperaturas los geles C-S-H se descomponen por completo. Sin embargo la baja conductividad térmica del hormigón hace que normalmente esto no ocurra y no suele verse afectado más allá de 50 mm superficiales. Si el hormigón no ha alcanzado temperaturas superiores a 500° C, se puede recuperar hasta el 90% de la resistencia a compresión mediante un proceso de rehidratación. El módulo de elasticidad queda afectado de forma irreversible.

- *Deterioro por ataque químico de la capacidad durable de los materiales base cemento*

La durabilidad se ve comprometida en los materiales por esta vía debido principalmente al ataque de los agentes agresivos que viajan disueltos en el agua. Estos agentes se desplazan a

través de los materiales base cemento por diversos mecanismos de transporte tales como difusión, capilaridad, permeabilidad o migración.

-La difusión, según queda descrita por la ley de Fick, se produce porque se genera un gradiente de concentraciones. Esta diferencia entre las concentraciones de iones del material en servicio y el entorno en el que se sitúa puede provocar que agentes químicos agresivos para ese material se introduzcan en su interior, utilizando este mecanismo de transporte (Fick, 1995).

-La capilaridad es una propiedad de los líquidos que se pone de manifiesto cuando la fuerza intermolecular o cohesión intermolecular le confiere la capacidad de subir por un tubo capilar. Este fenómeno tiene lugar debido a la tensión superficial del líquido. El ascenso por el capilar se produce siempre y cuando la cohesión intermolecular sea menor que la adhesión del líquido a las paredes del tubo.

-La permeabilidad (Darcy, 1856) es la propiedad que rige la velocidad de flujo de un fluido en el interior de un sólido poroso, como son los materiales base cemento, debido a una fuerza impulsora generada por una diferencia de presión hidráulica.

-La migración de iones se produce cuando se genera una diferencia de potencial electrostático en un medio acuoso.

Las principales reacciones químicas que causan la pérdida de las capacidades durables de los materiales base cemento son las siguientes:

- **Intercambio entre agente agresivo y pasta de cemento:** algunas sales disueltas en un medio acuoso, como NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ ó Na₂CO₃, pueden provocar daños en los materiales base cemento. Dichos daños se manifiestan en forma de escamas sobre la superficie expuesta. Para paliar el daño por disoluciones salinas se suelen emplear relaciones a/c bajas con el objetivo de reducir la porosidad.

Los hormigones expuestos a ambientes marinos o al agua del mar, donde las concentraciones de aniones SO₄²⁻ y Cl⁻ son muy elevadas, están sometidos a un gran riesgo por este ataque químico, ya que el contacto de las armaduras del hormigón con elevadas concentraciones de estos aniones puede comprometer seriamente la durabilidad del mismo. La exposición a altas concentraciones de Cl⁻ provoca la corrosión por picadura de las armaduras. Por otro lado, la exposición a altas concentraciones de SO₄²⁻ en cementos con elevados porcentajes de C₃A puede conducir a procesos de aluminosis.

Además de las disoluciones salinas, las disoluciones ácidas inorgánicas y/u orgánicas también causan daños en los materiales base cemento; así ácidos tales como el sulfúrico, oxálico o fosfórico pueden reaccionar con el hidróxido de calcio produciendo sales que, al solubilizarse en el agua, producen lixiviados.

Una mención especial ha de hacerse del proceso de carbonatación. El dióxido de carbono, al disolverse en el agua de lluvia, penetra en los materiales base cemento a través de su red de poros interconectados y reacciona con la portlandita produciendo carbonato cálcico. La consecuencia más importante de la carbonatación es una reducción importante del pH de la pasta, que provoca la despasivación y corrosión del acero de los hormigones con armadura. En definitiva, este proceso causa una disminución de la durabilidad.

- **Reacciones de lixiviación e hidrólisis de los componentes de la pasta de cemento:** el hidróxido de calcio o portlandita, al disolverse en agua, produce un aumento de la porosidad, una bajada en la resistencia y origina eflorescencias. Un aumento de la porosidad, y por tanto de la permeabilidad, puede conducir a un descenso del pH y una disminución de masa, lo que a su

vez conduce a una pérdida de resistencia y rigidez. Todo ello vuelve a comprometer la durabilidad de los materiales base cemento.

- **Reacciones que implican incrementos de volumen: formación de productos expansivos:** la formación de productos expansivos conduce a la fisuración de los materiales base cemento, debido a que este tipo de productos incrementa la tensión interna en un material endurecido con poca resistencia a tracción, produciéndose deformaciones o pérdidas de resistencia. Por ejemplo, el ataque de los aniones sulfato conduce la formación de etringita secundaria; este tipo de etringita se forma por exposición a sulfatos en condiciones húmedas, al cabo de meses e incluso años, y genera una expansión de volumen produciéndose grietas y pérdidas de material, ya que se genera en los materiales base cemento endurecidos (Skalny, 1996).

Otro tipo de reacciones que dan lugar a productos expansivos son las reacciones árido-álcali. En ocasiones los áridos de los materiales base cemento no son inertes y pueden reaccionar con los compuestos de carácter básico del cemento dando lugar a productos expansivos. Existen dos tipos de reacciones árido-álcali.

- *Reacción álcali-sílice:* las reacciones de este tipo dan lugar a geles expansivos y se producen entre los compuestos básicos de los materiales base cemento y la sílice, que no tiene carácter cristalino como ópalos, tridimitas o calcedonias.
- *Reacción álcali-carbonato:* se produce entre los compuestos básicos de los materiales base cemento y los áridos procedentes de rocas carbonatadas, especialmente áridos de naturaleza dolomítica que forman parte de rocas calizas. A este proceso se le denomina desdolomitización y tiene lugar junto con la formación de $Mg(OH)_2$.

Este tipo de reacciones dan lugar a geles expansivos que absorben agua, produciéndose un hinchamiento. Éste genera tensiones en el seno del material, produciéndose pequeñas grietas que se propagan y que pueden acabar por destruir el material por completo.

Para evitar este tipo de reacciones altamente destructivas, suelen emplearse áridos con una baja reactividad o adiciones como el humo de sílice, cenizas volantes o escorias de alto horno.

1.11 Modificación de la estructura porosa y la durabilidad de los materiales base cemento con adiciones de micro y nanosílice

Los materiales base cemento a menudo están sometidos a ambientes agresivos que comprometen sus propiedades durables. Con objeto de alargar su vida útil se han ensayado diferentes estrategias de optimización de su composición y microestructura, entre las que se encuentra la incorporación de puzolanas en sustitución de cemento anhidro. Numerosos investigadores han estudiado de un tiempo a esta parte cómo la adición de micro y nanosílice al cemento Portland mejora sustancialmente la estructura porosa de los materiales base cemento. Han observado que este tipo de adiciones mejora la durabilidad de los hormigones que las incorporan, reduciéndose la permeabilidad, mejorando sus prestaciones ante los ciclos de hielo-deshielo, aumentando su resistencia al ataque por sulfatos, evitando en mayor medida la corrosión de sus armaduras, etc. (Sorensen, 1983; Hooton, 1993; Boddy, 2003; Dotto, 2004; Cwirzen, 2005; Poon, 2006; Gonen, 2007; Valipour, 2013; Madani, 2014; Ghafari, 2014; Zahedi, 2015; Tobon, 2015).

La microsílice, empleada como adición, ha sido objeto de números estudios en las últimas décadas, mostrando interesantes mejoras en los materiales de partida. Por ejemplo, la incorporación a hormigones, con relación a/c de 0.3, de hasta un 10% de microsílice modifica significativamente la estructura porosa (descenso de un 28% de la porosidad total), respecto de

la muestra de referencia a edades de curado relativamente bajas, siendo menos importantes las mejoras para 90 días de curado.

En la *Fig. 1-21 (a) y (b)* se muestra una representación gráfica realizada a través de los resultados de Poon y col. del diámetro de poro medio y la porosidad total para las muestras con una relación a/c de 0.3, respectivamente (Poon, 2006).

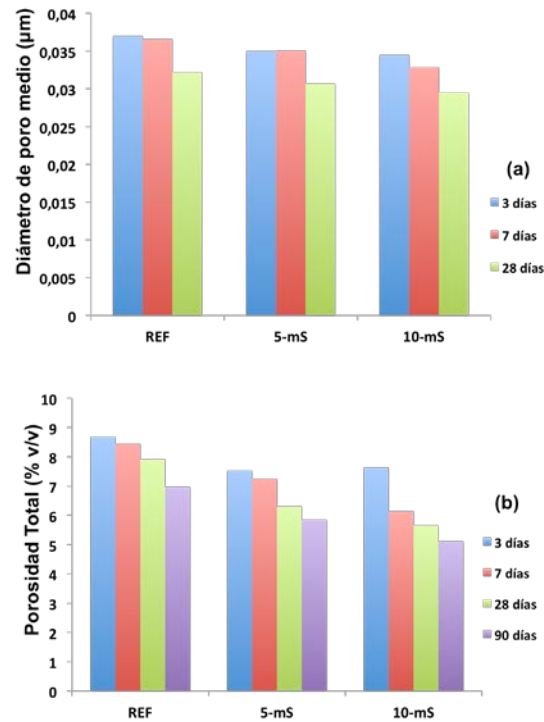


Fig. 1-21: (a) Diámetro de poro medio a 3, 7 y 28 días y (b) Porosidad total a 3, 7, 28 y 90 días para los hormigones REF, 5-mS y 10-mS.

REF: hormigón referencia; 5-mS y 10-mS: Hormigones con un 5% y un 10% de microsílíce

Con objeto de incrementar la actividad puzolánica y conseguir mejorar en mayor medida la estructura porosa y la durabilidad, actualmente se están empleando las adiciones de nanosílíce, poniéndose de manifiesto que su uso conduce a mayores mejoras que el de la microsílíce. Por ejemplo, la incorporación de un 5% de nanosílíce permite aumentar la resistividad eléctrica en un 30% y en un 50% la resistencia a la penetración de cloruros, a los 7 días de curado (Madani, 2014). Por otra parte, se ha descrito que la disposición de un 5% de nanosílíce en morteros se traduce en un aumento del 70% de la resistividad y disminución del 80% en el coeficiente de migración de cloruros (Zahedi, 2015). Otros autores estudiaron parámetros como la succión capilar, la distribución del tamaño de poro y la resistencia al ataque por sulfatos en morteros, con un 5% y un 10% de adición de nanosílíce, y compararon los valores obtenidos con un mortero sin adiciones que emplearon como referencia. Estos investigadores determinaron que el uso de nanosílíce refinaba considerablemente la estructura porosa de las muestras, ya que rompía las redes de poros que se encontraban interconectadas, reduciéndose de este modo la porosidad total. Con estos resultados pudieron establecer que la absorción de fluidos en este tipo de muestras era considerablemente menor que en el mortero de referencia (en torno a un 30% para el mortero con un 10% de nanosílíce).

Además, pusieron de manifiesto que en estos morteros con nanoadiciones se producía un aumento de la cantidad de poros de gel en detrimento de los poros capilares. Como resultado obtuvieron mayor durabilidad en estas muestras, dado que también presentaban mayor resistencia al ataque por sulfatos que el mortero de referencia (de hasta un 95% para morteros

con un 10% de nanosílice) es decir, controlaban en mayor medida la formación de productos expansivos tales como la etringita secundaria.

Teniendo en cuenta los precedentes bibliográficos, resulta de gran interés la investigación sobre el uso de adiciones de sílice de distinta granulometría en el campo de los materiales base cemento, especialmente en nuevos métodos de incorporación de las mismas y su influencia en las propiedades tanto mecánicas como durables.

- CAPÍTULO 2 -

OBJETIVOS

2. Objetivos

El objetivo general de esta tesis doctoral es la preparación y el estudio de las propiedades a escala microscópica y macroscópica de nuevos materiales base cemento –pasta, morteros y hormigones- con adiciones de nano y microsílíce, y su variación en función de varios parámetros: método de incorporación de las adiciones, granulometría de la adición, porcentaje de adición, tipo de cemento anhidro y edad de curado, centrándose en dos aspectos:

1. Estudiar las modificaciones microestructurales, tanto composicionales como morfológicas, que la incorporación de las adiciones provoca.
2. Mejorar las propiedades durables y mecánicas de los materiales de partida.

Para alcanzar estos objetivos es necesario el estudio de un número representativo de muestras en las que se hayan **variado una serie de parámetros relevantes**, de manera que el análisis comparativo propuesto pueda realizarse de forma significativa. Las variables manejadas en este estudio son las siguientes:

-Para la introducción de la nano y la microsílíce en la mezcla, se emplearán dos métodos diferentes. El primero de ellos, denominado **método convencional**, consiste en reemplazar el cemento anhidro por el porcentaje de adición durante el proceso de amasado de las mezclas; es decir, se añaden las adiciones de forma manual junto con el resto de componentes de la amasada. En el segundo método, denominado **electrodeposición**, la adición también reemplaza parte del cemento anhidro por los porcentajes de nano o microsílíce correspondiente. Sin embargo, en este caso las adiciones se disponen sobre las partículas de cemento anhidro por vía seca mediante un procedimiento electrostático, recubriendo parcialmente la superficie de la partícula, antes de proceder al amasado. Este método de dispersión se encuentra sujeto a la confidencialidad de una patente gestionada por el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) (Consejo Superior De Investigaciones Científicas, 2012).

-Con objeto de analizar la influencia de la granulometría de la adición, se incorporarán adiciones de **nano y microsílíce**, Cab-o-sil y Ferroatlántica, respectivamente.

-Las adiciones se incorporarán en **diferentes concentraciones**, de manera que pueda evaluarse la influencia del porcentaje empleado en las características de los materiales preparados.

-La incorporación de adiciones se realizará sobre **dos cementos anhidros diferentes**, de características y finura de partícula distintas, *CEM I 52. 5R* y *ULTRAVAL*

-El efecto de la edad de curado se valorará a edades de **7 y 28 días**, ya que se pretende un estudio comparativo de pasta, mortero y hormigón. Se planteará un trabajo amplio en muestras de pasta de cementos, de las que seleccionarán las más adecuadas para la preparación de los correspondientes morteros. Por último, de éstos se seleccionarán los candidatos óptimos para la fabricación de hormigones.

En el ámbito de este trabajo se estudiará la influencia de los parámetros anteriores en la eficiencia a la hora de modificar las propiedades micro y macroscópicas de los materiales base cemento. Con objeto de conocer las características de la microestructura originada y la capacidad de transporte de agresivos del material, además de las propiedades resistentes alcanzadas y la durabilidad esperada, se utilizarán distintas **técnicas de ensayo** entre las que destacan: la resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{27}Al , análisis termogravimétrico y térmico diferencial, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, ensayos de porosimetría

por intrusión de mercurio, determinación del coeficiente de migración de cloruros, resistividad eléctrica y resistencia a compresión.

En definitiva, tanto el desarrollo del nuevo método de adición como la sustitución parcial de cemento anhidro por nano y microsílíce tienen como objeto la mejora de las propiedades durables y mecánico-resistentes de los materiales base cemento.

- CAPÍTULO 3 -

**MATERIALES Y
PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL**

3. Materiales y procedimiento experimental

3.1 Introducción

Para la **caracterización microestructural** se tomaron imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizaron medidas de energías dispersivas por rayos X (EDS), resonancia magnética nuclear en estado sólido de los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al , análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD) y porosimetría por intrusión de mercurio (PIM).

La **caracterización de la resistencia al transporte de agentes agresivos** de morteros y hormigones se llevó a cabo mediante los ensayos de resistividad eléctrica y determinación del coeficiente de migración de cloruros.

Las **propiedades mecánicas se caracterizaron** a partir de ensayos de resistencia a compresión sobre las muestras de mortero y hormigón.

3.2 Materiales empleados

3.2.1 Árido

El árido empleado para la fabricación de las probetas de mortero es una arena normalizada CEN que cumple las especificaciones de la norma (UNE-EN 196-1, 2005).

Los áridos empleados para la fabricación de las probetas de hormigón consistieron en arena silíceo, además de grava y gravilla silíceo de machaqueo. El estudio granulométrico llevado a cabo se realizó en base a la normativa establecida (UNE-EN 933-1, 2012). Como resultado de dichos análisis se obtuvo un tamaño máximo de árido grueso de 16 mm, un módulo de finura de 3.64 en el caso de la arena, y módulos granulométricos de la grava y gravilla de 7.91 y 6.83, respectivamente. En la **Tabla 3-1** se presentan los valores del análisis granulométrico y en la **Fig. 3-1** su distribución granulométrica correspondiente.

Tabla 3-1: Análisis granulométricos de los áridos

Resumen de análisis granulométrico (%)			
	Grava	Gravilla	Arena
Tamiz(mm)	Retenido	Retenido	Retenido
32.00	0.00	0.00	0.00
16.00	0.78	0.00	0.00
8.00	90.30	5.35	0.00
4.00	100.00	82.65	0.17
2.00	100.00	98.02	2.33
1.00	100.00	98.88	17.18
0.50	100.00	99.10	60.97
0.25	100.00	99.46	87.47
0.125	100.00	100.00	97.42
0.063	100.00	100.00	98.46

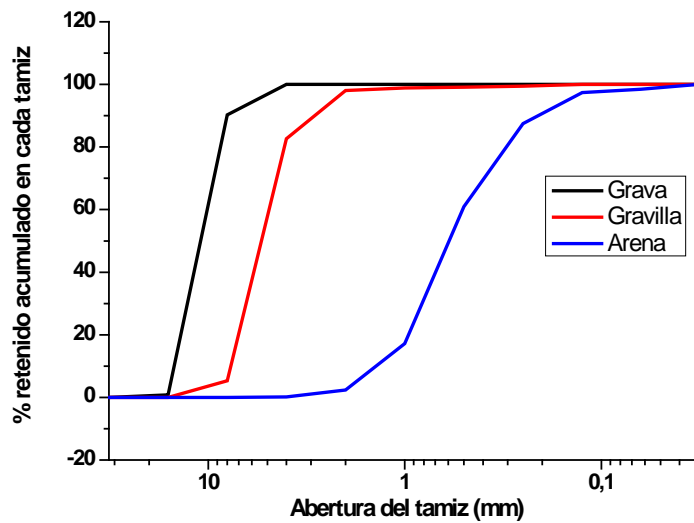


Fig. 3-1: Curvas granulométricas de los áridos

3.2.2 Cementos empleados

Para la preparación de las probetas de pasta, mortero y hormigón se han empleado dos tipos de cemento, CEM I 52.5R y ULTRAVAL, ambos suministrados por el Grupo Cementos Portland Valderrivas y fabricados de acuerdo con la norma (UNE-EN-197-1, 2011). En las **Tablas 3-2 y 3-3** se muestran las características físicas, químicas y mecánicas de los cementos empleados. La información presentada ha sido obtenida de los datos técnicos proporcionados por el fabricante.

Tabla 3-2 Características físicas, químicas y mecánicas del cemento CEM I 52.5R

Características químicas (%)		Resultados	Norma EN/UNE
Pérdida por calcinación/ Pérdida al fuego		2.09	< 5
Residuo Insoluble		0.3	<5
Sulfatos (SO ₃)		3.38	<4
Cloruros		0.03	<0.10
Características físicas y mecánicas			
Agua de consistencia normal	%	30.2	
Principio de fraguado	min	185	>45
Final de fraguado	min	245	<720
Expansión Le Chatelier	mm	0.5	<10
Superficie específica (Blaine)	cm ² /g	4200	
Resistencia mecánica a compresión 1 día	MPa	23.5	
Resistencia mecánica a compresión 2 días	MPa	36	>30
Resistencia mecánica a compresión 7 días	MPa	50.3	
Resistencia mecánica a compresión 28 días	MPa	62.4	>52.5
Granulometría; (% que pasa)			
Tamiz 1 Micras		8.6	
Tamiz 8 Micras		35.8	
Tamiz 16 Micras		57.3	
Tamiz 32 Micras		85.3	
Tamiz 64 Micras		99.3	
Tamiz 96 Micras		100	
Diámetro medio (micras)		13.1	
Composición química (%)			
SiO ₂		19.2	
Al ₂ O ₃		6.07	
Fe ₂ O ₃		1.7	
CaO		63.41	
MgO		2.56	
K ₂ O		0.82	
Na ₂ O		0.33	

Tabla 3-3 Características físicas, químicas y mecánicas del cemento ULTRAVAL

Características químicas (%)		Resultados	Norma EN/UNE
Pérdida por calcinación/ Pérdida al fuego		1.60	< 5
Residuo Insoluble		0.3	<5
Sulfatos (SO ₃)		3.10	<4
Cloruros		0.01	<0.10
Características físicas y mecánicas			
Agua de consistencia normal	%	35.3	
Principio de fraguado	min	90	>45
Final de fraguado	min	127	<720
Expansión Le Chatelier	mm	0.8	<10
Superficie específica (Blaine)	cm ² /g	7470	
Resistencia mecánica a compresión 1 día	MPa	49.0	
Resistencia mecánica a compresión 2 días	MPa	56.0	>30
Resistencia mecánica a compresión 7 días	MPa	65.0	
Resistencia mecánica a compresión 28 días	MPa	72.0	>52.5
Granulometría; (% que pasa)			
Tamiz 1 Micras		14.0	
Tamiz 8 Micras		61.0	
Tamiz 16 Micras		88.0	
Tamiz 32 Micras		99.8	
Tamiz 64 Micras		100	
Tamiz 96 Micras		100	
Diámetro medio (micras)		5.7	

Nota: la composición química para este cemento no ha sido facilitada por el fabricante

3.2.3 Adiciones

Se han empleado dos adiciones diferentes para los materiales con base cemento. Microsílice suministrada por Ferroatántica S.L y nanosílice en polvo CAB-O-SIL M-5 suministrada por CABOT. En la **Tabla 3-4** se recoge la superficie específica, el tamaño medio de partícula y la composición química de ambas adiciones.

Tabla 3-4: Composición química, superficie específica, tamaño medio y para la micro y la nanosílice empleadas

Analito (%)	Microsílice	Nanosílice
SiO ₂	95.37	99.90
Al ₂ O ₃	0.34	0.05
Fe ₂ O ₃	0.16	0.003
CaO	0.08	---
MgO	0.04	---
SO ₃	0.15	---
K ₂ O	0.30	---
TiO ₂	----	0.03
Na ₂ O	0.18	---
LOI*	2.70	1.00
Superficie específica BET (m²/g)	23	200
Tamaño medio (µm)	15.0	0.2-0.3

*LOI: *loss on ignition*, pérdida al fuego

3.2.4 Agua

Para el amasado y curado tanto de la pasta como el mortero y el hormigón se ha empleado agua potable procedente del sistema de suministro del Canal de Isabel II de Madrid.

3.3 Dosificaciones y preparación de las probetas objeto de estudio

En la notación de las distintas muestras:

- **P** indica que son probetas de pasta; **M**, probetas de mortero y **H**, probetas de hormigón.
- **REF** indica que la muestra es la de referencia
- **U** se refiere que el cemento anhidro empleado es ULTRAVAL e **I** al uso de CEM I 52.5 R
- **N** hace referencia a que la adición empleada es nanosílice y **F** a la microsílice.

Para la preparación de las muestras se emplearon dos métodos de disposición de las adiciones. En las muestras que contienen en su nomenclatura “**MA**”, las adiciones se introdujeron en la **mezcla de forma manual**. En el caso de las muestras que no presentan las siglas “**MA**” en su nomenclatura, la disposición de las adiciones se realizó mediante un procedimiento electrostático que consigue una optimización de la dispersión de las partículas de adición, consiguiendo que entren en contacto con la superficie de las partículas de cemento anhidro.

3.3.1 Probetas de Pasta

En la **Tabla 3-5** se recogen los porcentajes de adición empleados en sustitución de cemento para las probetas de pasta estudiadas. Todas las probetas de pasta se han llevado a cabo con una relación agua/material cementicio igual a 0.4 y en algunas de ellas se ha usado un aditivo superplastificante (SP), de naturaleza policarboxílica de elevada actividad, para paliar la alta demanda de agua de las adiciones que dificulta enormemente la trabajabilidad de las pastas.

En ambos casos, al no existir en la actualidad ninguna norma que regule la elaboración de probetas de pasta con adiciones, las amasadas de las mismas se llevaron a cabo según lo descrito en la norma (UNE-EN 196-3, 2009).

Tabla 3-5: Nomenclatura, tipo de cemento (U: ultraval, I: CEM I 52.5R) y tipo (F: microsílíce; N: nansílíce) y porcentaje de adición de las probetas de pasta.

Muestras	Tipo de Cemento	Adición	% Adición	% SP
P-REF-U	Ultraval	Sin adición	-	---
P-2.5F-U	Ultraval	Microsílíce	2.5	---
P-4F-U	Ultraval	Microsílíce	4	---
P-4FMA-U	Ultraval	Microsílíce	4	---
P-4N-U	Ultraval	Nanosílíce	4	---
P-4NMA-U	Ultraval	Nanosílíce	4	0.8
P-5F-U	Ultraval	Microsílíce	5	---
P-8N-U	Ultraval	Nanosílíce	8	---
P-10F-U	Ultraval	Microsílíce	10	--
P-10FMA-U	Ultraval	Microsílíce	10	--
P-10N-U	Ultraval	Nanosílíce	10	4.8
P-8F2N-U	Ultraval	Microsílíce y nanosílíce	8% MS y 2% NS	---
P-REF-I	CEM I 52.5R	Sin adición	---	---
P-10NMA-I	CEM I 52.5R	Nanosílíce	10	4.8
P-10FMA-I	CEM I 52.5R	Microsílíce	10	---
P-2.5FMA-I	CEM I 52.5R	Microsílíce	2.5	---
P-4FMA-I	CEM I 52.5R	Microsílíce	4	---
P-4NMA-I	CEM I 52.5R	Microsílíce	4	---
P-5FMA-I	CEM I 52.5R	Microsílíce	5	---
P-8NMA-I	CEM I 52.5R	Microsílíce	8	---

En el caso de llenado de los moldes de 1x1x6 cm y para el curado de las probetas se aplicó la norma (UNE-EN 196-1, 2005), variándose la cantidad de golpes de 60 a 90 en el caso de la compactación para asegurar la compacidad de las probetas con adiciones. En la **Fig. 3-2** se muestran algunas imágenes del proceso de fabricación. En primer lugar, se engrasaron los moldes con desenconfrante para rellenarlos en dos tongadas ambas compactadas con 90 golpes con las dosificaciones descritas en la **Tabla 3-5**. Una vez rellenos los moldes, se dejaron las probetas durante 24 horas en el ambiente de laboratorio protegidas de la desecación cubriéndolas con un paño húmedo, tras ese tiempo se desmoldaron y se curaron bajo agua. A los 7 y 28 días de curado se detuvo el proceso de hidratación para el estudio de las probetas mediante ATG/ATD, RMN en estado sólido de los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al , DRX, SEM-EDS, y PIM. Para la detención de la hidratación se extrajeron las probetas a las edades de curado seleccionadas y se dispusieron en una bomba de vacío durante media hora con el objetivo de extraer el agua del interior de los poros, una vez pasado ese tiempo se sumergieron las probetas en isopropanol durante 24 horas para detener el proceso de hidratación. Transcurrido ese tiempo se llevaron las probetas a una estufa a 40°C durante 24 horas para secarlas.



Fig. 3-2: Preparación de las muestras de pasta de cemento. a) Amasado, b) Secado de probetas en el molde y c) Probetas desmoldadas.

Para el estudio de las muestras mediante las técnicas mencionadas anteriormente (salvo en el caso de la PIM donde se usa una porción de la probeta de 1x1x6 cm), se molturaron las probetas mediante un mortero de ágata automático modelo Restch RM200. Tras la molturación se almacenaron las muestras en bolsas de plástico con cierre hermético para evitar su carbonatación, tal y como se muestra en la **Fig. 3-3**



Fig. 3-3: Acondicionamiento de las muestras. a) Curado de probetas, b) Secado de probetas a vacío y c) Muestras molturadas

3.3.2 Probetas de Mortero

La fabricación de las probetas prismáticas de mortero se hizo según el procedimiento descrito en la norma (UNE-EN 196-1, 2005), a excepción de la compactación de las muestras para las cuales se emplearon 90 golpes en cada tongada en lugar de 60, igual que en el caso de las pastas. La cantidad de cemento y la relación agua/material cementicio (a/c) es la especificada en la misma norma. En los casos en los cuales se introdujeron adiciones se ha considerado el valor de 1 en el coeficiente de eficacia de las mismas ya que el objetivo era comparar las muestras con un mismo contenido de agua entre sí y se ha sustituido cemento por el porcentaje de adición especificado en la **Tabla 3-6**. Además, como en el caso de la fabricación de las pastas de cemento, se ha usado como aditivo en algunas dosificaciones superplastificante para mejorar la manejabilidad de los morteros.

Para la fabricación de morteros tan solo se emplearon las dosificaciones de las muestras que dieron mejores prestaciones en pasta de cemento. Las dosificaciones estudiadas se recogen en la **Tabla 3-6**.

Tabla 3-6: Nomenclatura, tipo de cemento y tipo y porcentaje de adición de las probetas de mortero. MS: microsílíce; NS: nanosílíce; SP: superplastificante

Muestras	Tipo de Cemento	Adición	% Adición	%SP
M-REF-U	Ultraval	Sin adición	---	---
M-4N-U	Ultraval	Nanosílíce	4	0.2
M-4F-U	Ultraval	Microsílíce	4	---
M-10N-U	Ultraval	Nanosílíce	10	2
M-10F-U	Ultraval	Microsílíce	10	1.1
M-8F2N-U	Ultraval	Micro y nanosílíce	8% MS y 2% NS	0.7
M-REF-I	CEM I 52.5R	Sin adición	----	---
M-4FMA-I	CEM I 52.5R	Microsílíce	4	---
M-10FMA-I	CEM I 52.5R	Microsílíce	10	----

Para la preparación de las probetas prismáticas de mortero de 4x4x16 cm, en primer lugar se pesaron las cantidades adecuadas de arena, cemento, agua y, en las dosificaciones en las que fue necesario, se usó un aditivo superplastificante que se añadió a la mezcla junto con el agua de amasado. Para las dosificaciones que incluyen en el nombre “MA”, la adición y el cemento se

mezclaron manualmente hasta conseguir la homogeneidad entre ambas. Una vez conseguida una mezcla homogénea se procedió a la amasado, para lo cual en primer lugar se introdujo el agua en la amasadora y después el cemento anhidro o la mezcla cemento/adición. Una vez adicionados ambos componentes, se amasó durante 30 segundos a velocidad lenta. Transcurrido ese tiempo, durante los siguientes 30 segundos con la amasadora en funcionamiento, se añadió la arena normalizada. Después se siguió amasando durante 30 segundos con la amasadora a velocidad rápida; tras este periodo de tiempo se dejó reposar la mezcla durante 90 segundos para después acabar el proceso con 60 segundos de amasado a velocidad rápida.

A continuación, se llenaron los moldes en dos tongadas usando en cada una de ellas 90 golpes en una compactadora para conseguir la compactación de las probetas. Finalmente se enrasaron los moldes retirándose el material sobrante. Tras 24 horas en el molde en ambiente de laboratorio cubiertas por un paño húmedo para evitar la desecación, las probetas se desmoldaron y se curaron sumergidas en agua manteniéndose ésta a (20 ± 1) °C. En la **Fig. 3-4** se muestran imágenes del proceso de fabricación de las probetas de mortero.

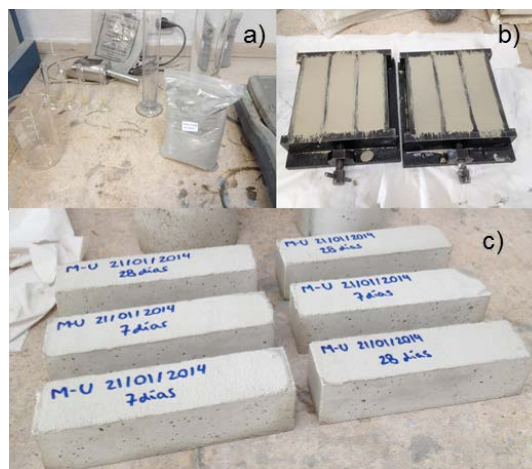


Fig. 3-4: Preparación de las muestras de mortero: a) Cemento anhidro y materiales empleados, b) Llenado de los moldes 4x4x16 cm y c) probetas de mortero objeto de estudio.

Con el objetivo de estudiar y caracterizar los morteros mediante PIM, SEM-EDS, ^{29}Si , ^{27}Al -MAS-RMN, ATG/ATD y DRX a las edades de 7 y 28 días de curado se detuvo el proceso de hidratación de las muestras. En primer lugar, se sacaron del agua las probetas prismáticas y se extrajeron testigos cilíndricos de las mismas mediante un taladro de columna redonda Ibarria KL-25 operando a 1500 rpm con una corona Rothenberger de 16 mm de diámetro refrigerada con agua. Una vez extraídos los testigos se detuvo la hidratación de los mismos, para ello se introdujeron media hora en el interior de una bomba de vacío. Transcurrido ese tiempo los cilindros fueron sumergidos durante 24 horas en isopropanol y, tras ese periodo de tiempo, se secaron en estufa a 40 °C. Para el estudio de las muestras por ^{29}Si , ^{27}Al MAS-RMN, ATG/ATD y DRX, los testigos cilíndricos una vez secados se molturaron con un mortero de ágata y se conservaron en bolsas de plástico herméticamente cerradas para evitar la carbonatación de las mismas. En la **Fig. 3-5** se muestran los testigos cilíndricos obtenidos de las probetas prismáticas de mortero.

Para evaluar la durabilidad de los morteros se fabricaron también probetas cilíndricas de 100 mm de diámetro y 150 mm de altura de mortero, tal y como describe la norma (UNE-EN 12390-1, 2013).



Fig. 3-5: Obtención de testigos cilíndricos

Sobre este tipo de probetas se midió la resistividad a 7 y 28 días y el coeficiente de migración de cloruros a 28 días, siguiendo para la ello las normas (UNE 83988-1, 2008) y la norma (NT Build 492, 1999), respectivamente. El amasado de estas probetas se realizó de manera análoga al descrito anteriormente para las probetas prismáticas con la salvedad de que en esta ocasión para compactar las probetas se utilizó una mesa vibrante, conforme a lo descrito en la norma (UNE-EN 12390-2, 2009) para la fabricación de probetas de hormigón. En la **Fig. 3-6** se muestran este tipo de probetas.



Fig. 3-6: Probetas cilíndricas de mortero

3.3.3 Probetas de Hormigón

Para la fabricación de las probetas de hormigón se seleccionaron tres dosificaciones de las estudiadas en pasta y mortero preparadas con cemento Ultraval (CEM U), además se preparó un hormigón con CEM I 52.5R para utilizarlo como referencia (H-REF-I) frente a las mezclas objeto de estudio. Las composiciones seleccionadas fueron H-10F-U (con una adición del 10% de microsílice), H-10N-U (con una adición del 10% en nanosílice) y H-8F2N-U (con una mezcla de 8 % en MS y un 2 % NS, como adiciones). En la **Tabla 3-7** se recogen las dosificaciones empleadas para la fabricación de las probetas de hormigón.

Tabla 3-7 Dosificación para un metro cúbico de hormigón de las composiciones objeto de estudio

Materiales (kg/m³)	H-REF-I	H-10F-U	H-10N-U	H-8F2N-U
CEM I 52.5R	400	---	---	---
CEM U	---	360	360	360
MS	-	40	-	32
NS	-	-	40	8
Agua (L)	180	180	180	180
Arena (kg)	825	825	825	825
Gravilla (kg)	419	419	419	419
Grava (kg)	524	524	524	524
SP (%)	0.90	1.00	5.00	1.80
a/c	0.45	0.45	0.55	0.45

La elaboración de las mismas se llevó a cabo en condiciones de laboratorio con temperaturas de 20-25° C y humedad relativa promedio de 35%. El procedimiento utilizado es el descrito en la norma (UNE-EN 12390-2, 2009). Previamente a pesar las cantidades de material indicadas por las diferentes dosificaciones obtenidas, fue necesario realizar las correcciones pertinentes en los áridos, calculando las humedades al momento de su empleo, una vez obtenido estos valores se procedió a corregir los pesos finales tanto de áridos como del agua de amasado. Para el mezclado de los materiales se empleó una amasadora de eje vertical de 100 litros de capacidad provista de un contenedor móvil para recibir la descarga del hormigón tal y como la que se muestra en *Fig. 3-6*.



Fig. 3-6: Amasadora de eje vertical de 100 L

El primer paso en el amasado fue la humectación de la superficie del tambor de la amasadora para evitar las pérdidas de humedad durante el proceso; tras esta operación, se comenzaron a incorporar los áridos durante 90 segundos de mayor a menor tamaño, agregándose a su vez un tercio del agua total de la amasado con el fin de conseguir la homogenización de éstos.

Una vez homogenizada la mezcla se incorporó el cemento anhidro con las adiciones dispuestas electrostáticamente. Una vez incorporado el cemento anhidro se amasó durante 60 segundos con los áridos para homogeneizar el material. Entonces se añadió a la mezcla el aditivo previamente disuelto en una cantidad pequeña del agua del amasado, el doble de la cantidad de superplastificante en peso. El agua restante fue incorporada de forma lenta. Una vez finalizada la amasada se llenaron dos tipos de moldes cilíndricos en dos tongadas con los hormigones preparados para obtener probetas de $\varnothing = 150$ mm y 300 mm de altura y $\varnothing = 100$ mm y 200 mm de altura. Para la compactación de los hormigones se empleó una mesa vibrante. Tras 24 horas en ambiente de laboratorio, cubiertas por un paño húmedo para evitar la desecación, las probetas se desmoldaron y se curaron bajo agua hasta las edades de curado objeto de estudio. En la *Fig. 3-7* se observan algunas imágenes del proceso de fabricación de dichas probetas de hormigón.



Fig. 3-7: Fabricación de probetas de hormigón: a) amasado del hormigón, b) recogida del hormigón, c) vibrado de las mezclas, d) relleno de moldes y e) probetas de hormigón desmoldadas.

3.4 Ensayos y medidas realizadas sobre los materiales objeto de estudio

En este apartado se describen los ensayos y medidas realizadas sobre las muestras de pasta de cemento, mortero y hormigón.

3.4.1 Pasta de cemento

A continuación se describen los ensayos y medidas realizadas sobre las probetas de pasta de cemento a las edades de 7 y 28 días de curado.

3.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La DRX es una técnica de medida de carácter no destructivo mediante la cual se puede estudiar la estructura de sólidos cristalinos o semicristalinos, debido a que las fases presentan difractogramas característicos de su estructura y su composición. El fundamento de la técnica reside en que al hacer incidir un haz de rayos X monocromático, de longitud de onda λ , sobre la superficie de un sólido ordenado se produce una difracción, que puede describirse a partir de la ley de Bragg. En ésta se relaciona la longitud de onda del haz incidente de rayos X y la distancia interplanar con el ángulo de incidencia del haz, siguiendo la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad \text{Ec. 3-1}$$

donde: n: orden de la reflexión
 λ : longitud de onda
 d: distancia interplanar
 θ : ángulo de incidencia

Una representación de la ley de Bragg se muestra en la **Fig. 3-8**.

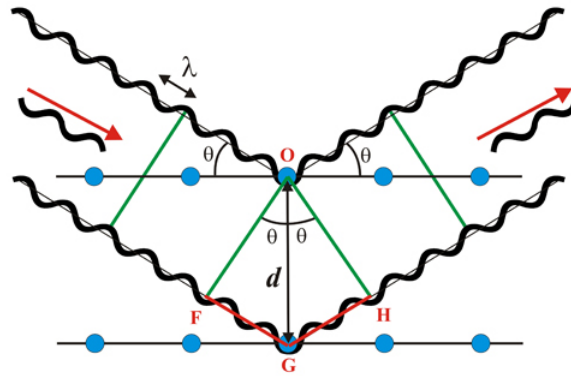


Fig. 3-8: Difracción de rayos X de un compuesto cristalino siguiendo la ley de Bragg

Para la identificación de las distintas fases presentes en las muestras de pasta estudiadas se utilizó la base de datos cristalográfica del ICDD (Internacional Center for Diffraction Data).

Para el análisis de las muestras se empleó el difractómetro de polvo Multi-propósito PANalytical modelo X'Pert PRO ALPHA 1, perteneciente al CAI de DRX de la UCM (**Fig. 3-9**). Este difractómetro está construido en torno a un goniómetro vertical con configuración θ - 2θ , equipado con un monocromador primario curvo de germanio pre-alineado para radiación de cobre ($\text{Cu}(\text{K}\alpha_1) = 1.5418 \text{ \AA}$). La tensión y corriente del filamento generador han sido de 45 kV y 40 mA, respectivamente. La corrección de los espaciados reticulares se ha llevado a cabo utilizando W (Merck) como patrón interno.

La recogida de datos relativos a las intensidades de los máximos de difracción de rayos X se llevó a cabo en el intervalo de 2θ comprendido entre 5° y 70° y mediante un barrido lento por pasos, siendo el tamaño del paso de $2\theta = 0.033^\circ$ y el tiempo de contaje de 1 s.



Fig. 3-9: Difractómetro de polvo Multi-propósito PANalytical modelo X'Pert PRO ALPHA 1

3.4.1.2 Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM)

Con el objetivo de caracterizar la estructura porosa de los tres conjuntos de las muestras de pasta de cemento preparadas en esta tesis doctoral se realizaron ensayos de PIM a la edad de 28 días de curado. Este ensayo se realiza de acuerdo con la norma (ASTM D 4404, 2004).

Para llevar a cabo el ensayo se emplea una porción de un centímetro de las probetas de pasta de $1 \times 1 \times 6$ cm. Mediante este análisis se obtiene información de las propiedades físicas del material, como son la determinación del volumen y distribución de tamaño de los poros en un amplio rango de órdenes de magnitud, desde 2.5 nm hasta $100 \mu\text{m}$. La técnica se aplicó por primera vez a los materiales base cemento en 1970 (Winslow, 1970).

La PIM se basa en que el mercurio, debido a su alta tensión superficial tiene la propiedad de ser un líquido que no moja, lo que significa que si se tiene un material poco poroso inmerso en mercurio a presión atmosférica, éste no penetraría en los poros sin una presión externa que lo impulse. Esta presión es inversamente proporcional al diámetro del poro que se pretende penetrar, la relación entre ambos parámetros fue descrita por Washburn (Washburn, 1921).

$$p = \frac{-4\gamma \cos \theta}{d} \quad \text{Ec. 3-2}$$

donde: p: presión aplicada para introducir el mercurio
 γ : tensión superficial del mercurio
 θ : ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido
 δ : diámetro de poro asociado

A partir de los datos obtenidos es posible obtener una serie de parámetros semi cuantitativos, con el fin de caracterizar y comparar las diferentes distribuciones de tamaño de poro entre sí, siendo los más empleados los estimadores del diámetro medio de poro de la microestructura porosa.

En el caso del presente trabajo se han utilizado tres parámetros diferentes: porosidad total, diámetro crítico y diámetro umbral. La porosidad total da idea del porcentaje del volumen de la muestra ocupado por poros accesibles desde el exterior, porosidad abierta. El área total de poros proporciona información de la superficie específica del sistema poroso. El significado físico del diámetro crítico está relacionado con la percolación del sistema poroso. A medida que aumenta la presión en un análisis de PIM se fuerza al mercurio a entrar en los poros con menor diámetro. Llega un momento en el que se alcanza una presión crítica en la cual el mercurio atraviesa el material creando un “camino de conducción” que está formado por poros de diámetro igual o superior al diámetro correspondiente a esa presión crítica. Ese diámetro es el diámetro crítico y se corresponde con el máximo de la distribución diferencial de tamaños de poro. El diámetro umbral es el diámetro a partir del cual se aprecia un incremento considerable en el volumen de poro y se corresponde con el primer aumento apreciable en la curva de volumen de intrusión acumulado.

Los análisis de PIM fueron realizados en un equipo Micromeritics Autopore IV 9500 que opera hasta una presión de 33.000 psi (228 MPa) cubriendo un rango de diámetro de poro desde 0.006 hasta 175 μm . Se emplearon penetrómetros de la marca Micromeritics de 5 cm^3 de bulbo y 0.366 cm^3 de tallo.

Para el ensayo se tomaron muestras representativas del conjunto de la probetas de 1x1x6 cm. Dichas porciones se secaron en una estufa a 40 °C durante 4 días hasta alcanzar una masa constante ($\pm 0,01\text{g}$). La intrusión de mercurio fue gradual con una velocidad de aumento de presión controlada. El tiempo de estabilización para cada condición de presión fue de 10 segundos. El ángulo de contacto utilizado para los cálculos numéricos fue de 130° tanto en el llenado como en el vaciado de los poros. En la **Fig. 3-10** se recogen algunas imágenes del proceso.



Fig. 3-10: Preparación de las muestras y ensayo de PIM.

3.4.1.3 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial

El ensayo de ATG/ATD se realizó como una adaptación de la norma (ASTM E 1131, 2008) sobre el análisis termogravimétrico y de composición de sólidos y líquidos. Este método ha sido utilizado por varios autores para evaluar el grado de hidratación en pastas de cemento Portland ordinario (Alarcón-Ruiz, 2005). También es frecuente su estudio en pastas con adiciones de microsílíce (Rivera-Lozano, 2004; Chaipanich, 2010) y nanosílíce (Xu, 2011; Heikal, 2014).

En este análisis se mide la variación de la masa de las pastas de cemento en función de la temperatura (ATG) y la diferencia de temperatura entre las muestras de pasta de cemento y un material de referencia químicamente inerte (ATD).

El equipo empleado fue un analizador térmico simultáneo de la marca SETARAM, modelo LABSYS EVO, con una balanza de precisión de 0.1 μg . La rampa de calentamiento dinámico varió entre 40 y 1100 $^{\circ}\text{C}$. La velocidad de calentamiento fue de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y los crisoles utilizados fueron de alúmina. El material de referencia utilizado fue α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) previamente calcinada a 1500 $^{\circ}\text{C}$. El ensayo se realizó bajo atmósfera de N_2 . La **Fig. 3-10** muestra el equipo empleado.



Fig. 3-10: Equipo de ATG/ATD

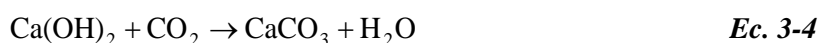
La determinación de los compuestos anhidros e hidratados del cemento proporciona por una parte información semi cuantitativa que permite determinar el grado de hidratación de la pasta y por otra información cualitativa que sirve de apoyo para una mejor identificación y descripción de los distintos compuestos presentes en la muestra.

Estudios comparativos de diferentes técnicas de evaluación de compuestos hidratados concluyen que el ATG/ATD es la técnica que obtiene resultados más fiables para el cómputo de la CH y del gel C-S-H, por lo que resulta el más adecuado para estudiar la evolución del proceso de hidratación (Pane, 2005).

La CH y el gel C-S-H son las fases que normalmente se emplean para calcular el grado de hidratación. La determinación de la cantidad de CH presente en las pastas se realiza a través del cálculo de la pérdida de masa en el rango de temperaturas entre 400 y 500 °C aproximadamente. Este rango se puede ajustar dependiendo del grado de cristalinidad de la portlandita. La reacción al calentar este hidróxido se muestra en la *Ec. 3-3*.



Suele ocurrir que a pesar de haber conservado correctamente la muestra hasta el momento del análisis, parte de la CH se haya carbonatado por la acción del CO₂ atmosférico, dicha situación se debe tener en cuenta. La reacción de carbonatación de la CH se recoge en la *Ec. 3-4*.



Debido a dicha carbonatación es necesario ajustar la CH, para ello se toma como referencia la reacción de descarbonatación que se produce en el rango de temperaturas entre 550 y 900 °C aproximadamente. La descarbonatación se recoge en la *Ec. 3-5*.



En la descomposición de los carbonatos por cada mol de CaCO₃ se genera un mol CO₂ dada la estequiometría de la reacción; como en ausencia de otras fuentes de Ca todo el CaCO₃ proviene de la carbonatación de la CH es posible calcular por retroceso el contenido de esta.

La identificación de los distintos componentes hidratados de la pasta de cemento es posible debido a que muestran una contribución endotérmica característica en el diagrama de ATD. Hasta los 100 °C la pérdida de masa registrada en el ATG corresponde al agua libre, aproximadamente a 120 °C se pierde agua interlamina y a temperaturas mayores tiene lugar la pérdida del agua químicamente enlazada al gel C-S-H. Estos rangos pueden desplazarse debido a los cambios de la composición química de cada muestra. El intervalo de las temperaturas aproximadas de los distintos productos hidratados se muestra en la *Tabla 3-8*. Dichos rangos han sido extraídos de la bibliografía (Rivera Lozano, 2004).

Tabla 3-8: Intervalo de temperaturas de descomposición de los productos hidratados

Compuesto	Abreviatura	Rango de temperatura (°C)
Silicatos cálcicos hidratados	C _x S _y H _z	120-180
Trisulfato cálcico hidratado	AFt	130-150
Monosulfato cálcico hidratado	AFm	170-190
Aluminatos cálcicos hidratados (cúbicos)	C _x A _y H _z	250-300
Hidróxido Cálculo	CH	400-500
Carbonatos	CO ₃ ²⁻	550-700

Para determinar las pérdidas de masa del gel C-S-H, de la CH y la correspondiente al CO₂ que genera la descomposición de los carbonatos de la muestra, en esta tesis doctoral se han tomado los intervalos de temperatura que recoge la **Tabla 3-9**

Tabla 3-9: Intervalos de temperaturas de descomposición para C-S-H, CH y CO₃²⁻

Compuesto	Abreviatura	Rango de temperatura (°C)
Silicatos cálcicos hidratados	C-S-H	105-430
Hidróxido Cálculo	CH	430-530
Carbonatos	CO ₃ ²⁻	530-1120

3.4.1.4 Microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas de rayos X (SEM-EDS)

Mediante el microscopio electrónico de barrido se obtiene información de las formas y texturas de las muestras objeto de estudio. Este microscopio, más conocido por sus siglas anglosajonas SEM, emplea electrones en lugar de luz para formar una imagen. El equipo cuenta con un cañón de emisión de campo que genera un haz de electrones que al interactuar con la muestra crean una imagen que refleja sus características superficiales. Además, es posible determinar semicuantitativamente la composición catiónica de la muestra debido a que este microscopio lleva acoplado una sonda de EDS.

Para la observación de las muestras de pasta de cemento se fracturaron las probetas de 1x1x6 cm mediante unas tenazas con el fin de obtener una porción representativa del conjunto de la muestra. Una vez seleccionado el fragmento de muestra, éste se adhirió a un portamuestras de latón mediante el empleo de pegamento instantáneo y se metalizó con oro. Para la metalización se empleó una metalizadora EMITECH K550X. En la **Fig. 3-11** se muestra una imagen de la metalizadora y las muestras de pasta de cemento recubiertas de oro.

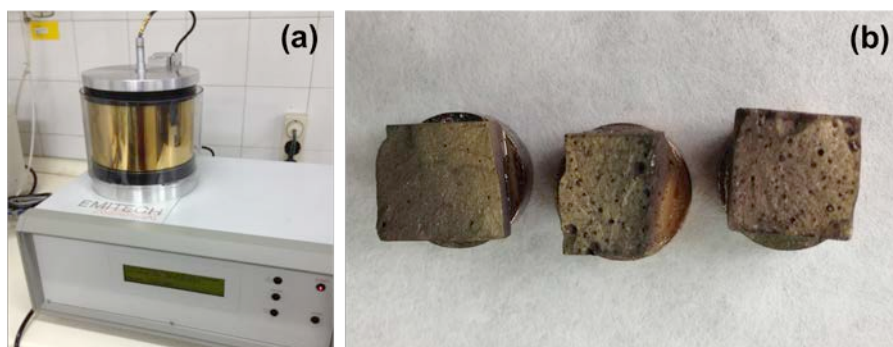


Fig. 3-11: (a) Metalizadora y (b) Muestras de pasta cubiertas de oro

Tras el recubrimiento de las muestras con este metal noble, se procedió a la visualización de las mismas mediante un microscopio de barrido electrónico con emisión de campo (SEM-FEG) JEOL, JSM 6335F. Dicho microscopio se encuentra en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica “Luis Brú” de la Universidad Complutense de Madrid. En la **Fig. 3-12** se muestra una imagen del SEM-FEG empleado.



Fig. 3-12: JEOL JSM 6335F

Este microscopio puede trabajar con una tensión de aceleración que varía entre 1 y 20 kV. El portamuestras goniométrico permite el desplazamiento en todas las direcciones. La resolución máxima es de 1.5 nm (15 kV, WD = 4mm).

El análisis de la composición físico-química por energías dispersivas (EDS) se efectuó empleando un detector constituido por un espectrómetro de rayos X que registra dicha radiación emitida localmente por la parte de la muestra situada bajo la sonda. Para recoger los datos se utilizó un analizador Oxford Instruments, modelo X-Max de 80 mm² con una resolución que va desde 127 eV a 5.9 eV y un programa INCA versión 3.0.

3.4.1.5 Resonancia Magnética Nuclear (²⁹Si y ²⁷Al-MAS-RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en que algunos núcleos atómicos, cuando son sometidos a un campo magnético externo, absorben radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias y puesto que la frecuencia exacta a la que tiene lugar esta absorción depende del entorno del núcleo atómico observado, esta técnica permite dilucidar la estructura molecular del material analizado (Mackenzie, 2002).

Para que un núcleo sea activo en RMN debe tener un espín nuclear distinto de cero ($I \neq 0$), esta situación se encuentra en los núcleos de ²⁹Si y ²⁷Al. Así, el núcleo de ²⁹Si presenta un $I=1/2$. Para este núcleo existen dos posibles estados del momento magnético los denominados $+1/2$ y $-1/2$, también denominados α y β . En ausencia de campo magnético ambos estados se encuentran degenerados en energía. En el estado fundamental de una muestra macroscópica existe la misma población de núcleos en el estado α que en el β y, por lo tanto, el conjunto de los espines nucleares se orienta al azar.

Cuando esta misma muestra se introduce bajo un campo magnético (B_0) los estados nucleares α y β dejan de estar degenerados en energía porque existe una orientación energéticamente favorecida, que es la que apunta a favor del campo magnético B_0 , denominado estado de espín α , mientras que el estado β apunta en la dirección opuesta al campo magnético B_0 . La diferencia de energía (ΔE) entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado B_0 ; cuanto mayor sea el campo magnético, mayor será la diferencia energética entre los dos estados de espín. Suponiendo que el sistema de espines nucleares se encuentra inicialmente en equilibrio, es posible alterar a voluntad las poblaciones de los espines nucleares si se introduce en el sistema una ΔE adecuada. En esta técnica, dicha ΔE se introduce en el sistema mediante una bobina que genera un segundo campo magnético oscilante (B_1) en el rango de las radiofrecuencias, MHz. El sistema absorbe esta energía y se producen transiciones oscilatorias

entre los niveles energéticos α y β es decir, cambios de población a nivel macroscópico. Cuando cesa el pulso los núcleos regresan poco a poco a su estado inicial de equilibrio emitiendo el exceso de energía absorbida en forma de señal/es de radiofrecuencia que son las que finalmente generan el espectro de RMN. El espectrómetro de RMN digitaliza convenientemente esta corriente fluctuante en el tiempo que es emitida por la muestra denominada FID. Mediante la transformada de Fourier de esta onda se obtienen las frecuencias fundamentales que son lo que conocemos como espectro de RMN.

Las señales de los espectros de RMN se caracterizan por su intensidad, su anchura, su forma de línea y su desplazamiento químico. Estos parámetros definen su área, si la función es gaussiana, lorentziana o mezcla de ambas, y su posición. Dichos parámetros cambian debido a que dependen de la estructura y composición química de la muestra estudiada. Además existen otros dos parámetros importantes en cuanto a la obtención de información del entorno químico de la muestra, estos son el tiempo de relajación y las constantes de acoplamiento entre los espines.

El estudio de muestras en estado sólido mediante RMN requiere el empleo de la técnica rotación en el ángulo mágico (MAS). Dicha técnica consiste en hacer girar la muestra con un ángulo de $54^{\circ} 44'$ con respecto al campo magnético externo, lo que permite aumentar la resolución de los espectros generados por muestras sólidas.

La ^{29}Si -MAS-RMN se caracteriza por una distinción clara de diversas contribuciones debidas a diferentes grados de conectividad de los tetraedros de silicio. En general, los silicatos formados por unidades discretas tetraédricas se representan habitualmente como, Q^n , donde Q representa los tetraedros de SiO_4 y n ($0 \leq n \leq 4$) representa la conectividad entre esos tetraedros, o lo que es lo mismo el número de oxígenos que comparten con otros tetraedros (*Fig. 3-13*). De este modo, se puede definir como Q^0 la señal que representa a los tetraedros aislados, Q^1 representa dímeros o tetraedros de final de cadena, Q^2 a los tetraedros situados en mitad de cadena, Q^3 a tetraedros ramificados en el plano y Q^4 a tetraedros ramificados tridimensionalmente (Richardson, 1993; Kunther, 2015).

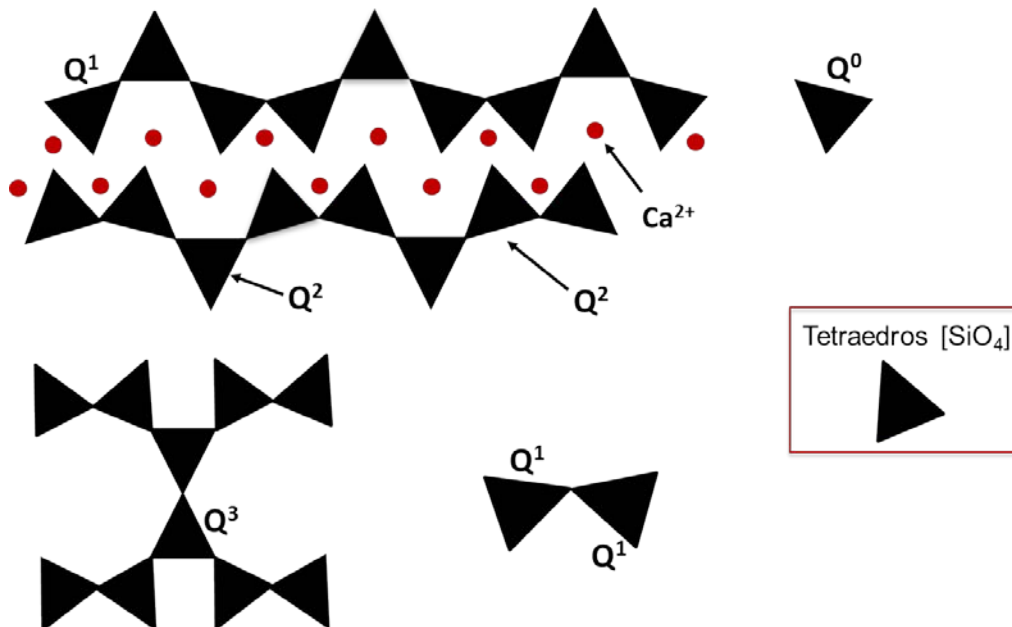


Fig. 3-13: Conectividad de las unidades SiO_4

La ^{27}Al -MAS-RMN es una poderosa herramienta para la identificación de los diferentes entornos de Al, aunque la cuantificación en este caso es más compleja debido a que $I = 5/2$; pero

se puede distinguir entre los diferentes entornos de coordinación del Al. Al (IV) que se encuentran entre 50-100 ppm (Faucon, 1998), Al (VI) situados entre -10 ppm y 20 ppm, (Skibsted, 1993; Sevelsted, 2013), y Al(V) observados entre 20 y 40 ppm (Sun, 2006).

Los experimentos en Madrid se llevaron a cabo en un espectrómetro *BRUKER ADVANCE 400 MHz* (9.4 T) operando con una frecuencia de 79.49 MHz para el ^{29}Si y de 104.26 MHz para el ^{27}Al . Para ambos núcleos se empleó una velocidad de rotación de 12 KHz y un rotor de ZrO_2 de 7 mm. La duración del pulso de 90° fue de 4.5 μs para el ^{29}Si y de 4.0 μs para el ^{27}Al . En la **Fig. 3-14** se muestra una imagen del espectrómetro empleado.



Fig. 3-14: Espectrómetro BRUKER ADVANCE 400 MHz

Durante una estancia en Aarhus (Dinamarca) también llevamos a cabo algunos experimentos de RMN de los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al . Los espectrómetros empleados en este caso fueron tres. Dos de ellos para registrar los espectros de ^{29}Si -MAS-RMN y otro para registrar los espectros de ^{27}Al -MAS-RMN.

^{29}Si -MAS-RMN

- Espectrómetro *VARIAN UNITY PLUS 200 MHz* que emplea una frecuencia de resonancia de 79.49 MHz, una velocidad de rotación de 7 KHz y un rotor de ZrO_2 de 7 mm.
- Espectrómetro *VARIAN UNITY INOVA 400 MHz* que emplea una frecuencia de resonancia de 79.49 MHz, una velocidad de rotación de 6 KHz y un rotor de ZrO_2 de 7 mm.

^{27}Al -MAS-RMN

- Espectrómetro *VARIAN DIRECT VNMRS 600 MHz* que emplea una frecuencia de resonancia de 156.25 MHz, una velocidad de rotación de 13 KHz y un rotor de ZrO_2 de 4 mm.

3.4.2 Probetas de mortero

En este epígrafe tan solo se describirán los ensayos realizados específicamente sobre las probetas de mortero a 7 y 28 días de curado, no descritos anteriormente. Los ensayos que se han realizado sobre este tipo de probetas pero que se realizaron también sobre las probetas de pasta de cemento, ya se describieron en el epígrafe **3.4.1**, siendo esta descripción suficiente dado que se realizaron de manera análoga en mortero.

3.4.2.1 Resistencia a compresión

El ensayo de resistencia a compresión se realizó según la norma (UNE-EN 196-1, 2005). A las edades de 7 y 28 días se rompieron seis semiprismas obtenidos previamente de la rotura a flexión de 3 probetas de 4x4x16 cm de cada una de las dosificaciones preparadas. La resistencia a compresión se calcula mediante la *Ec. 3-6*.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad \text{Ec. 3-6}$$

donde: R_c : Resistencia a compresión (MPa)
 F_c : Carga aplicada de rotura (N)
1600: Superficie de los platos o cargas auxiliares, en mm²

Para llevar a cabo el ensayo, se centró cada semiprisma lateralmente con relación a los platos de la máquina y se ensayaron cargándolos a compresión a través de sus caras superior e inferior a una velocidad uniforme de 2400 ± 200 N/s hasta la rotura.

La máquina de ensayos utilizada fue una prensa hidráulica de 150 T marca Ibertest con automatización de Servosis. La *Fig. 3-15* muestra el equipo utilizado y la realización del ensayo.



Fig. 3-15: (a) Equipo Ibertest, (b) Proceso de rotura de semiprisma y (c) Semiprisma roto a compresión.

3.4.2.2 Determinación del coeficiente de migración de cloruros

El ensayo de determinación del coeficiente de migración de cloruros descrito en la norma (NT Build 492, 1999) tiene por objeto el estudio del comportamiento del hormigón frente al ataque de sales marinas.

Su aplicación en probetas de mortero cilíndricas puede dar una orientación del comportamiento durable de las muestras con diferentes adiciones en hormigón. Las probetas se ensayaron a la edad de 28 días de curado. Para ello se sacaron de la cámara y se dejaron secar durante 24 horas hasta el momento de su preconditionamiento. De las dos probetas cilíndricas disponibles se obtuvieron un total de dos cilindros de 50 mm de altura y 100 mm de diámetro para efectuar el ensayo.

Los iones de Cl^- presentes en aguas de mar, con un alto contenido en cloruro sódico (NaCl), o en las sales fundentes, atraviesan por distintos mecanismos (difusión, advección, migración, capilaridad o permeabilidad) el hormigón, pudiendo corroer por picadura las armaduras localmente. De esta forma los cloruros pueden ir reduciendo la sección resistente de las armaduras de acero de forma local, y reducir la capacidad portante del elemento estructural. Además los óxidos de hierro originados durante el proceso son altamente expansivos, lo cual produce grandes tensiones en el interior del hormigón, y finalmente, como consecuencia de las mismas, fisuración. De esta forma el proceso acaba con toda la capacidad portante de la estructura. Los ensayos para caracterizar el transporte de los iones cloruro en materiales de base cemento a partir de la difusión, en estado estacionario o no estacionario, presentan el inconveniente de que son muy lentos, razón por la cual se pueden emplear campos eléctricos para acelerar el proceso de difusión y obtener resultados similares en tiempos más cortos (Castellote-Armero, 1997). En la **Fig. 3-16** se muestran algunas fotos del ensayo.

El preconditionamiento se llevó a cabo creando vacío durante dos horas. Transcurrido este tiempo se añadió a la bomba de vacío una disolución saturada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pasada una hora se apagó la bomba de vacío y se dejaron las muestras inmersas en la disolución durante 18 ± 2 h.

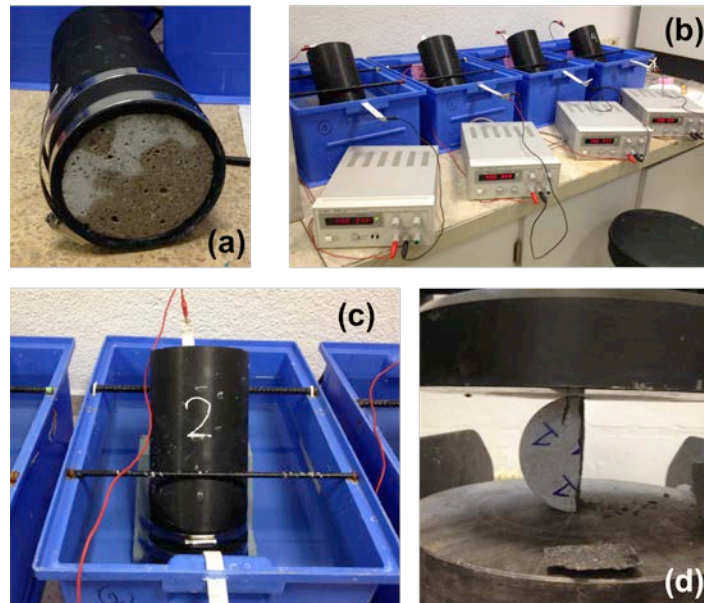


Fig. 3-16: Ensayo de migración de Cl^- (a) Probeta en tubo de caucho, (b) y (c) visión global del montaje y (d) Rotura diametral a compresión

Transcurrido ese tiempo se procedió a la colocación de las muestras en el dispositivo de ensayo, que consta de un cilindro en el que quedan embebidas las muestras, garantizándose que no haya filtración de líquidos entre las paredes del cilindro y la muestra.

El conjunto se colocó con una inclinación de 32° y se sumergió en una disolución de NaCl al 10% (disolución catódica), quedando en el seno de la disolución la cara de la muestra expuesta al ensayo. En la parte interna del cilindro se añadió una disolución de NaOH 0.3M (disolución anódica). A continuación, se conectó el cátodo al polo negativo y el ánodo al polo positivo. Una

vez conectados se tomaron los datos iniciales de intensidad y, en función de ellos, se ajustaron los parámetros de voltaje (de 10 a 60 V) y el tiempo de duración del ensayo (de 6 a 96 horas), de acuerdo con lo descrito en la norma (NT Build 492, 1999).

Una vez transcurrido el tiempo de aplicación de la diferencia de potencial, se retiraron las muestras del dispositivo. Para poder obtener los valores del coeficiente de migración de cloruros, primero se rompieron las probetas diametralmente a compresión y después se pulverizó sobre ellas nitrato de plata (AgNO_3). La plata precipita en contacto con el ion cloruro (Cl^-) lo que permite medir la profundidad de penetración de cloruros en la muestra tal y como refleja la **Fig. 3-17**. Con los datos del ensayo se puede calcular el coeficiente de migración de cloruros según la ecuación simplificada de la **Ec. 3-7** que se encuentra descrita en la norma finlandesa seguida para realizar este ensayo.

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \left(x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)L \cdot x_d}{U - 2}} \right) \quad \text{Ec. 3-7}$$

donde:

- D_{nssm} : coeficiente de migración de Cl^- ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$);
- T : temperatura media de la disolución anódica ($^{\circ}\text{C}$);
- L : espesor de la muestra (mm);
- U : valor absoluto del voltaje aplicado (V);
- t : duración del test (horas);
- x_d : media de las profundidades de penetración (mm).

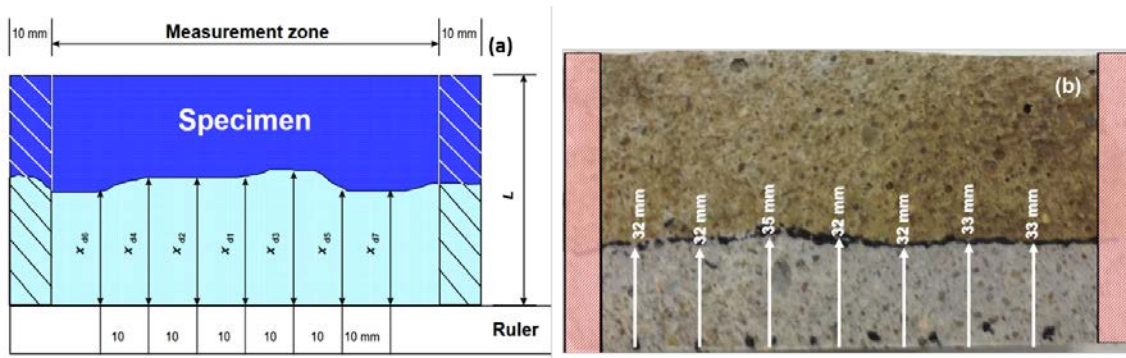


Fig. 3-17: Perfil de penetración de Cl^- : (a) Medida de la profundidad de la penetración de Cl^- en un corte y (b) ejemplo de una probeta ensayada.

3.4.2.3 Resistividad eléctrica

El ensayo de resistividad eléctrica se realizó conforme a lo descrito en la norma (UNE 83988-1, 2008) sobre la determinación de la resistividad eléctrica en hormigón.

Con objeto de aplicar en mortero este ensayo descrito para probetas de hormigón, se realizó una adaptación de la norma a probetas cilíndricas de mortero con las mismas características. En la

norma (UNE 83988-1, 2008) se establece que los ensayos se realizarán con un equipo de corriente continua. Sin embargo, en esta tesis doctoral se empleó un equipo *GIATEC RCON* que trabaja con corriente alterna (**Fig. 3-18**).

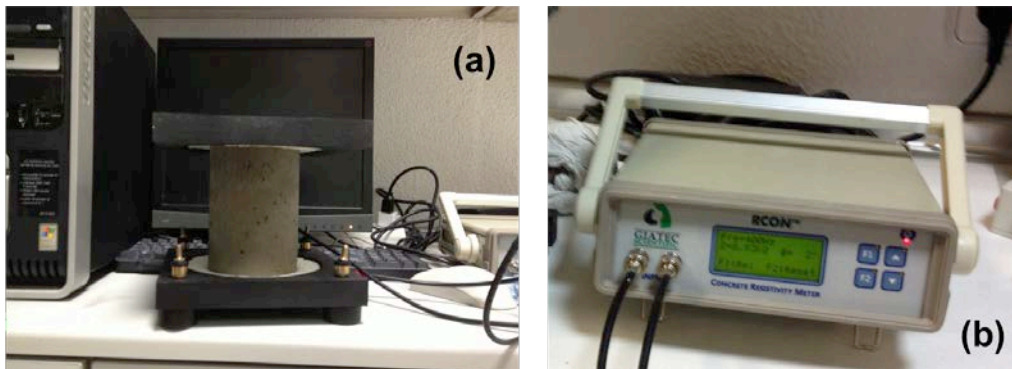


Fig. 3-18: Ensayo de resistividad eléctrica: (a) medición de probeta, (b) equipo de medida.

Las probetas, de dimensiones de 150 mm de altura y 100 mm de diámetro, se ensayaron a 28 días de curado. En primer lugar, fue necesario calibrar el equipo para confirmar el buen funcionamiento del mismo. Después se midió la resistencia eléctrica de las esponjas utilizadas en el ensayo, previamente saturadas con gel conductor, confirmando que su resistencia eléctrica no excedía de 100 Ω . Por último, se sacó del agua la probeta cilíndrica, se secó su superficie lateral y se realizó la lectura de la resistencia del conjunto.

Los cálculos se realizaron en función de la resistencia eléctrica, magnitud que viene dada por la ley de Ohm (**Ec. 3-8**) y que se define como la relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente que circula por el interior de la probeta. De cada probeta se tomaron dos lecturas de resistencia y se hizo la media (R_e).

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 3-8}$$

donde: R: resistencia eléctrica de la probeta (Ω)
 V: diferencia de potencial entre los electrodos (V)
 I: intensidad eléctrica que circula por el circuito (A).

El cálculo de la resistencia eléctrica de la probeta será igual a la resistencia eléctrica del conjunto (probeta + esponjas) menos la resistencia eléctrica de las esponjas. Con este dato se puede calcular la resistividad eléctrica. La expresión que permite calcular la resistividad viene dada por la **Ec. 3-9**

$$\rho_e = k \cdot R_e \quad \text{Ec. 3-9}$$

donde: ρ_e : resistividad eléctrica de la probeta (Ωm)
 k: constante de celda tal que $k = S/L$ (m)
 R_e : resistencia eléctrica de la probeta (Ω)

3.4.3 Probetas de hormigón

En este epígrafe tan solo se describirán los ensayos de asiento de cono de Abrams y resistencia a compresión, dado que el resto de ensayos realizados sobre las probetas de hormigón ya han sido

descritos en los epígrafes 3.4.1 y 3.4.2, para los materiales base cemento anteriores. En este caso es necesario volver a detallar el ensayo de resistencia a compresión debido a que hay cambios sustanciales en el mismo.

3.4.3.1 Asiento de cono de Abrams

El método seleccionado para determinar la docilidad del hormigón se corresponde con el Cono de Abrams. Dicho ensayo se llevó a cabo siguiendo la norma (UNE-EN 12350-2, 2009).

Para llevar a cabo este ensayo se requiere una cantidad mínima de hormigón fresco de ocho litros, del volumen total de la amasada. Previamente a esto se coloca un molde troncocónico de 10 y 20 cm de diámetros superior e inferior, y altura 30 cm, sobre una plancha metálica. Estos elementos deben estar limpios y humedecidos. Es necesario garantizar la presión del cono sobre la plancha durante el llenado, para lo que se utilizan los salientes laterales del cono, que pisa el operario durante el ensayo. Se procede al llenado del molde en tres tongadas, cada una de las cuales se consolida con veinticinco golpes utilizando una varilla-pisón. Los golpes se distribuyen por toda la superficie de la capa, haciendo una espiral en el centro y una circunferencia en la parte exterior. Además, se debe asegurar que la varilla penetra hasta la capa inferior para coser las tongadas.

Una vez llenado el molde, se enrasa la superficie superior y se limpia la zona adyacente a la base para poder elevar en dirección vertical el molde (5 a 12 segundos). La medición se obtiene de la diferencia existente entre la parte superior del molde y la zona media más elevada del hormigón fresco. En la *Fig. 3-19* se muestran imágenes de este ensayo.



Fig. 3-19: Ensayo de asiento mediante el cono de Abrams.

3.4.3.1 Ensayo de resistencia a compresión

El ensayo de resistencia a compresión a las edades de 7 y 28 días de curado sobre las probetas de hormigón se llevó a cabo siguiendo la norma (UNE-EN 12390-3, 2009). Para la realización de este ensayo se emplearon probetas de hormigón de 150 mm de diámetro y 300 mm de altura.

Antes de someter las probetas al ensayo se acondicionaron para el mismo. Dicho acondicionamiento consistió en rectificar la cara de la probeta que permaneció expuesta al aire durante el moldeo con el fin de asegurar que las caras sometidas a la carga durante el ensayo sean perfectamente planas y paralelas. La otra cara circular se hormigona contra la superficie

interior del molde, que ya está rectificadas. Una vez preparada la probeta, ésta se coloca en la prensa IBERTEST (la misma que se utilizó en la resistencia a compresión de las probetas prismáticas de mortero) para ser sometida a carga de compresión hasta alcanzar la rotura. En la *Fig. 3-20* se recogen las imágenes del ensayo y del acondicionamiento de las probetas para el mismo.



Fig.3-20: Ensayo de resistencia a compresión: (a) Rectificado de probeta, (b) Probeta en proceso de ensayo, (c) y (d) Probeta ensayada.

- CAPÍTULO 4 -

RESULTADOS

4. Resultados

4.1 Ensayos de Pasta

4.1.1 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)

Los resultados de ATG/ATD para las muestras de pasta de cemento en función del tiempo se muestran desde la *Fig. 4-1* hasta la *Fig. 4-19*. En los ejes de ordenadas se representan los valores de ATG en porcentaje en función del peso de la muestra a 45°C (eje 1) y los valores de ATD en μV (eje 2), frente a la temperatura en grados centígrados en el eje de abscisas.

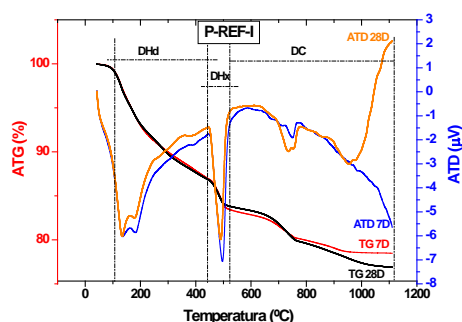


Fig. 4-1

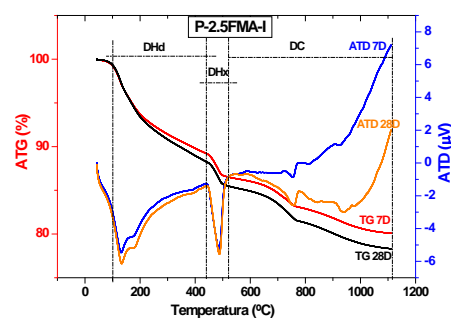


Fig. 4-2

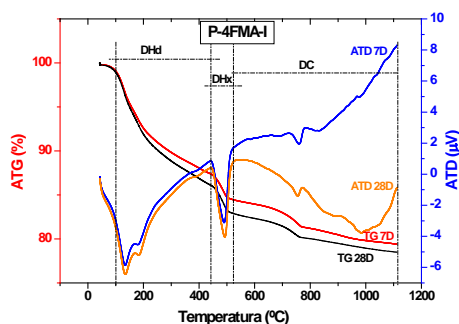


Fig. 4-3

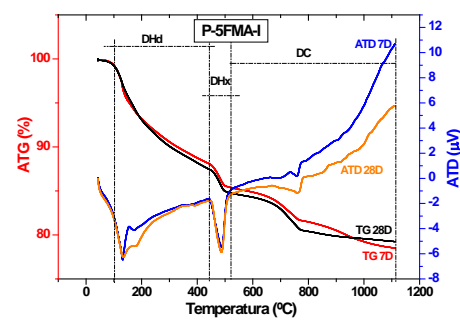


Fig. 4-4

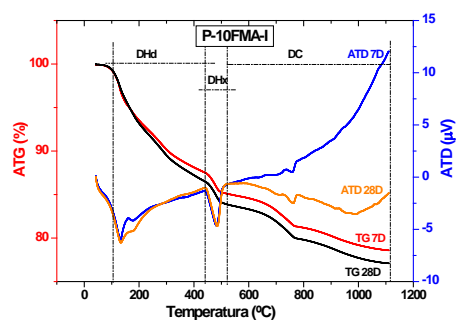


Fig. 4-5

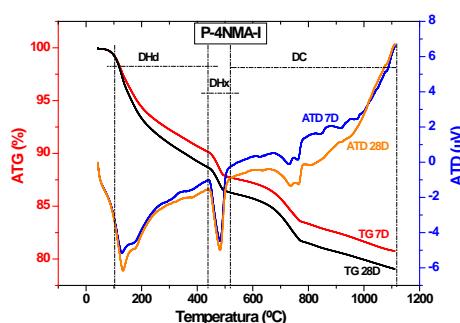


Fig. 4-6

De la Fig. 4-1 a la Fig. 4-6: ATG/ATD para las muestras P-REF-I, P-2.5FMA-I, P-4FMA-I, P-5FMA-I y P-4NMA-I a las edades de 7 y 28 días

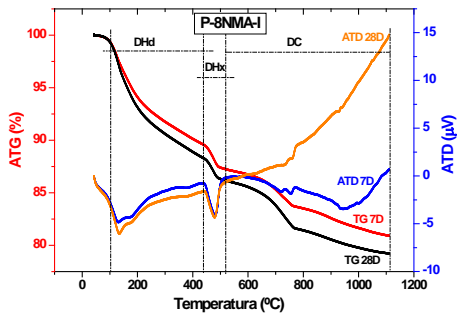


Fig. 4-7

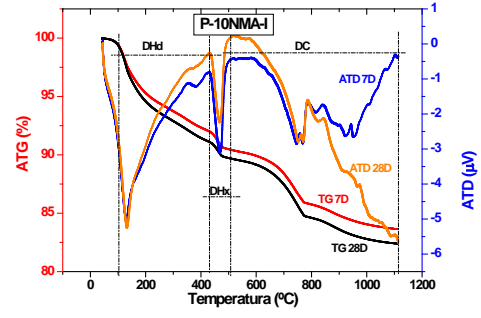


Fig. 4-8

Fig. 4-7 y Fig. 4-8: ATG/ATD para la muestras P-8NMA-I y P-10NMA-I a las edades de 7 y 28 días

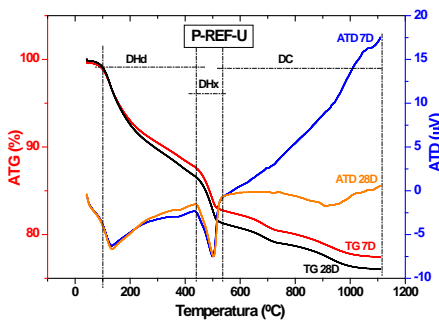


Fig. 4-9

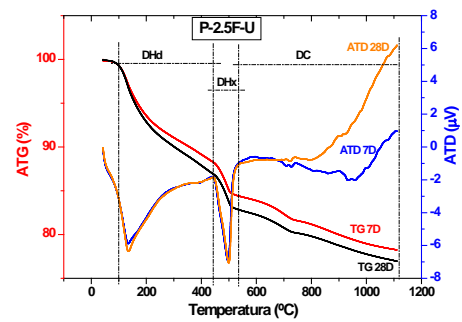


Fig. 4-10

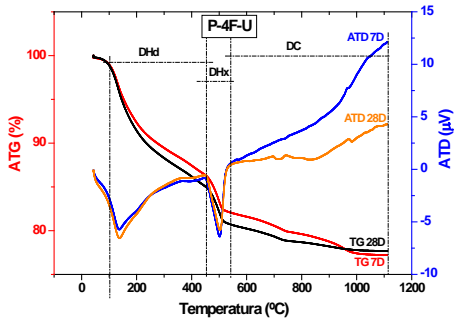


Fig. 4-11

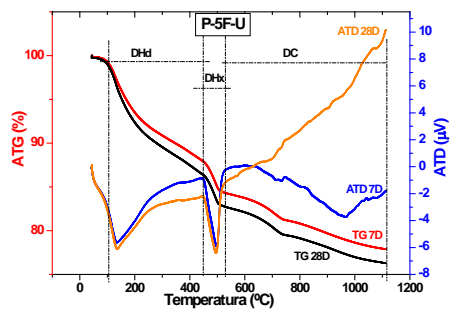


Fig. 4-12

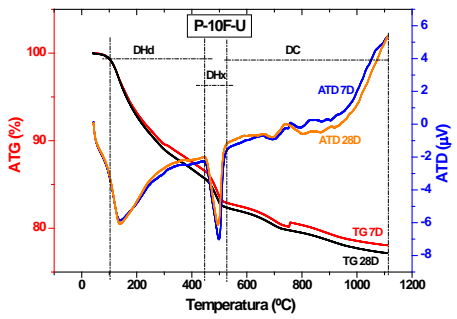


Fig. 4-13

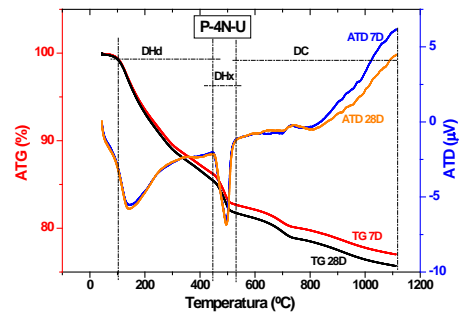


Fig. 4-14

De la Fig. 4-9 a la Fig. 4-14: ATG/ATD para la muestras P-REF-U, P-2.5F-U, P-4F-U, P-5F-U, P-10F-U y P-4N-U a las edades de 7 y 28 días

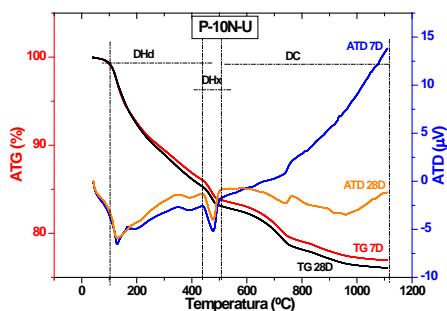


Fig. 4-15

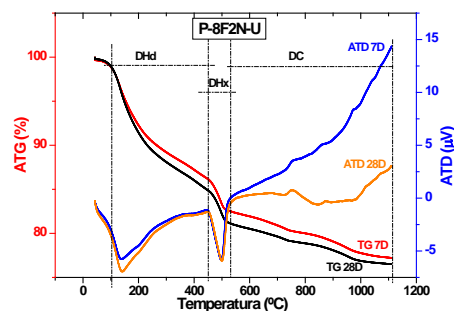


Fig. 4-16

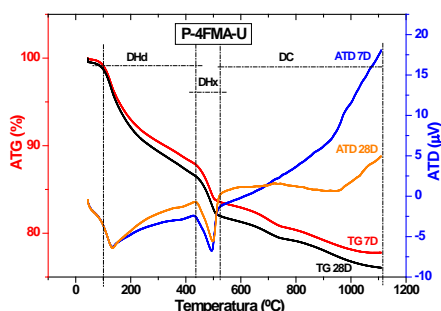


Fig. 4-17

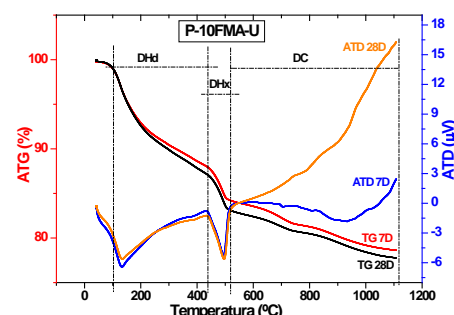


Fig. 4-18

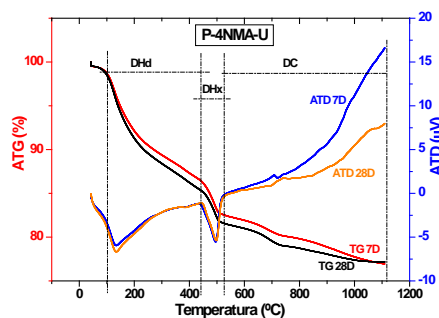


Fig. 4-19

De la Fig. 4-15 a la Fig. 4-19: ATG/ATD para la muestras P10N-U, P-8F2N-U, P-4FMA-U, P-10FMA-U y P-4NMA-U a las edades de 7 y 28 días

En las *Tablas 4-1, 4-2 y 4-3* se muestran los valores obtenidos en estos ensayos para los tres grupos de muestras estudiados a 7 y 28 días. En estas tablas se recoge la pérdida de masa asignada a la pérdida de agua combinada con el gel C-S-H, los aluminatos y los sulfoaluminatos (deshidratación)(DHd), la pérdida de masa correspondiente al agua combinada con la portlandita (deshidroxilación)(DH_x) y la pérdida de masa correspondiente a la pérdida de CO₂ que genera la descomposición de los carbonatos de la muestra (descarboxilación)(DC). Además se recoge el porcentaje de portlandita equivalente y el grado de hidratación de los grupos de muestras estudiados.

Tabla 4-1: Resultados ATG/ATD para el grupo de muestras CEM I 52.5 R en pasta de cemento

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-REF-I	7	12.535	3.593	4.883	5.603	65.6
	28	12.595	3.045	6.867	5.892	67.3
P-4FMA-I	7	12.301	3.096	4.963	5.115	65.8
	28	13.521	3.417	4.273	5.165	73.1
P-5FMA-I	7	11.837	2.769	6.905	5.594	65.2
	28	12.542	2.693	5.557	4.966	68.2
P-10FMA-I	7	13.206	2.416	6.607	5.119	76.6
	28	14.404	2.634	6.851	5.437	85.3
P-4NMA-I	7	9.578	2.349	6.941	5.172	51.2
	28	11.268	2.248	7.324	5.244	61.1
P-8NMA-I	7	10.743	2.334	6.449	4.972	59.2
	28	12.212	2.038	7.082	4.935	68.7
P-2.5FMA-I	7	10.424	2.672	6.462	5.315	54.6
	28	11.485	2.763	7.205	5.710	61.4
P-10NMA-I	7	8.313	1.538	6.903	4.362	45.4
	28	9.328	1.343	7.396	4.369	51.8

Tabla 4-2: Resultados ATG/ATD para el grupo de muestras Ultraval electrodepositadas en pasta de cemento

Muestra	Edad de Curado	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-REF-U	7	11.319	5.143	5.233	7.284	59.9
	28	12.626	5.523	5.119	7.617	68.1
P-4F-U	7	13.281	4.490	4.830	6.466	73.1
	28	14.591	4.531	2.978	5.749	80.0
P-4N-U	7	13.874	3.519	5.740	5.867	77.0
	28	14.655	3.642	6.109	6.141	82.6
P-10F-U	7	14.270	3.792	4.851	5.776	83.9
	28	15.303	3.417	5.217	5.551	90.4
P-10N-U	7	14.867	2.226	6.861	5.033	88.1
	28	15.755	2.156	7.043	5.037	94.5
P-8F2N-U	7	14.200	3.934	5.139	6.036	83.5
	28	15.779	4.027	4.408	5.830	93.6
P-8N-U	7	13.272	2.756	6.085	5.245	69.6
	28	---	--	--	--	--
P-5F-U	7	11.944	3.769	6.488	6.423	66.1
	28	13.398	3.745	6.513	6.411	75.6
P-2.5F-U	7	11.337	3.904	6.242	6.457	61.0
	28	12.811	4.074	5.937	6.503	69.9

Tabla 4-3: Resultados ATG/ATD para el grupo de muestras Ultraval con adición de nano y microsílíce de modo convencional en pasta de cemento

Muestra	Edad de Curado	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-REF-U	7	11.319	5.143	5.233	7.284	59.9
	28	12.626	5.523	5.119	7.617	68.1
P-4FMA-U	7	11.708	4.637	5.597	6.927	64.1
	28	12.786	4.922	5.701	7.254	71.4
P-4NMA-U	7	12.879	4.214	5.459	6.447	71.0
	28	14.040	3.934	4.269	5.680	77.0
P-10FMA-U	7	12.340	4.124	5.378	6.324	71.1
	28	13.390	4.392	5.066	6.464	78.4

4.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si (^{29}Si -MAS-RMN)

Los resultados obtenidos mediante el análisis por ^{29}Si -MAS-RMN de las muestras de pasta de cemento objeto de estudio para las edades de 7 y 28 días se muestran desde la Fig. 4-20 hasta la Fig. 4-57.

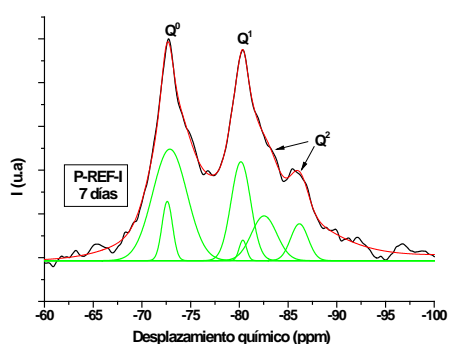


Fig. 4-20

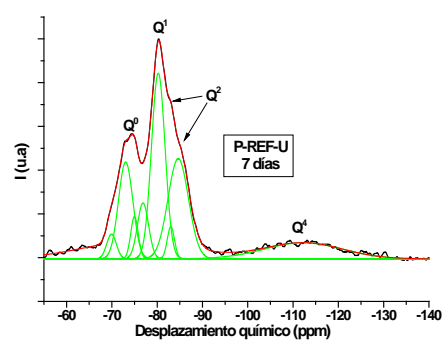


Fig. 4-21

Fig. 4-20 y Fig 4-21: ^{29}Si -MAS-RMN para la muestra P-REF-I y P-REF-U a la edad de 7 días

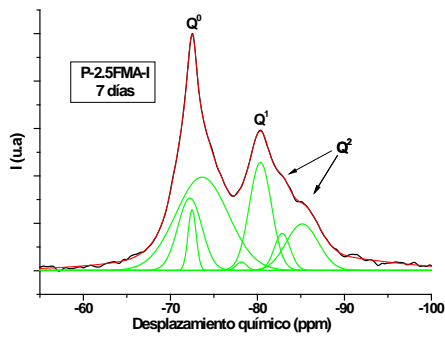


Fig. 4-22

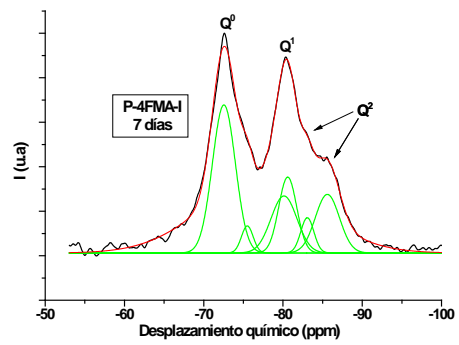


Fig. 4-23

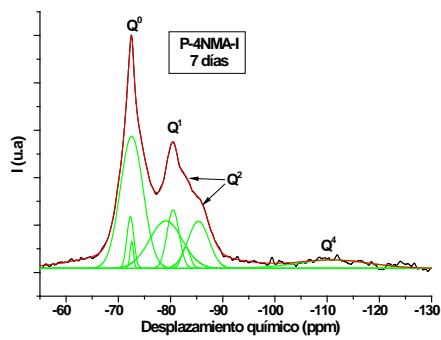


Fig. 4-24

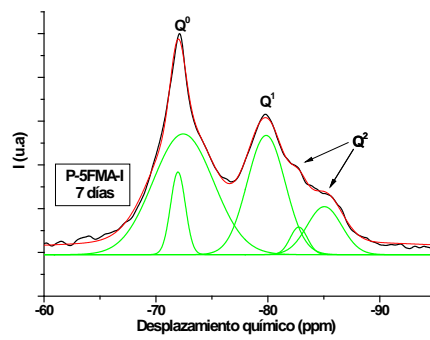


Fig. 4-25

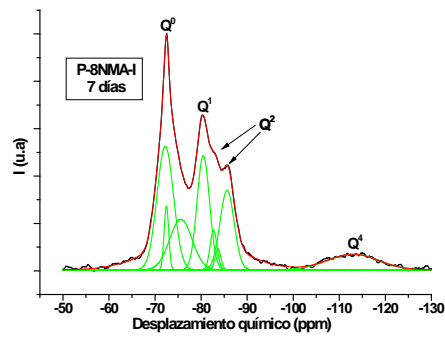


Fig. 4-26

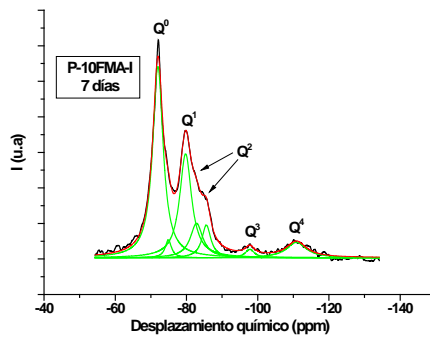


Fig. 4-27

De la Fig. 4-22 a la Fig. 4-27: ^{29}Si -MAS-RMN para la muestra P-2.5FMA-I, P-4FMA-I, P-4NMA-I, P-5FMA-I, P-8NMA-I, P-10FMA-I a la edad de 7 días.

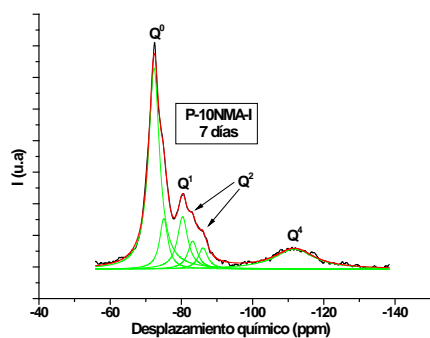


Fig. 4-28

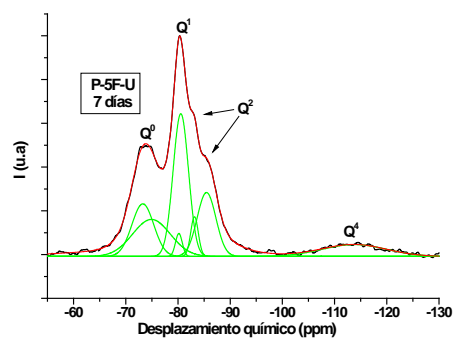


Fig. 4-29

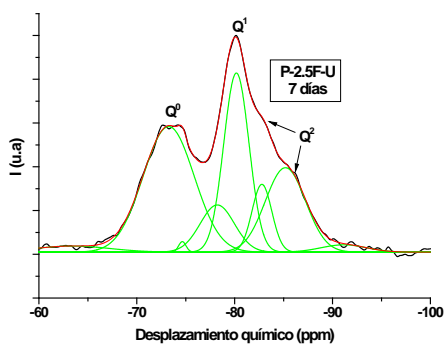


Fig. 4-30

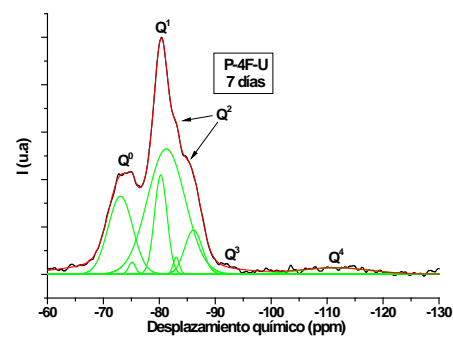


Fig. 4-31

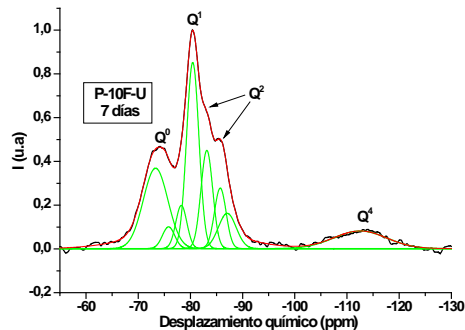


Fig. 4-32

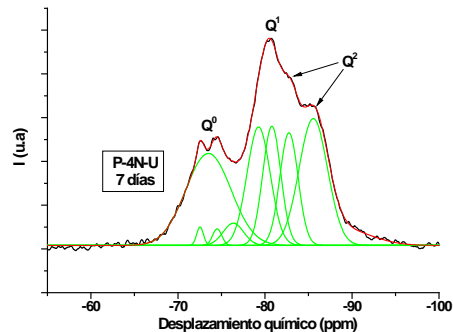


Fig. 4-33

De la Fig. 4-28 a la Fig. 4-33: ^{29}Si -MAS-RMN para la muestra P-10NMA-I, P-5F-U, P-2.5F-U, P-4F-U, P-10F-U, P-4N-U a la edad de 7 días.

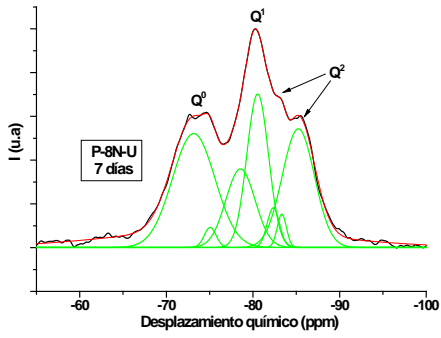


Fig. 4-34

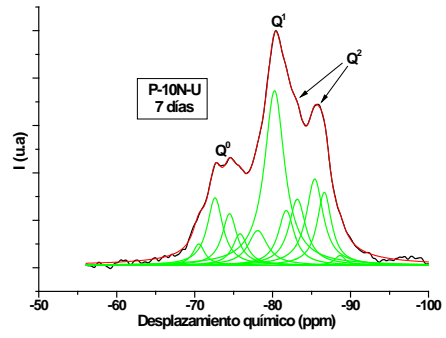


Fig. 4-35

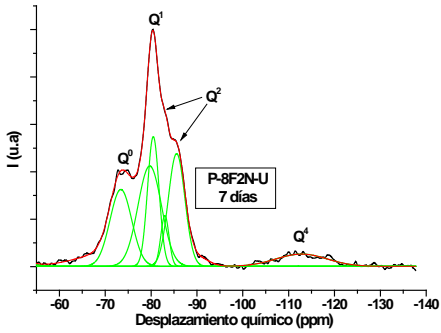


Fig. 4-36

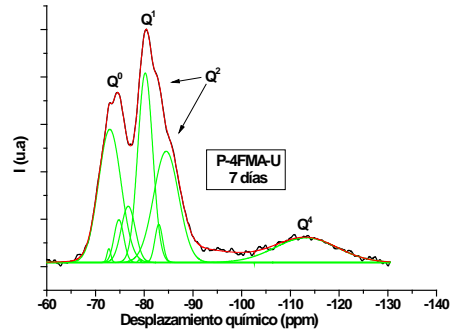


Fig. 4-37

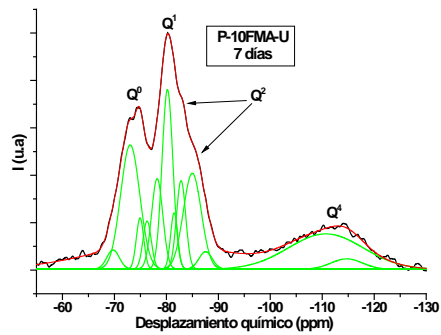


Fig. 4-38

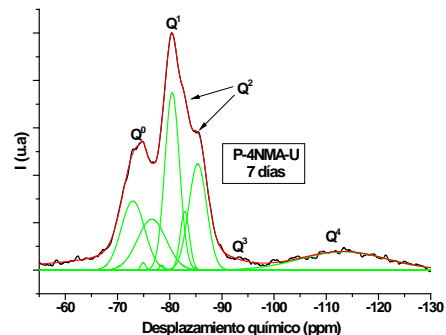


Fig. 4-39

De la Fig. 4-34 a la Fig. 4-39: ^{29}Si -MAS-RMN para la muestra P-8N-U, P-10N-U, P-8F2N-U, P-4FMA-U, P-10FMA-U, P-4NMA-U a la edad de 7 días.

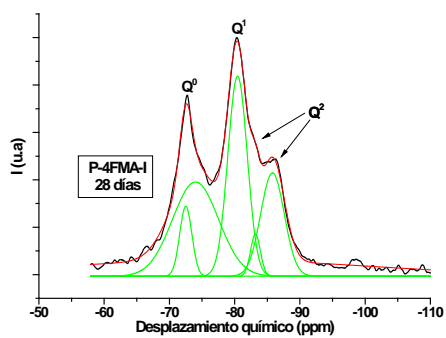


Fig. 4-40

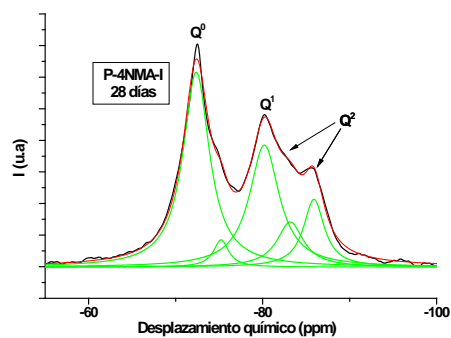


Fig. 4-41

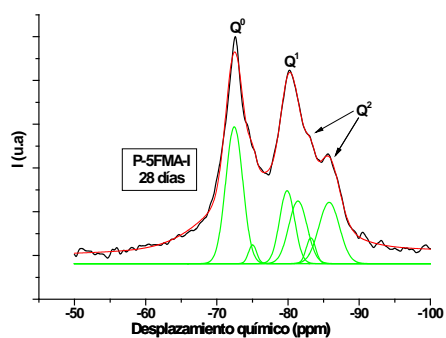


Fig. 4-42

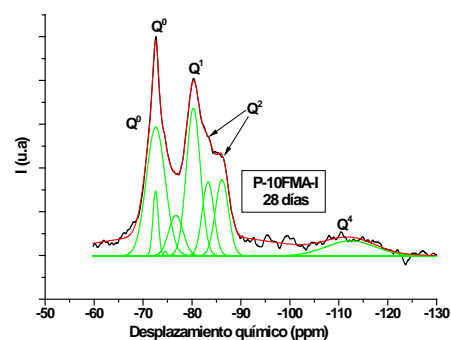


Fig. 4-43

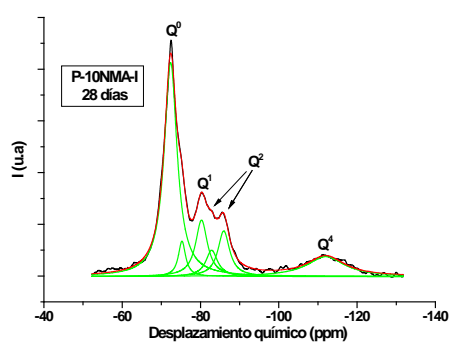


Fig. 4-44

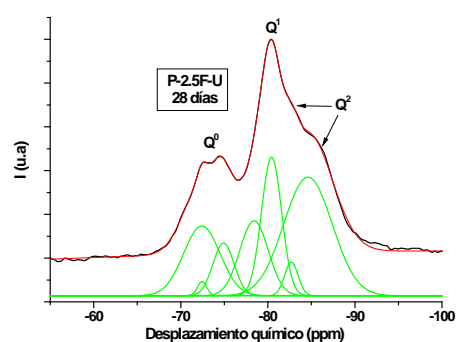


Fig. 4-45

De la Fig. 4-40 a la Fig. 4-45: ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-4FMA-I, P-4NMA-I, P-5FMA-I, P-10FMA-I, P-10NMA-I y P-2.5F-U a la edad de 28 días.

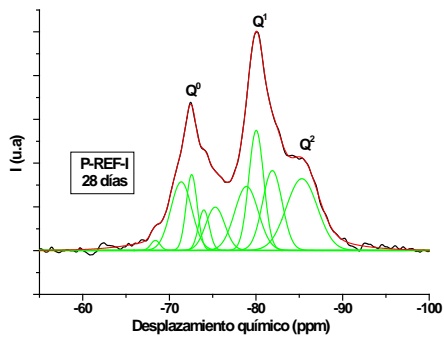


Fig. 4-46

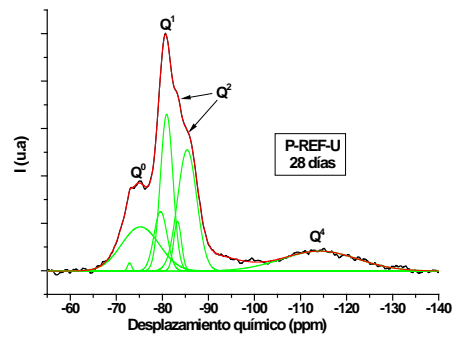


Fig. 4-47

Fig. 4-46 y Fig. 4-47: ^{29}Si -MAS-RMN para la muestra P-REF-I y P-REF-U a la edad de 28 días

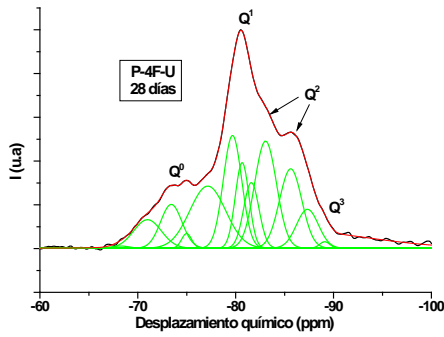


Fig. 4-48

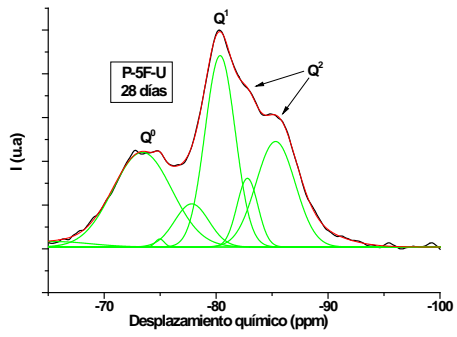


Fig. 4-49

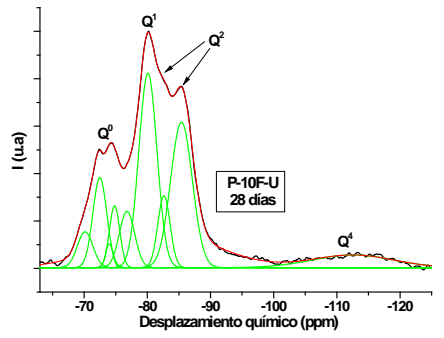


Fig. 4-50

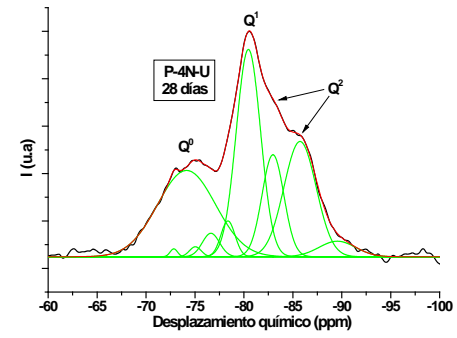


Fig. 4-51

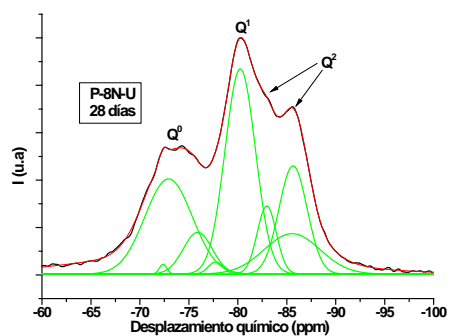


Fig. 4-52

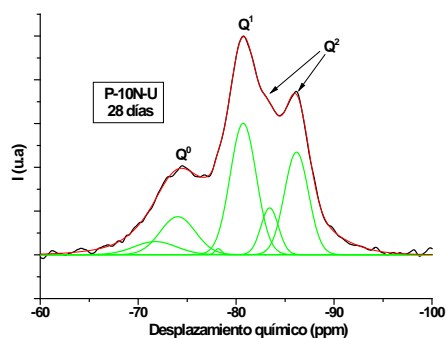


Fig. 4-53

De la Fig. 4-48 a la Fig. 4-53: ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-4F-U, P-5-F, P-10F-U, P-4N-U, P-8N-U y P-10N-U a la edad de 28 días.

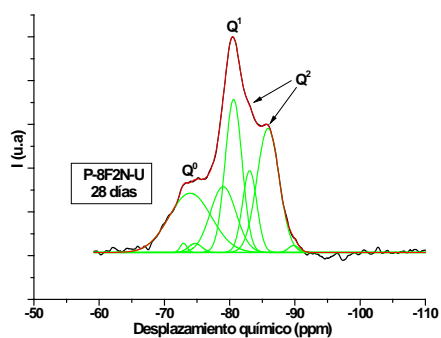


Fig. 4-54

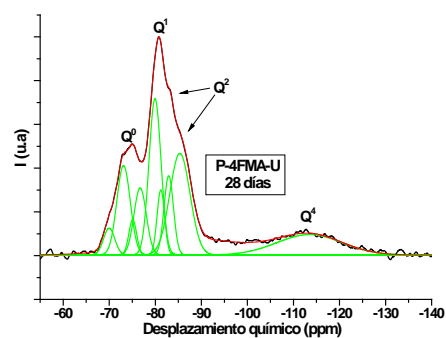


Fig. 4-55

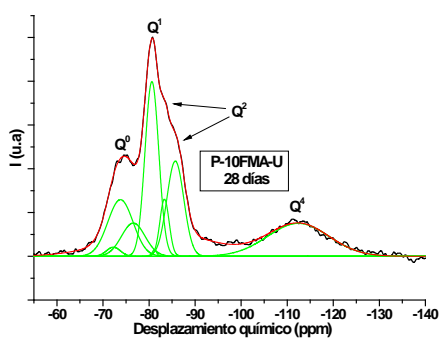


Fig. 4-56

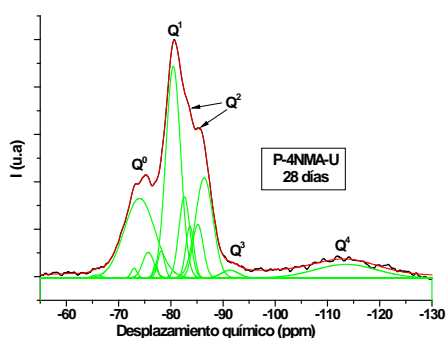


Fig. 4-57

De la Fig. 4-54 a la Fig. 4-57: ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-8F2N-U, P-4FMA-F, P-10FMA-U, P-4NMA-U a la edad de 28 días.

En las gráficas (desde la **Fig. 4-20** a la **Fig. 4-57**) se observa en negro la curva experimental, en verde las curvas de deconvolución correspondientes a cada una de las señales del espectro y en rojo la curva correspondiente al sumatorio de todas las curvas de deconvolución.

A través de la deconvolución de los espectros podemos calcular los porcentajes de las unidades Q^n de cada una de las muestras (Lippmaa, 1984, Richardson, 1999) teniendo en cuenta las áreas de cada una de las señales y el área total de los espectros. La asignación de los intervalos de desplazamiento químico (δ) para cada una de las señales se muestran en la **Tabla 4-4**. Dichos intervalos se recogen en numerosas referencias bibliográficas (Skibsted, 1990; Masse, 1993; Cong, 1996; Faucon, 1999; Sun, 1999; Richarson, 2010; Rejmak, 2012; Bach, 2012)

Tabla 4-4: Rango de desplazamientos químicos en ppm.

Rango de desplazamientos químicos (ppm)					
Q^0	Q^1	Q^2	$Q^2(1Al)$	Q^3	Q^4
[-69, -75]	[-76, -80]	[-82, -83] [-85, -86]	[-81, -82]	[-86, -100]	[-103,-115]

Una vez realizada la deconvolución de los espectros de ^{29}Si -MAS-RMN obtenidos experimentalmente, se pueden utilizar los datos recabados en cada uno de ellos para calcular diversos parámetros como el grado de hidratación de la pasta en general o grado de polimerización lineal (P), la longitud media de la cadena de silicatos del gel C-S-H (MCL) y la relación entre el calcio y el silicio (Ca/Si) que presentan dichos geles.

Para el cálculo del grado de polimerización de las muestras de pasta objeto de estudio se empleó la siguiente ecuación (Dolado, 2007).

$$P(\%) = 100 - Q^0(\%) \quad \text{Ec. 4-1}$$

donde: P : grado de polimerización lineal (%);
 Q^0 : representa los tetraedros aislados o monómeros

Para el cálculo de la longitud media de las cadenas de silicato en el gel C-S-H se emplea la ecuación descrita por Richardson (Richardson, 1999; Dolado,2007; Gaitero, 2008; Richardson, 2010).

$$MCL = \frac{2(Q^1 + Q^2 + 3/2Q^2(1Al))}{Q^1} \quad \text{Ec. 4-2}$$

donde: MCL : longitud media de las cadenas de silicatos en el gel C-S-H
 Q^1 : representa los tetraedros de final de cadena o diméricos
 Q^2 : representa los tetraedros que ocupan posiciones intermedias en la cadena

Para el cálculo de la relación Ca/Si de los geles C-S-H para estructuras tipo jenita o tobermorita de las muestras de pasta objeto de estudio en esta tesis doctoral se emplean las ecuaciones **Ec. 4-3** y **Ec. 4-4**, respectivamente.

$$Ca/Si = \frac{9}{12}(q + 2) \quad \text{Ec. 4-3}$$

$$\text{Ca/Si} = \frac{5}{12}(q + 2) \quad \text{Ec. 4-4}$$

donde q hace referencia al cociente $\frac{Q^1}{Q^1 + Q^2}$

Estas ecuaciones fueron propuestas por Richardson y Groves (Richardson, 1992) y permiten establecer correlaciones entre la composición y la estructura. Las ecuaciones se basan en la aceptación de que las cadenas de C-S-H siguen el modelo *dreierketten*, es decir los silicatos tetraédricamente coordinados se repiten a intervalos de tres tetraedros.

Como puede observarse en las **Figuras 4-21 y 4-47**, en el caso de las muestras de referencia ultraval se detectó la aparición de una señal en el rango que se asigna a Q^4 , incompatible con dichas muestras, por lo que inequívocamente se asignó a un componente de carácter silicio del equipo, extrínseco a dichas muestras. Esta circunstancia también afectó a las muestras P-4FMA-U, P-4NMA-U y P-10FMA-U a las edades de curado estudiadas (**Figuras 4-37, 4-38, 4-39, 4-55, 4-56 y 4-57**), por lo que hubo de tenerse en cuenta en el análisis de los datos de dichos especímenes. Con objeto de eliminar esta componente externa a las muestras, el tratamiento de los datos se ha realizado aplicando una corrección a las señales de la muestra P-REF-U. Ésta pudo realizarse a partir de los datos obtenidos durante la estancia en la Universidad de Aarhus (Dinamarca). Tras la deconvolución de los datos de la misma muestra en distintos espectrómetros, se obtuvo el porcentaje de Q^4 externo a las muestras. Posteriormente, en el análisis de las muestras con adiciones dicho porcentaje se restó asignando proporcionalmente su contribución a las demás señales del espectro.

En las **Tablas 4-5, 4-6 y 4-7** se recogen los valores de P, MCL y la relación Ca/Si para los tres grupos de muestras de pasta de cemento estudiadas a la edad de curado de 7 y 28 días.

Tabla 4-5: Valores de porcentaje de integral de las señales de espectro, MCL, relación Ca/Si y P para el conjunto de muestras CEM I 52.5 R en pasta de cemento.

Muestras	Edad de curado	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si	P (%)
P-REF-I	7	54.6	23.8	21.5	--	---	3.81	T=1.06;J=1.89	45.4
	28	33.8	30.8	35.4	--	---	4.30	T=1.03; J=1.85	66.2
P-2.5FMA-I	7	54.5	29.6	15.9	--	---	3.07	T=1.11; J=1.99	45.5
	28	---	---	---	---	---	----	-----	----
P-4FMA-I	7	44.1	33.7	22.2	--	--	3.32	T=1.09; J=1.95	55.9
	28	43.7	32.3	23.9			3.48	T=1.08; J=1.93	56.3
P-5FMA-I	7	56.1	29.8	14.0	--	--	2.93	T=1.12; J=2.01	43.9
	28	39.9	36.1	24.0	--	--	3.33	T=1.09; J=1.95	60.1
P-10FMA-I	7	47.1	26.0	13.3	2.9	10.6	3.02	T=1.12; J=2.00	52.9
	28	35.3	24.0	31.7	--	9.0	4.64	T=1.02; J=1.82	64.7
P-4NMA-I	7	45.8	30.3	15.7	--	8.2	3.04	T=1.12; J=1.99	54.2
	28	46.8	30.7	22.5	--	---	3.46	T=1.08; J=1.93	53.2
P-8NMA-I	7	47.9	19.2	20.8	--	12.1	4.17	T=1.04 J=1.86	52.1
	28	---	---	---	---	---	---	-----	---
P-10NMA-I	7	58.8	12.2	10.7	--	18.3	3.75	T=1.06; J=1.90	41.1
	28	53.2	15.1	17.3	--	14.4	4.29	T=1.03; J=1.85	46.8

Tabla 4-6: Valores de porcentaje de integral de las señales de espectro, MCL, relación Ca/Si y P para el conjunto de muestras Ultraval electrodepositadas.

Muestras	Edad de Curado	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si	P (%)
P-REF-U	7	40.0	31.3	28.7	--	---	3.83	T=1.05; J=1.89	60.0
	28	27.1	37.3	35.6	---	---	3.91	T=1.05; J=1.88	72.9
P-2.5F-U	7	37.3	35.4	27.3	--	--	3.54	T=1.05; J=1.88	62.7
	28	25.3	33.0	41.7	---	---	4.52	T=1.02; J=1.83	74.7
P-4F-U	7	25.7	34.4	33.9	0.7	5.3	3.97	T=1.05; J=1.88	74.3
	28	14.1	40.9	44.6	0.4	---	4.18	T=1.04; J=1.86	85.9
P-5F-U	7	35.6	32.8	20.9	--	10.6	3.27	T=1.10; J=1.96	64.4
	28	32.1	38.4	29.5	--	--	3.54	T=1.08; J=1.92	67.9
P-10F-U	7	32.3	27.2	29.4	--	11.1	4.16	T=1.04; J=1.86	67.7
	28	23.5	30.1	39.9	--	6.5	4.65	T=1.02; J=1.82	76.5
P-4N-U	7	29.5	37.3	33.1	--	--	3.77	T=1.06; J=1.90	70.4
	28	29.3	33.8	36.9	--	--	4.18	T=1.04; J=1.86	70.7
P-8N-U	7	33.2	36.7	30.0	--	--	3.63	T=1.07; J=1.91	66.8
	28	31.6	33.2	35.1	--	--	4.11	T=1.04; J=1.86	68.3
P-10N-U	7	28.7	36.8	34.8	--	--	3.89	T=1.05; J=1.88	71.2
	28	22.2	39.7	38.1	---	---	3.92	T=1.05; J=1.88	77.8
P-8F2N-U	7	23.3	43.7	23.1	--	9.9	3.05	T=1.11; J=1.99	76.6
	28	24.4	39.1	36.5	--	--	3.87	T=1.06; J=1.89	75.6

Tabla 4-7: Valores de porcentaje de integral de las señales de espectro, MCL, relación Ca/Si y P para el conjunto de muestras Ultraval con adición de nano y microsílíce de modo convencional en pasta de cemento.

Muestras	Edad de Curado	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si	P (%)
P-REF-U	7	40.0	31.3	28.7	--	---	3.83	T=1.05; J=1.89	60.0
	28	27.1	37.3	35.6	---	---	3.91	T=1.05; J=1.88	72.9
P-4FMA-U	7	36.5	31.3	28.3	--	3.5	3.81	T=1.05; J=1.89	63.5
	28	32.5	33.7	30.9	--	2.9	3.83	T=1.05; J=1.89	67.5
P-10FMA-U	7	31.3	31.8	26.5	--	10.4	3.67	T=1.06; J=1.91	68.7
	28	25.3	34.3	31.9	--	8.5	3.86	T=1.05; J=1.89	74.7
P-4NMA-U	7	35.9	36.0	28.1	--	--	3.56	T=1.07; J=1.92	64.1
	28	28.0	38.6	33.3	---	---	3.72	T=1.06; J=1.90	71.9

4.1.3 Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM)

En las *Tablas 4-8, 4-9 y 4-10* se muestran los valores obtenidos de diámetro crítico (δ_c), diámetro umbral (δ_u), radio medio (R_m), porosidad total (P_t) y volumen total intruído (V_{ii}) para los tres grupos de muestras de pasta estudiados a la edad de 28 días de curado. El diámetro crítico se corresponde con el máximo de la distribución diferencial de tamaños de poro (Segura, 2008). El diámetro umbral puede definirse como el mayor diámetro en el que se detecta una intrusión apreciable, proporcionando una estimación del diámetro a partir del cual comienza la percolación del sistema. Es fundamental definir qué volumen de mercurio representa una intrusión apreciable, en este trabajo se ha considerado como diámetro umbral aquel que se corresponde a un incremento en el volumen de poro intruído de más del 2%. El radio medio se encuentra relacionado con la conectividad de los poros y hace referencia a la media ponderada respecto al volumen intruído en el correspondiente radio de poro. La porosidad total nos indica el volumen total de poros respecto al volumen total del material (Bermejo, 2010). Por otro lado en las *Tablas 4-11, 4-12 y 4-13* se muestra la distribución del tamaño de poro para los tres conjuntos de muestras de pasta de cemento estudiados a la edad de curado de 28 días.

Tabla 4-8: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ii} para el conjunto de muestras de CEM I 52.5 R en pasta de cemento.

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ii} (mL/g)
P-REF-I	0.063	0.148	0.053	15.5	0.086
P-4FMA-I	0.062	0.120	0.044	16.7	0.093
P-5FMA-I	0.094	0.811	0.061	17.8	0.101
P-4NMA-I	0.121	0.351	0.045	18.0	0.101
P-10NMA-I	1.356	2.080	0.085	19.1	0.099
P-10FMA-I	0.121	0.430	0.067	17.4	0.099

Tabla 4-9: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para el conjunto de muestras de ultraval con adiciones electrodepositadas.

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-REF-U	0.033	0.077	0.031	13.5	0.075
P-4F-U	0.026	0.061	0.023	11.4	0.062
P-4N-U	0.040	0.358	0.047	14.2	0.079
P-10F-U	0.062	0.286	0.043	12.0	0.068
P-10N-U	0.017//0.063	0.123	0.024	16.9	0.104
P-8F2N-U	0.017	0.040	0.021	11.7	0.065
P-5F-U	0.075	0.358	0.046	13.9	0.077

Tabla 4-10: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para el conjunto de muestras de ultraval con adición de nano y microsíllice de modo convencional en pasta de cemento.

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-REF-U	0.033	0.077	0.031	13.5	0.075
P-4FMA-U	0.032	0.280	0.033	15.1	0.086
P-4NMA-U	0.020	0.050	0.023	13.7	0.077
P-10FMA-U	0.040	0.232	0.032	15.5	0.090

Tabla 4-11: Volumen porcentual según el tamaño de poro para el conjunto de muestras de CEM I 52.5 R en pasta de cemento.

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-REF-I	3.42	14.56	80.07	1.94
P-4FMA-I	3.17	21.88	73.11	1.84
P-5FMA-I	3.31	15.30	79.56	1.82
P-4NMA-I	6.50	18.59	73.81	1.09
P-10NMA-I	2.77	12.90	83.35	0.98
P-10FMA-I	3.26	11.13	83.73	1.88

Tabla 4-12: Volumen porcentual según el tamaño de poro para el conjunto de muestras de ultraval con adiciones electrodepositadas.

Muestra	Capilares pequeños (2.5 nm < ϕ < 10 nm) (%)	Capilares medianos (10 nm < ϕ < 50 nm) (%)	Capilares grandes (50 nm < ϕ < 10 μ m) (%)	Macroporos ϕ > 10 μ m (%)
P-REF-U	4.49	68.44	25.70	1.37
P-4F-U	8.96	76.88	12.11	2.50
P-4N-U	2.90	39.26	56.69	1.15
P-10F-U	7.13	19.92	63.60	9.36
P-10N-U	6.56	53.45	31.63	2.37
P-8F2N-U	8.41	78.89	10.27	2.44
P-5F-U	5.28	20.20	72.76	1.77

Tabla 4-13: Volumen porcentual según el tamaño de poro para el conjunto de muestras de Ultraval con adición de nano y microsíllice de modo convencional en pasta de cemento.

Muestra	Capilares pequeños (2.5 nm < ϕ < 10 nm) (%)	Capilares medianos (10 nm < ϕ < 50 nm) (%)	Capilares grandes (50 nm < ϕ < 10 μ m) (%)	Macroporos ϕ > 10 μ m (%)
P-REF-U	4.49	68.44	25.70	1.37
P-4FMA-U	6.50	49.83	42.07	1.60
P-4NMA-U	6.88	78.44	13.65	1.03
P-10FMA-U	6.69	50.85	41.20	1.25

El logaritmo de la intrusión diferencial de mercurio y el volumen de intrusión acumulado a la edad de 28 días de curado frente al tamaño de poro para las muestras de pasta de cemento se muestran desde la **Fig. 4-58** hasta la **Fig. 4-89**.

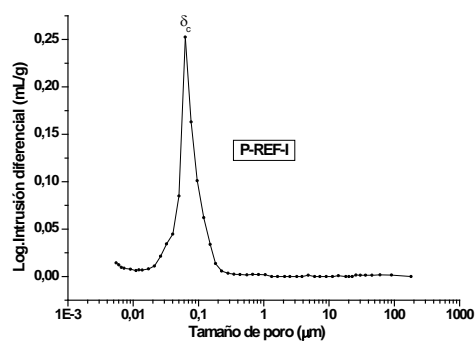


Fig. 4-58

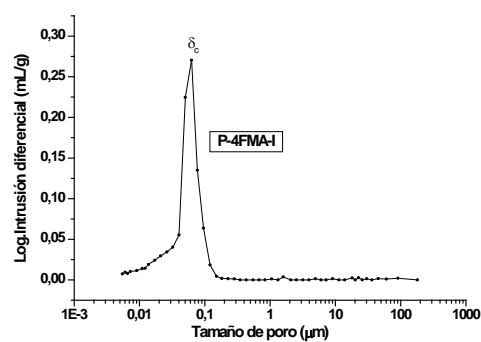


Fig. 4-59

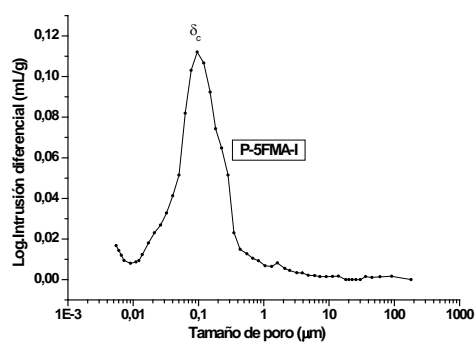


Fig. 4-60

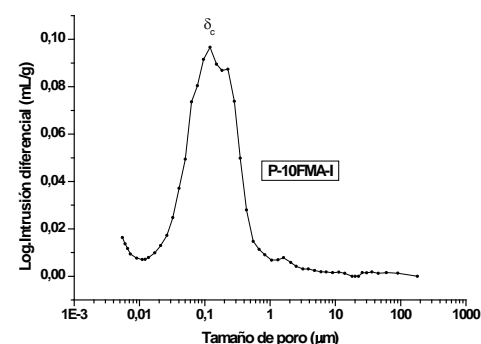


Fig. 4-61

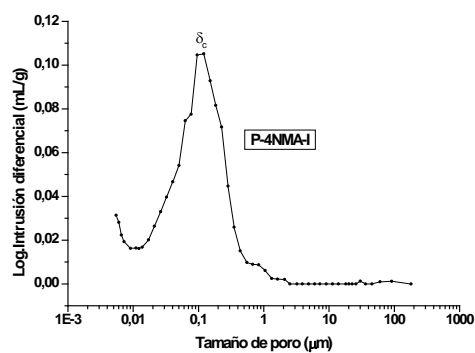


Fig. 4-62

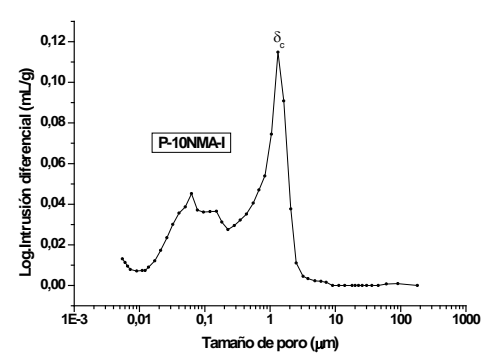


Fig. 4-63

De la Fig. 4-58 a la Fig. 4-63 : Logaritmo de intrusión diferencial de Hg frente al tamaño de poro para la muestra P-REF-I, P-4FMA-I, P-5FMA-I, 10FMA-I, P-4NMA-I y P-10NMA-I a la edad de 28 días de curado.

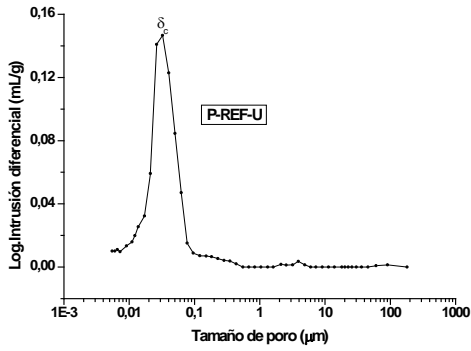


Fig. 4-64

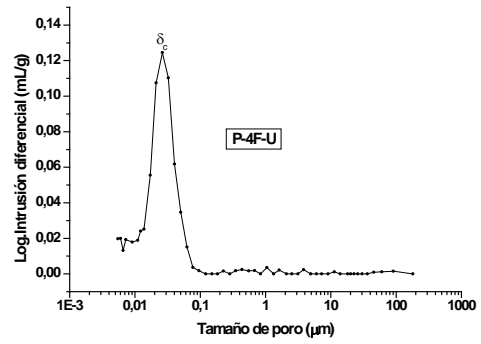


Fig. 4-65

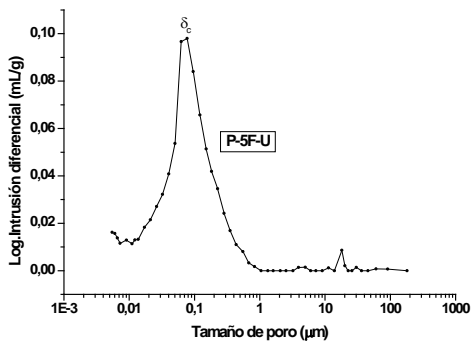


Fig. 4-66

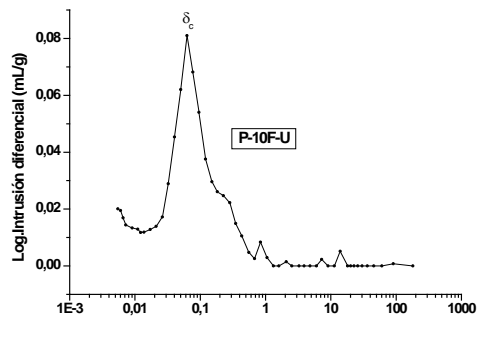


Fig. 4-67

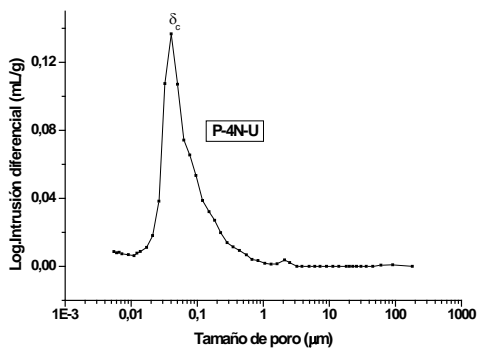


Fig. 4-68

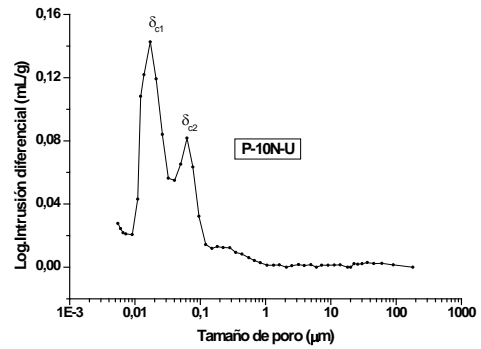


Fig. 4-69

De la Fig. 4-64 a la Fig. 4-69 : Logaritmo de intrusión diferencial de Hg frente al tamaño de poro para la muestra P-REF-U, P-4F-U, P-5F-U, 10F-U, P-4N-U y P-10N-U a la edad de 28 días de curado.

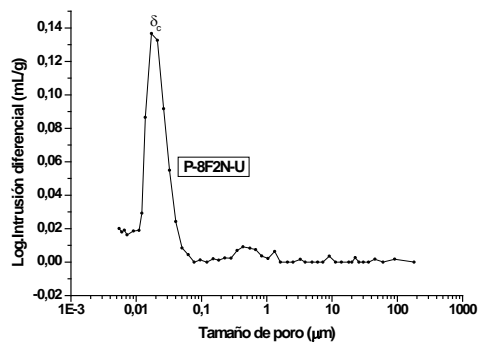


Fig. 4-70

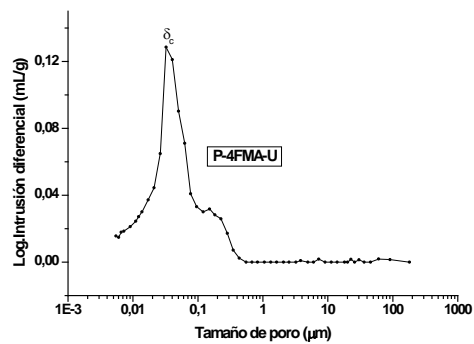


Fig. 4-71

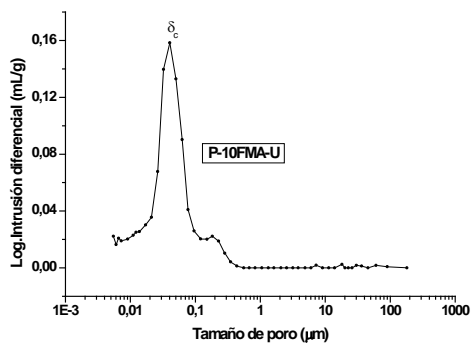


Fig. 4-72

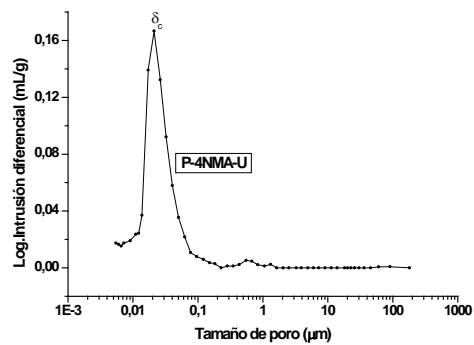


Fig. 4-73

De la Fig. 4-70 a la Fig. 4-73 : Logaritmo de intrusión diferencial de Hg frente al tamaño de poro para la muestra P-8F2N-U, P-4FMA-U, P-10FMA-U, P-4NMA-U a la edad de 28 días de curado

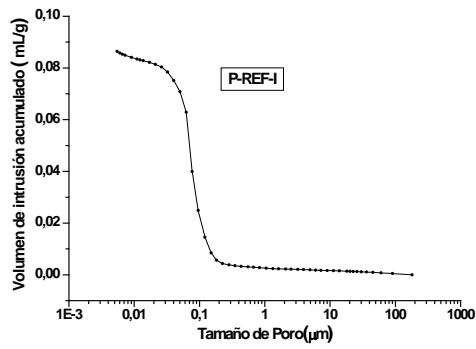


Fig. 4-74

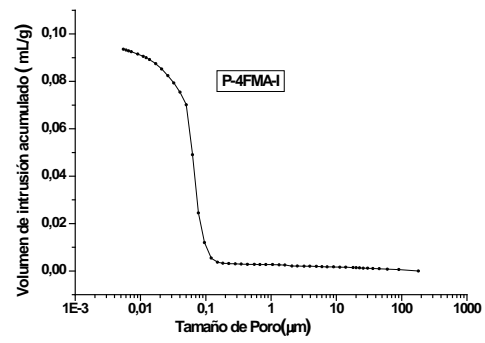


Fig. 4-75

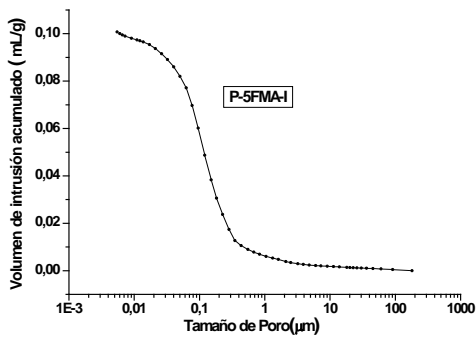


Fig. 4-76

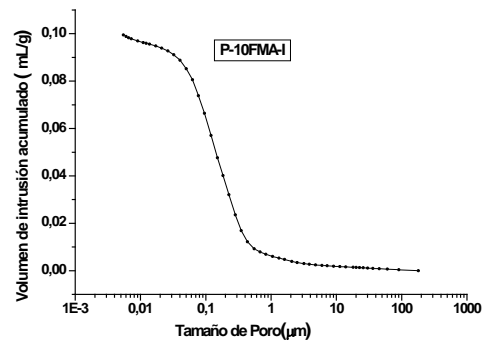


Fig. 4-77

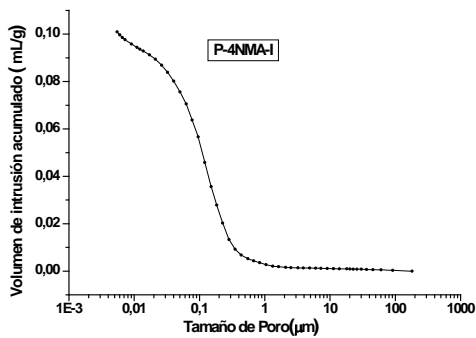


Fig. 4-78

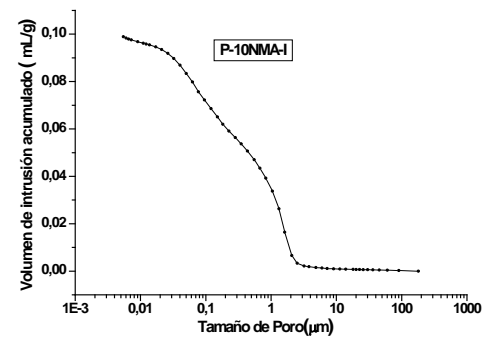


Fig. 4-79

De la Fig. 4-74 a la Fig. 4-79 : Volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para la muestra P-REF-I, P-4FMA-I, P-5FMA-I, 10FMA-I, P-4NMA-I y P-10NMA-I a la edad de 28 días de curado.

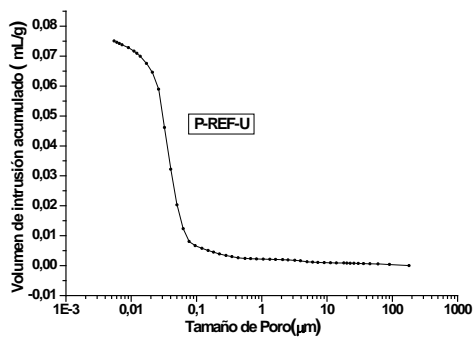


Fig. 4-80

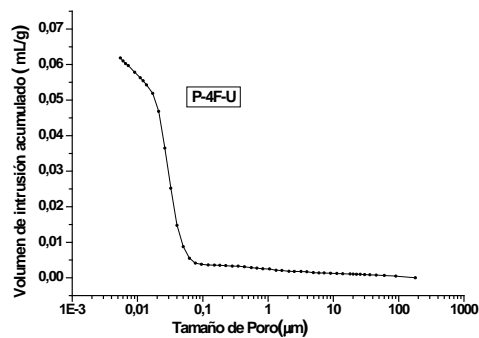


Fig. 4-81

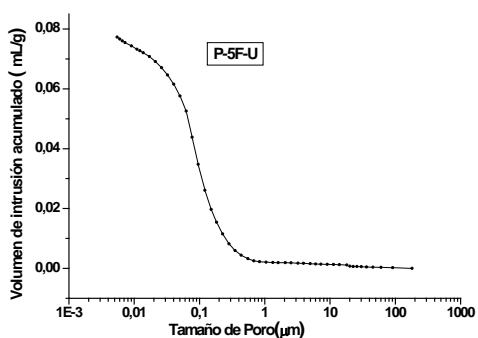


Fig. 4-82

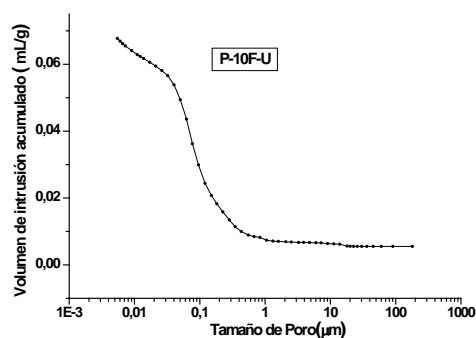


Fig. 4-83

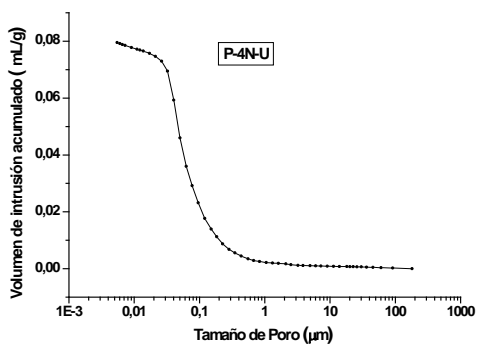


Fig. 4-84

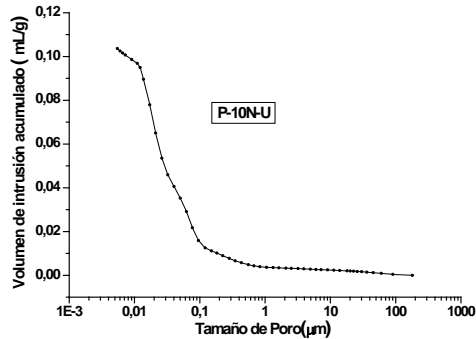


Fig. 4-85

De la Fig. 4-80 a la Fig. 4-85 : Volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para la muestra P-REF-U, P-4F-U, P-5F-U, 10F-U, P-4N-U y P-10N-U a la edad de 28 días de curado.

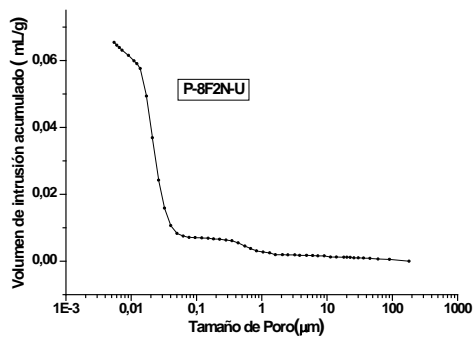


Fig. 4-86

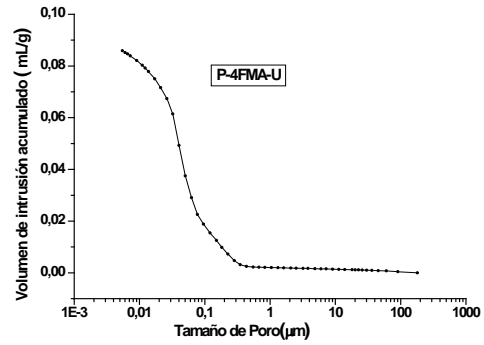


Fig. 4-87

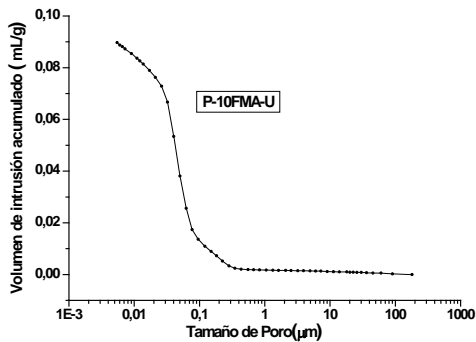


Fig. 4-88

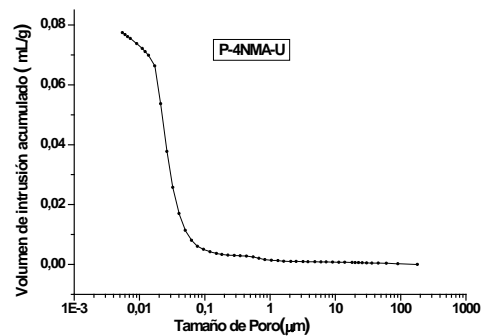


Fig. 4-89

De la Fig. 4-86 a la Fig. 4-89 : Volumen de intrusión acumulada de Hg frente al tamaño de poro para la muestra P-8F2N-U, P-4FMA-U, P-10FMA-U, P-4NMA-U a la edad de 28 días de curado.

4.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante el empleo de la difracción de rayos X hemos podido identificar las fases presentes en los tres conjuntos de muestras de pasta de cemento estudiadas. Además hemos evaluado de forma cualitativa la evolución de la hidratación de las muestras con el aumento de la edad de curado. Para ello se llevaron a cabo medidas de DRX a las edades de curado de 7 y 28 días.

La identificación de las fases puede complicarse en ocasiones debido a diversos factores tales como:

- Solapamiento de los máximos de difracción por la presencia de dos o más fases que difractan en el mismo ángulo.
- Aparición de orientaciones preferenciales.
- Sustituciones isomórficas en alguna de las fases.
- Que algunas fases cristalicen mejor que otras.

Desde la *Fig. 4-90* a la *Fig. 4-104* se muestran los difractogramas de las probetas objeto de estudio para las edades de 7 y 28 días de curado.

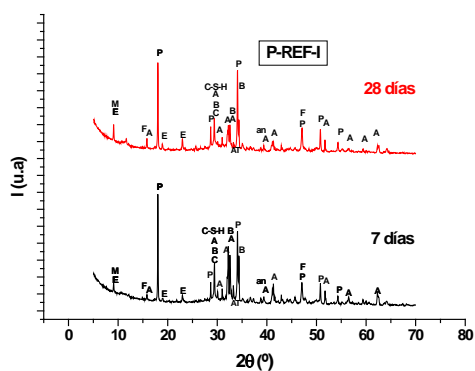


Fig. 4-90

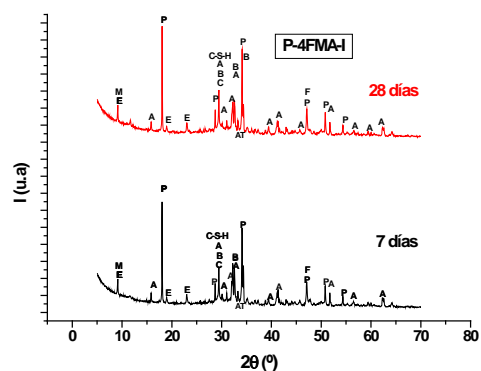


Fig. 4-91

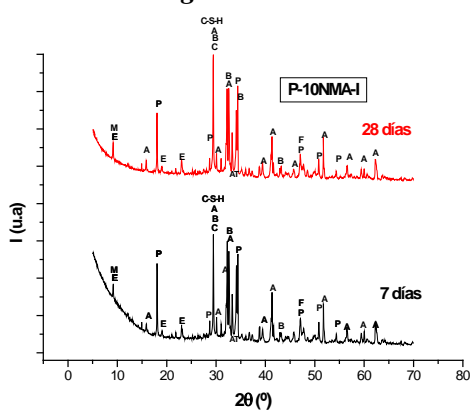


Fig. 4-92

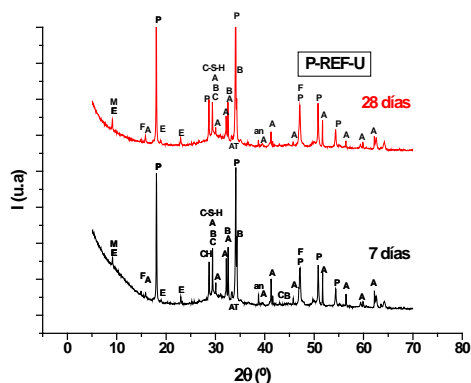


Fig. 4-93

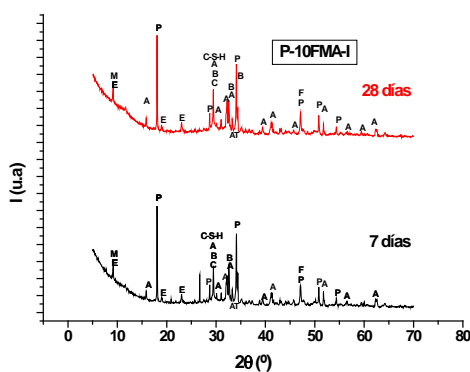


Fig. 4-94

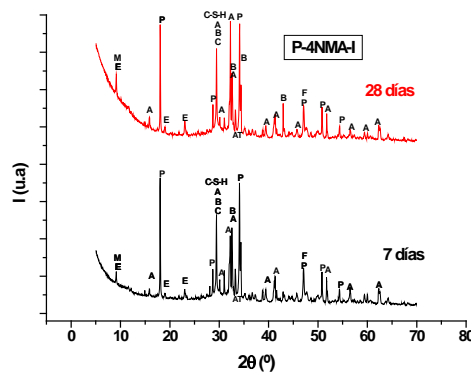


Fig. 4-95

De la Fig. 4-90 a la Fig. 4-95: Difractogramas para las muestras P-REF-I, P-4FMA-I, P-10NMA-I, P-REF-U, P-4NMA-I a las edades de 7 y 28 días de curado. M= monosulfato ; E: etringita ; F: ferrita ; B: Belita ; C: Calcita ; A: Alita ; an: anhidrita, P: Portlandita ; C-S-H: C-S-H ; AT: Aluminato tricálcico.

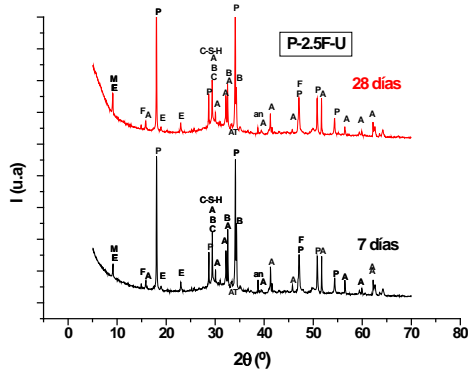


Fig. 4-96

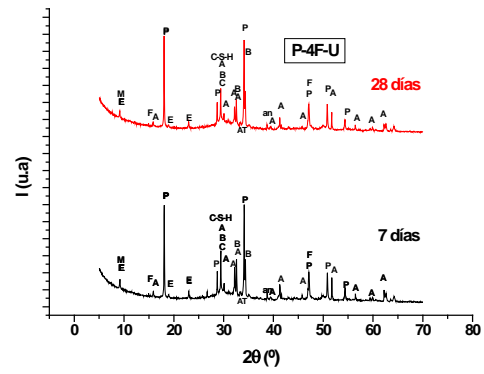


Fig. 4-97

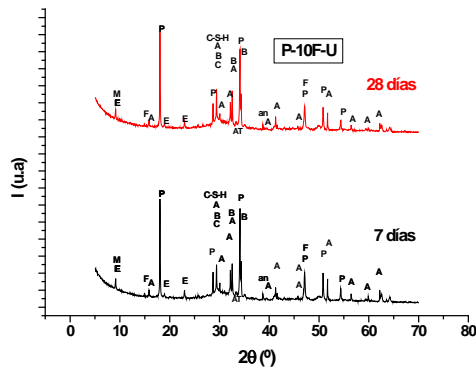


Fig. 4-98

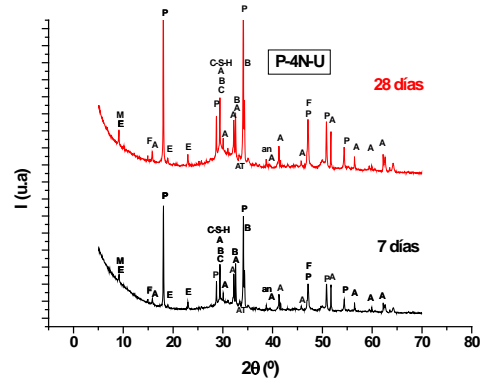


Fig. 4-99

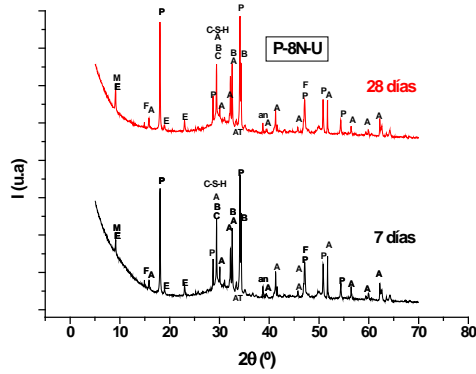


Fig. 4-100

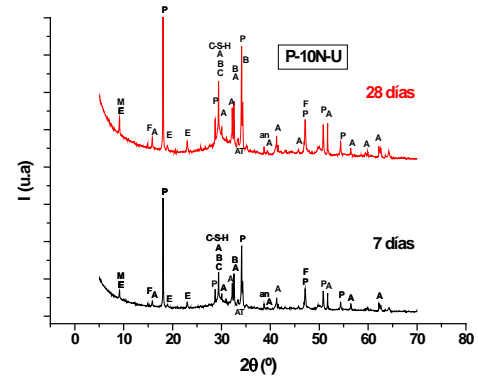


Fig. 4-101

De la Fig. 4-96 a la Fig. 4-101: Difractogramas para las muestras P-2.5F-U, P-4F-U, P-10F-U, P-4N-U, P-8N-U y P-10N-U a las edades de 7 y 28 días de curado. M= monosulfato ; E: etringita; F: ferrita ; B: Belita ; C: Calcita; A: Alita; an: anhidrita, P: Portlandita; C-S-H: C-S-H; AT: Aluminato tricálcico.

coordinación aluminica el llamado tercer aluminato hidrato (TAH) (Andersen, 2006; Rawal, 2010).

En las *Tablas 4-14, 4-15 y 4-16* se recogen los desplazamientos químicos observados de las señales que aparecen en el espectro y la asignación realizada a los mismos.

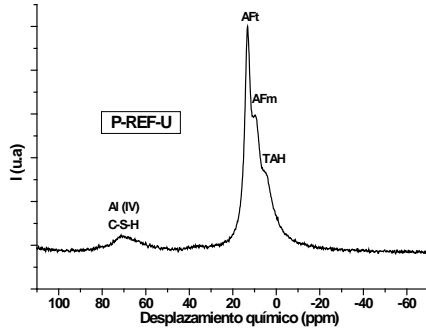


Fig. 4-105

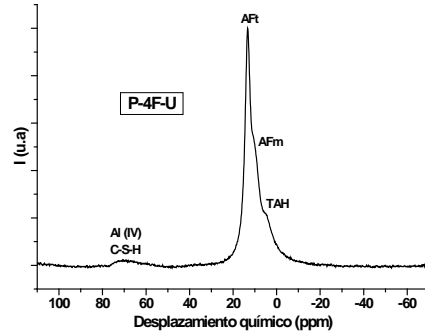


Fig. 4-106

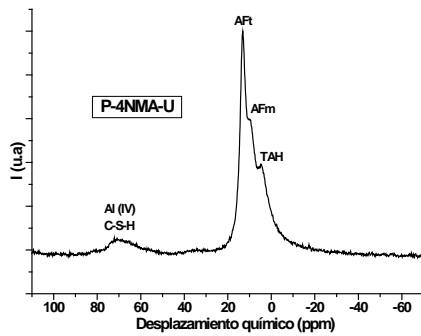


Fig. 4-107

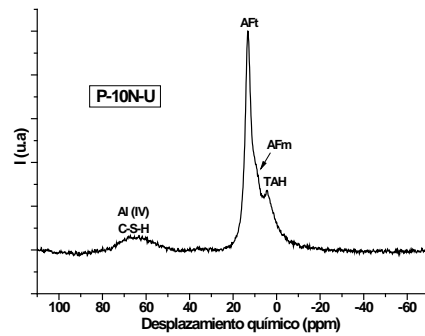


Fig. 4-108

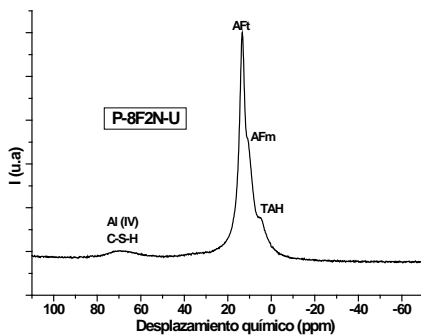


Fig. 4-109

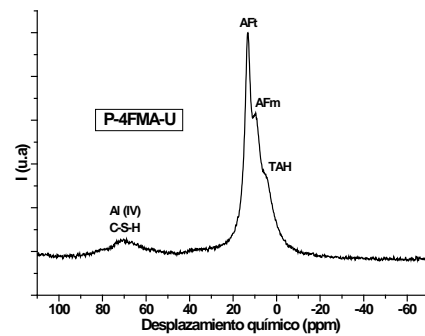


Fig. 4-110

De la Fig. 4-105 a la Fig. 4-110: Espectro de ^{27}Al -MAS-RMN para las muestras P-REF-U, P-4F-U, P-4NMA-U, P-10N-U, P-8F2N-U y P-4FMA-U a la edad de 28 días de curado.

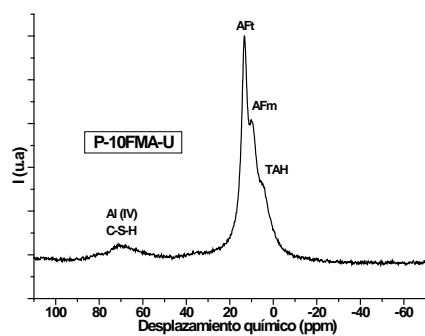


Fig. 4-111

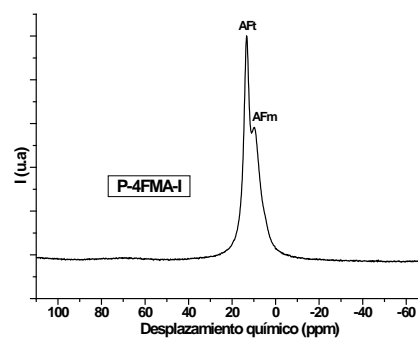


Fig. 4-112

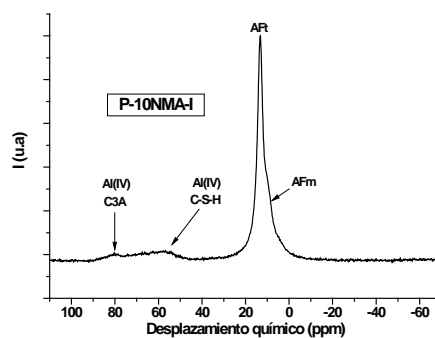


Fig. 4-113

De la Fig. 4-111 a la Fig. 4-113: Espectro de ^{27}Al -MAS-RMN para las muestras P-10FMA-U, P-4FMA-I y P-10NMA-I a la edad de 28 días de curado.

Tabla 4-14: Desplazamiento químico observado, coordinación del Al y asignación de las señales para el conjunto de muestras de pasta de cemento ultraval con adiciones electrodepositadas.

Muestra	δ_{obs} (ppm)	Coordinación Al	Asignación
P-REF-U	4.5	VI	TAH
	9.9	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
	70.5	IV	C-S-H
P-4F-U	4.8	VI	TAH
	9.3	VI	AFm
	13.3	VI	AFt
	71.0	IV	C-S-H
P-10F-U	4.8	VI	TAH
	9.9	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
	33.0	V	C-S-H
	65.0	IV	C-S-H
	81.0	IV	C3A
P-10N-U	4.3	VI	TAH
	9.1	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
	66.0	IV	C-S-H
P-8F2N-U	4.8	VI	TAH
	10.4	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
	70.0	IV	C-S-H

Tabla 4-15: Desplazamiento químico observado, coordinación del Al y asignación de las señales para el conjunto de muestras de pasta de cemento ultraval con adiciones dispuestas de modo convencional.

Muestra	δ_{obs} (ppm)	Coordinación Al	Asignación
P-REF-U	4.5	VI	TAH
	9.9	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
	70.5	IV	C-S-H
P-4FMA-U	4.6	VI	TAH
	9.6	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
	34.8	V	C-S-H
	70.2	IV	C-S-H
P-4NMA-U	4.6	VI	TAH
	9.6	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
	70.2	IV	C-S-H
P-10FMA-U	4.8	VI	TAH
	10.2	VI	AFm
	13.3	VI	AFt
	70.5	IV	C-S-H

Tabla 4-16: Desplazamiento químico observado, coordinación del Al y asignación de las señales para el conjunto de muestras de pasta de cemento preparadas con CEMI 52.5R.

Muestra	δ_{obs} (ppm)	Coordinación Al	Asignación
P-REF-I	9.9	VI	AFm
	13.3	VI	AFt
	58.0	IV	C-S-H
	72.0	IV	C-S-H
P-4FMA-I	9.9	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
P-4NMA-I	9.6	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
	32.7	V	C-S-H
	57.8	IV	C-S-H
	83.0	IV	C ₃ A
P-10NMA-I	9.1	VI	AFm
	13.1	VI	AFt
	57.4	IV	C-S-H
	80.0	IV	C ₃ A

4.1.6 Microscopía electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM-EDS)

Mediante el análisis por SEM-EDS de los tres conjuntos de muestras de pasta de cemento preparadas en esta tesis doctoral se estudió la morfología de las fases presentes en las muestras hidratadas a las edades de curado de 7 y 28 días, tomándose imágenes del interior de los poros (donde se observan fases como CH, AFt, AFm o C₃A) y de los geles C-S-H con el objetivo de comparar las morfologías y tamaños de estas fases en las distintas muestras. A su vez se han analizado y comparado entre las distintas muestras los geles C-S-H originados por la hidratación de las fases anhidras y la reacción de las distintas adiciones de sílice con la portlandita. Además se ha estudiado el grado de incorporación de dichas adiciones en los tres conjuntos de muestras de pasta de cemento.

Por otro lado, en los casos que ha sido factible, se han medido los grosores de los bastones de AFt y los tamaños de los cristales de CH con el objetivo de analizar y comparar su formación al adicionar óxido de sílice de diferentes granulometrías, es decir se ha estudiado la influencia de las adiciones en la microestructura de las pastas de cemento. Desde la **Fig. 4-114** hasta la **Fig. 4-134** se recogen las imágenes SEM de las pastas de cemento de los tres conjuntos de muestras estudiados a las edades de 7 y 28 días de curado.

Mediante el EDS se ha estudiado la composición química de forma semicuantitativa de los productos de la hidratación de las pastas de cemento observados mediante microscopía electrónica de barrido, con el fin de caracterizar las fases que muestran las distintas imágenes tomadas.

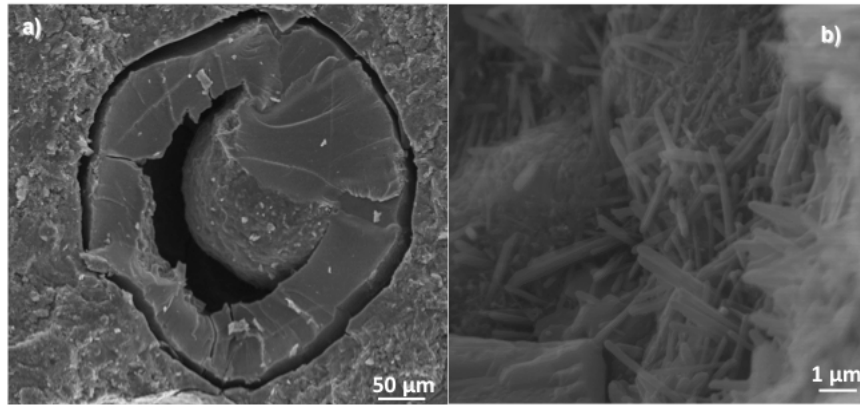


Fig. 4-114: Micrografías SEM para la muestra P-4FMA-I a 7 días de edad de curado a) esferas de microsílice sin reaccionar y b) bastones de AFt en el interior de los poros

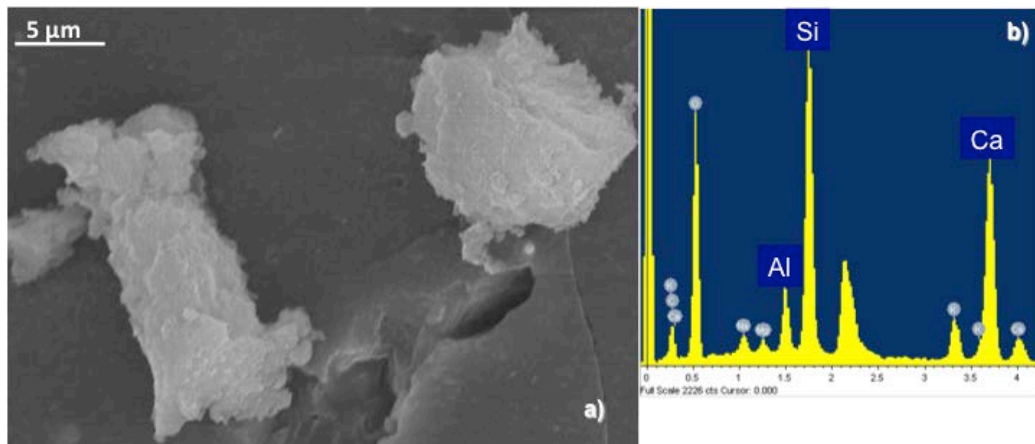


Fig. 4-115: Micrografía SEM de la muestra P-4FMA-I a 28 días de edad de curado a) Gel C-S-H y b) EDS de la composición catiónica del gel

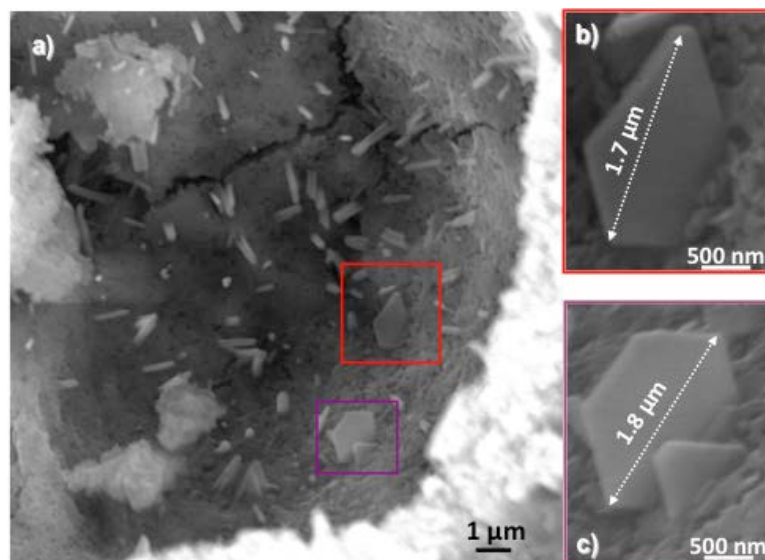


Fig. 4-116: Micrografías SEM de la muestra P-4NMA-I a 7 días de edad de curado a) interior de un poro, b) cristal pentagonal de CH y c) cristal hexagonal de CH

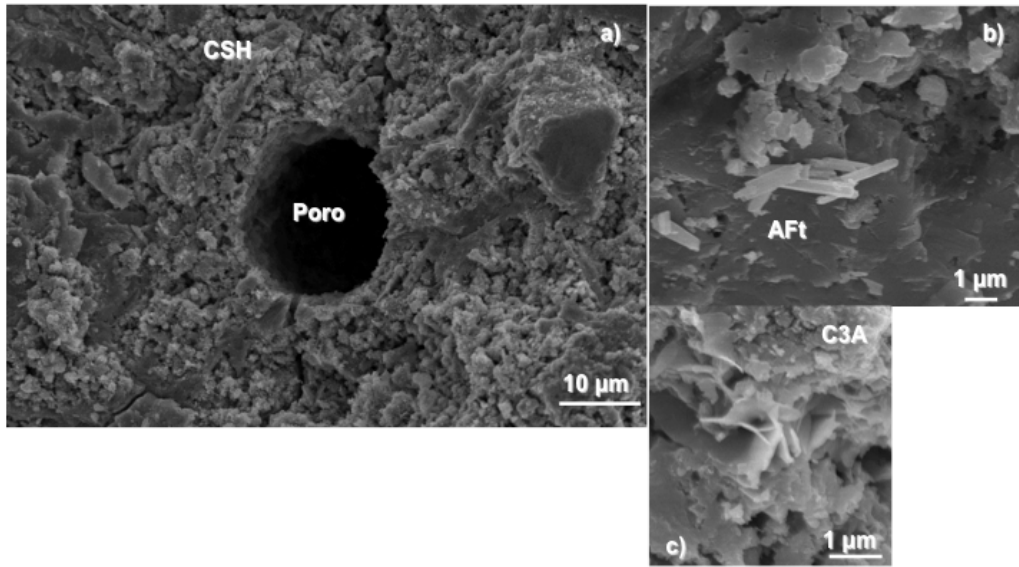


Fig. 4-117: Micrografías SEM de la muestra P-REF-U a 7 días de edad de curado a) gel C-S-H, b) bastones de AFt y c) aluminato tricálcico

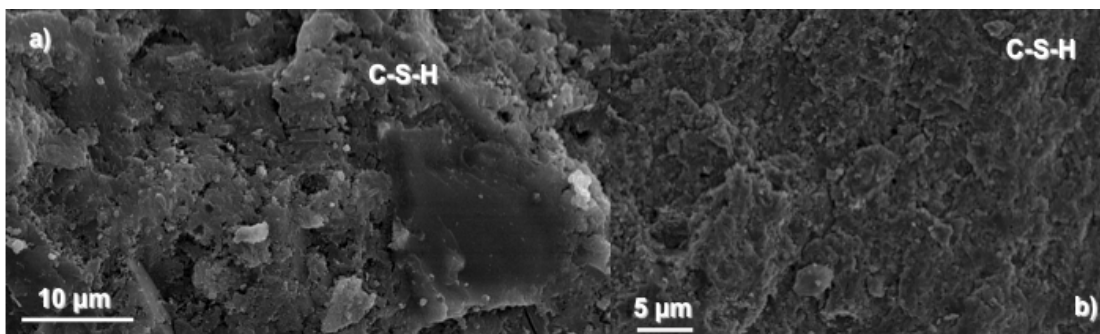


Fig. 4-118: Micrografías SEM de la muestra P-4FMA-U a 28 días de edad de curado a) y b) Gel C-S-H

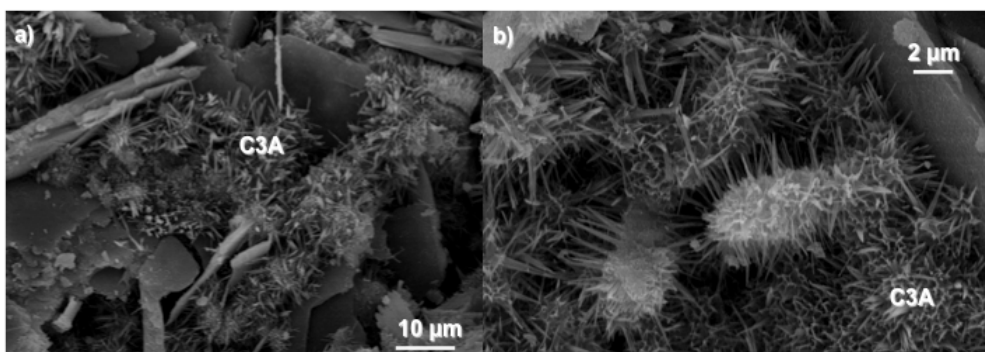


Fig. 4-119: Micrografías SEM de la muestra P-4FMA-U a 28 días de edad de curado a) y b) Aluminato tricálcico

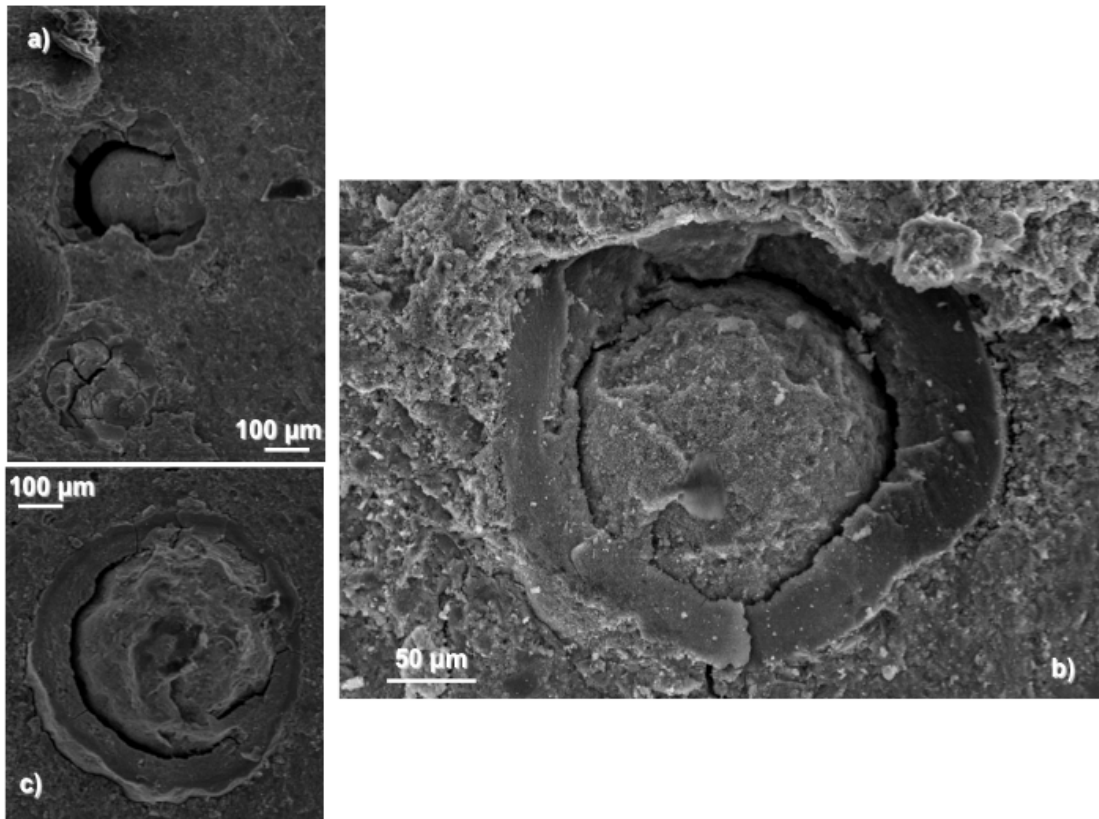


Fig. 4-120: Micrografía SEM de la muestra P-10FMA-U a 7 días de edad de curado a), b) y c) Esferas de microsilíce sin reaccionar con la matriz de la muestra

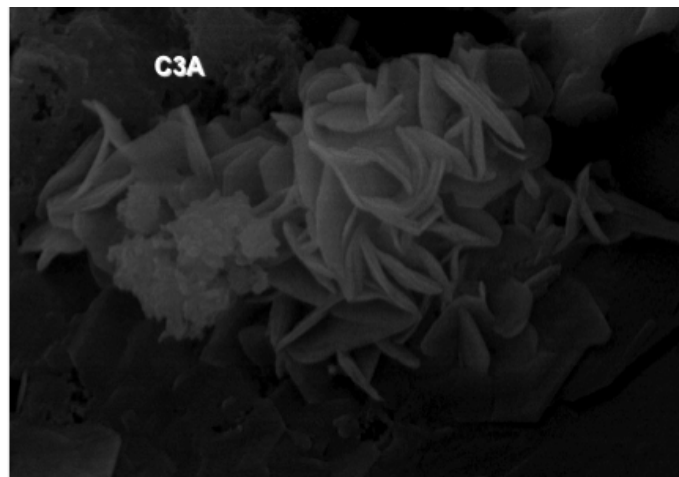


Fig. 4-121: Micrografía SEM de la muestra P-10FMA-U a 7 días de edad de curado mostrándose aluminatos tricálcicos

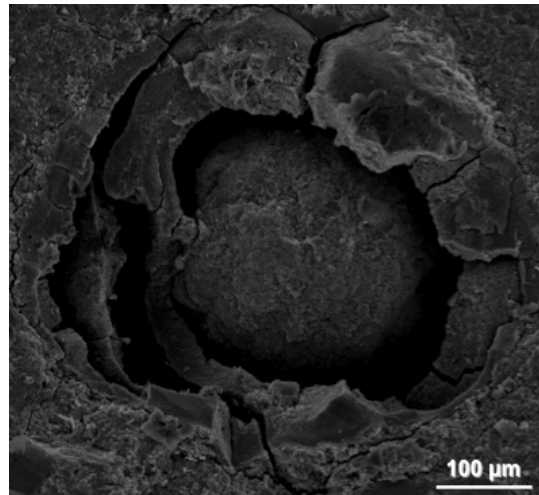


Fig. 4-122: Micrografía SEM de la muestra P-10FMA-U a 28 días de edad de curado que muestra una esfera de microsílíce sin reaccionar

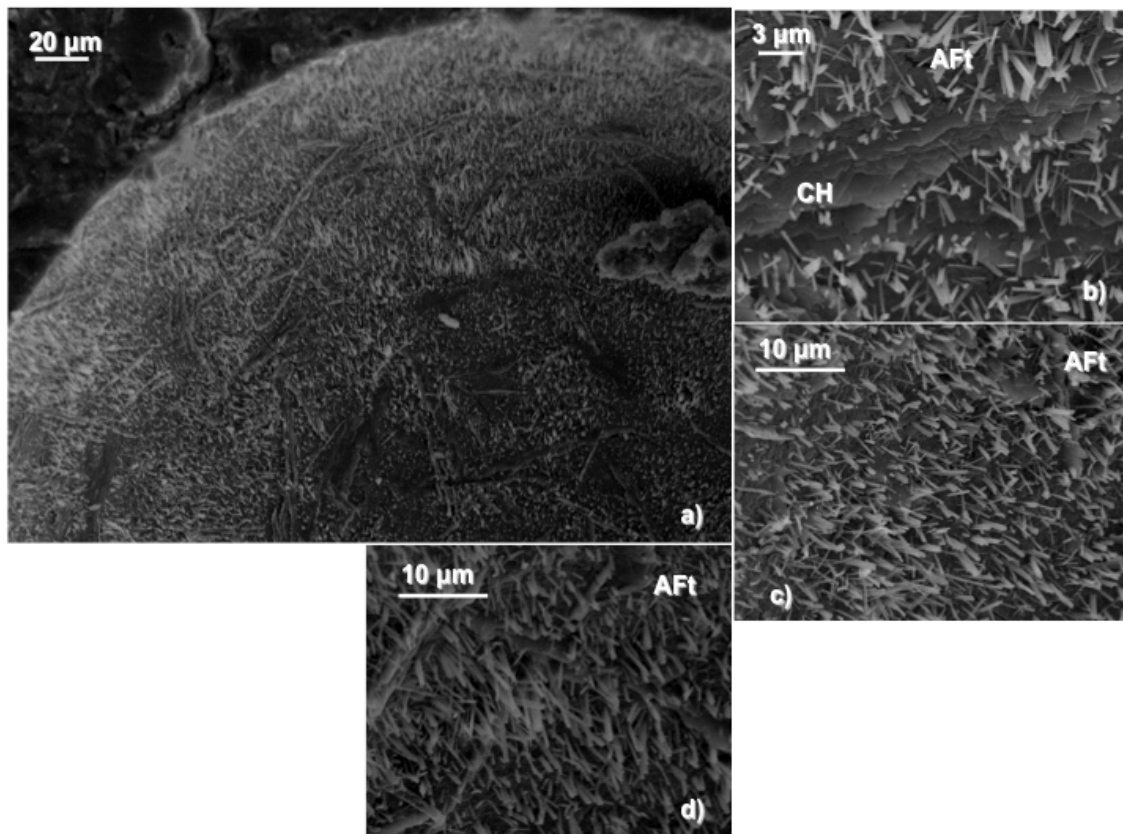


Fig. 4-123: Micrografías SEM de la muestra P-4NMA-U a 7 días de edad de curado a) interior de un poro, b), c) y d) agujas de Aft

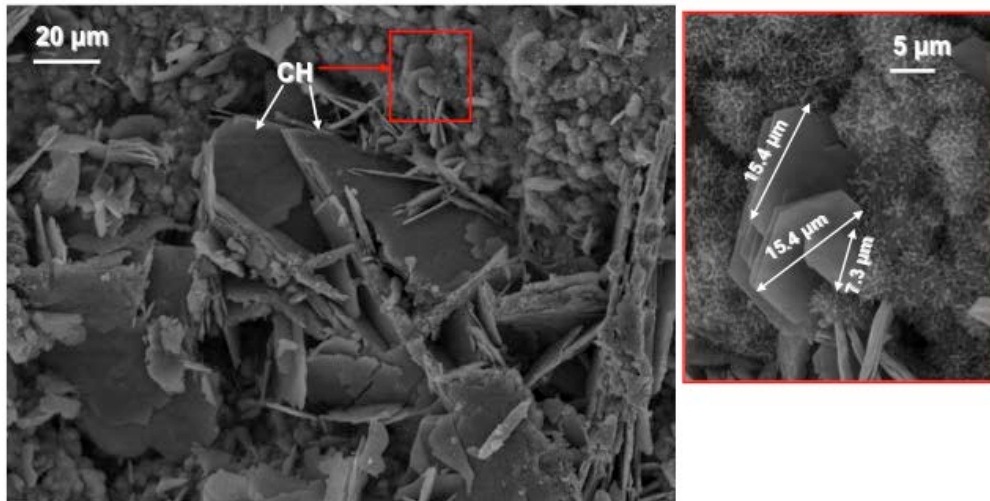


Fig. 4-124: Micrografías SEM de la muestra P-4NMA-U a 28 días de edad de curado mostrando cristales de CH de tamaños variables

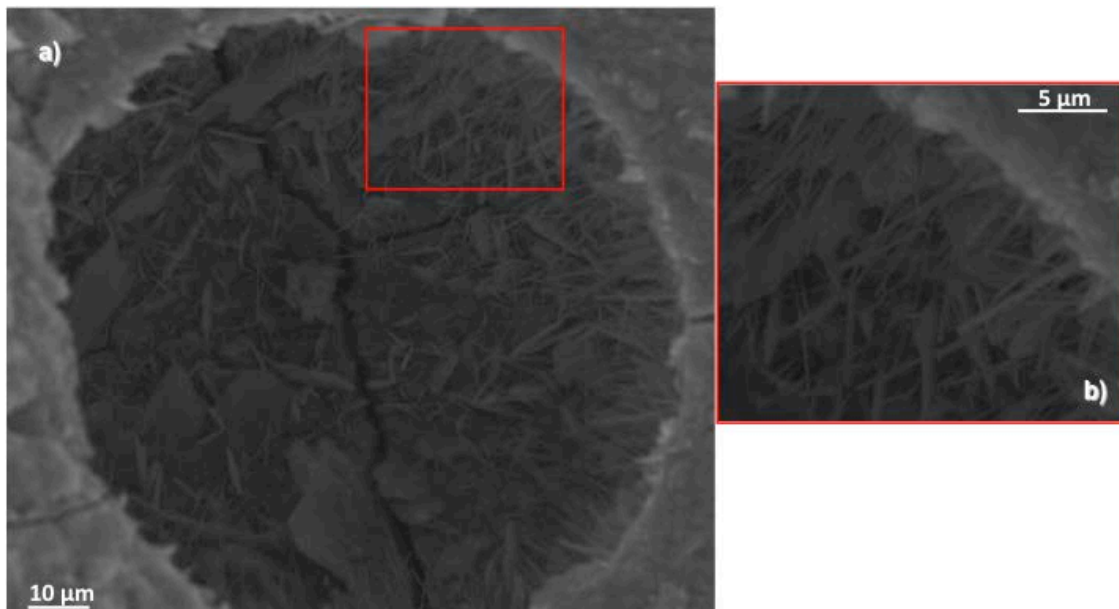


Fig. 4-125: Micrografías SEM de la muestra P-4F-U a 28 días de edad de curado a) interior de un poro tapizado de AFt y b) AFt del interior del poro

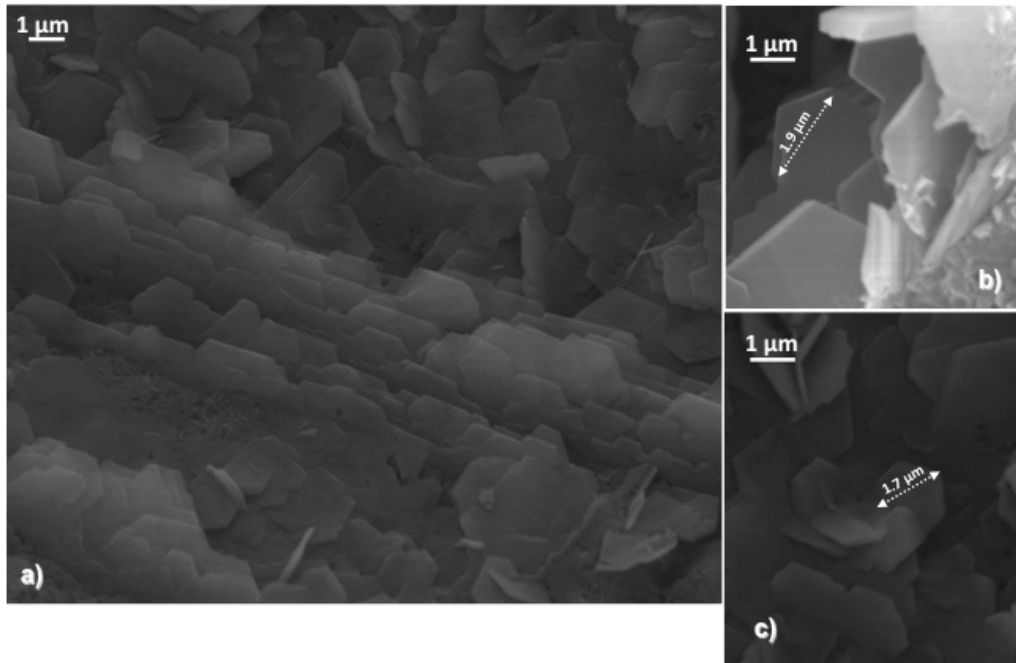


Fig. 4-126: Micrografías SEM de la muestra P-4F-U a 28 días de edad de curado a), b) y c) Cristales de hexagonales de CH

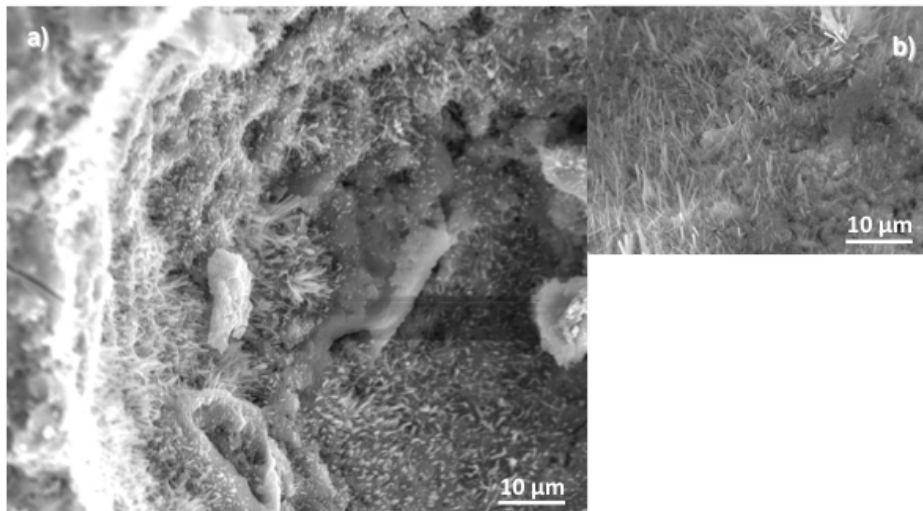


Fig. 4-127: Micrografías SEM de la muestra P-4N-U a 7 días de edad de curado a) interior de un poro tapizado con agujas de AFt y b) agujas de AFt



Fig. 4-128: Micrografía SEM del interior del poro tapizado de AFt de la muestra P-4N-U a 7 días de edad de curado. Inset: Cristal hexagonal de CH

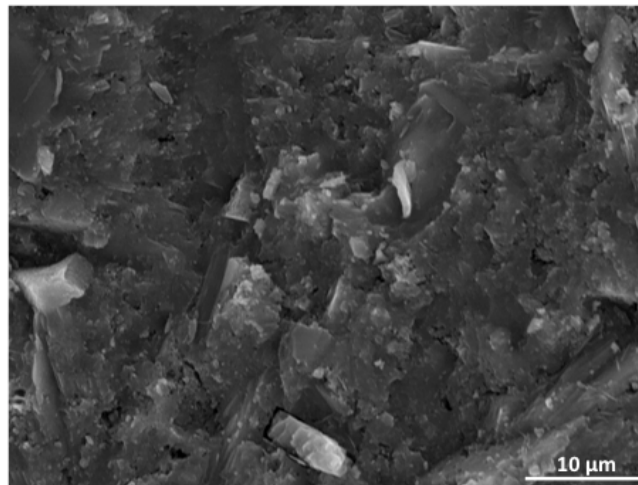


Fig. 4-129: Micrografía SEM del gel C-S-H de la muestra P-4N-U a 7 días de edad de curado

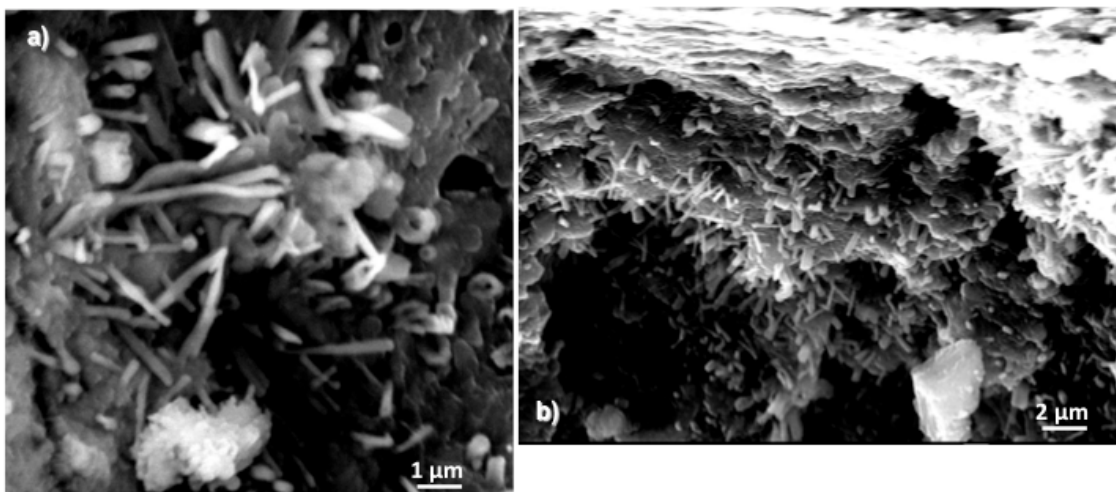


Fig. 4-130: Micrografías SEM de la muestra P-10F-U a 7 días de edad de curado a) y b) bastones de AFt

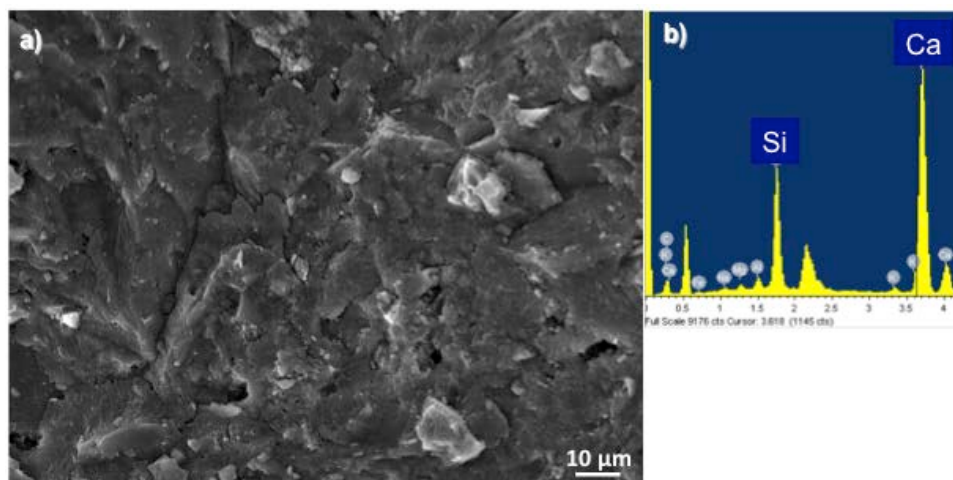


Fig. 4-131: Micrografías SEM de la muestra P-10N-U a 28 días de edad de curado a) gel C-S-H y b) EDS de la composición catiónica del gel.

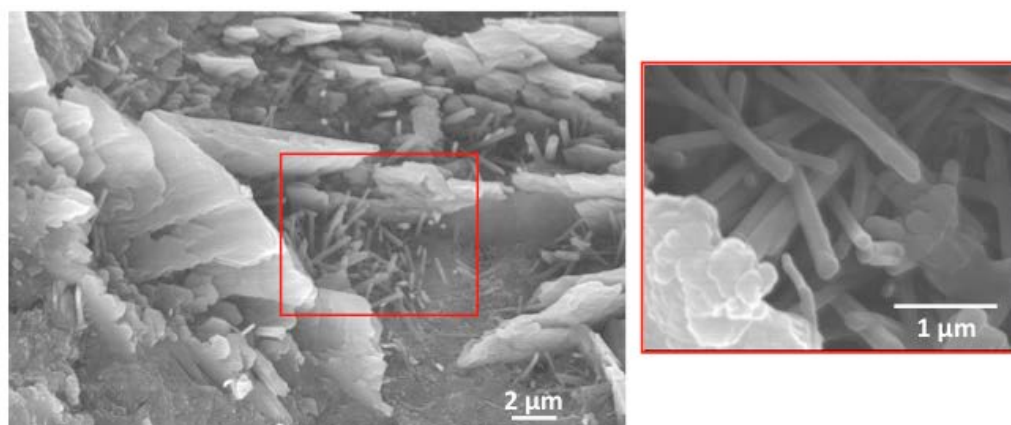


Fig. 4-132: Micrografías SEM de la muestra P-8F2N-U a 7 días de edad de curado que muestran bastones de AFt y gel C-S-H.

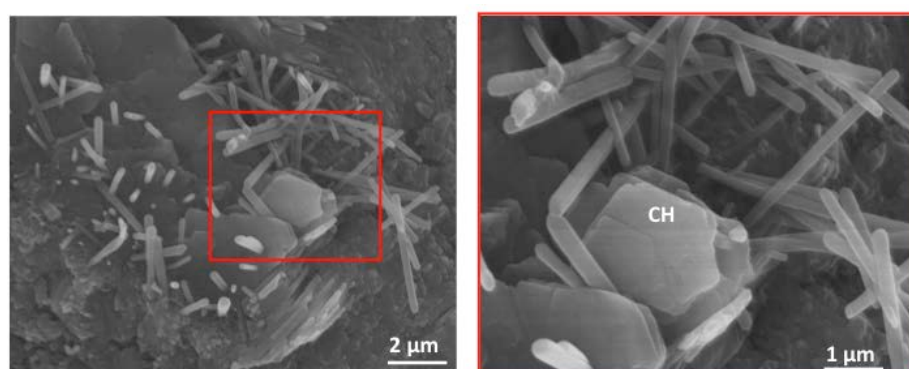


Fig. 4-133: Micrografías SEM de la muestra P-8F2N-U a 7 días de edad de curado que muestran bastones de AFt y cristales hexagonales de CH

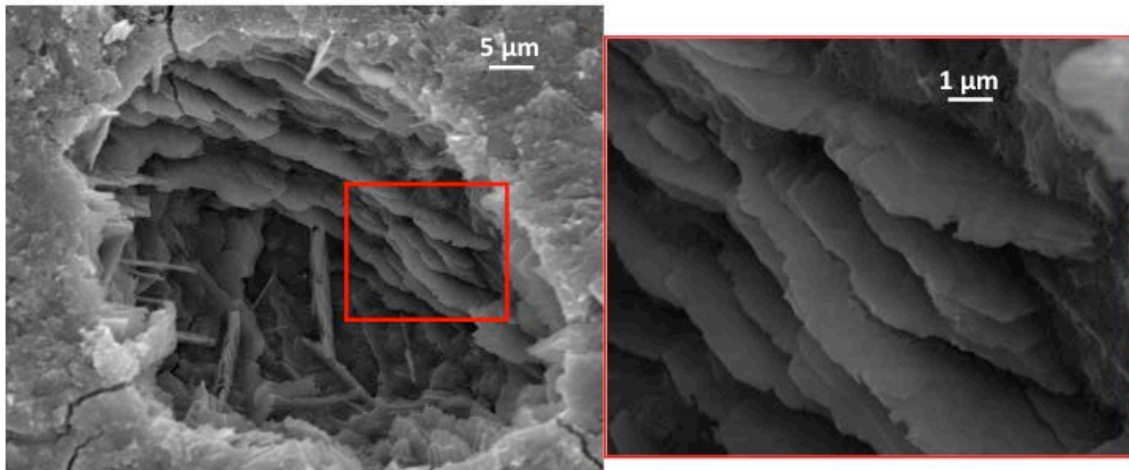


Fig. 4-134: Micrografías SEM de cristales de CH de la muestra P-8F2N-U a 28 días de edad de curado.

4.2 Ensayos en morteros

Se prepararon morteros únicamente para las muestras de pasta de cemento que arrojaron los mejores resultados. Así, en este caso tenemos dos conjuntos de muestras.

- Morteros con cemento ultraval donde las adiciones fueron electrodepositadas
- Morteros con cemento CEM I 52.5 R donde las adiciones de sílice se realizaron de manera convencional.

4.2.1 Resistencia a compresión

Los resultados obtenidos durante el ensayo de compresión en probetas prismáticas de mortero para los dos conjuntos de muestras estudiados a 7 y 28 días de edad de curado, se recogen en las *Tablas 4-17* y *4-18*. En ellas se muestra el valor de resistencia media y su desviación estándar. Se han descartado los resultados con una desviación mayor al 15%.

Tabla 4-17: Resistencia a compresión media y su correspondiente desviación estándar para los morteros preparados con CEM I 52.5 R

Muestra	7 días Resistencia a compresión (MPa)	28 días Resistencia a compresión (MPa)
M-REF-I	47.7±0.5	54.8±2.0
M-4FMA-I	55.0±0.7	60.5±2.6
M-10FMA-I	61.5±3.1	79.5±0.5

Tabla 4-18: Resistencia a compresión media y su correspondiente desviación estándar para los morteros preparados con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas.

Muestra	7 días Resistencia a compresión (MPa)	28 días Resistencia a compresión (MPa)
M-REF-U	58.5±1.8	66.7±1.1
M-4N-U	72.5±2.1	73.5±1.1
M-4F-U	67.0±2.4	76.0±0.5
M-10N-U	76.8±3.5	79.2±1.3
M-10F-U	81.3±2.5	97.2±3.5
M-8F2N-U	76.5±2.9	89.0±2.0

En la *Fig. 4-135* y la *Fig. 4-136* se muestra la evolución de la resistencia a compresión con el aumento de la edad de curado para los morteros objeto de estudio de ambos conjuntos de muestras.

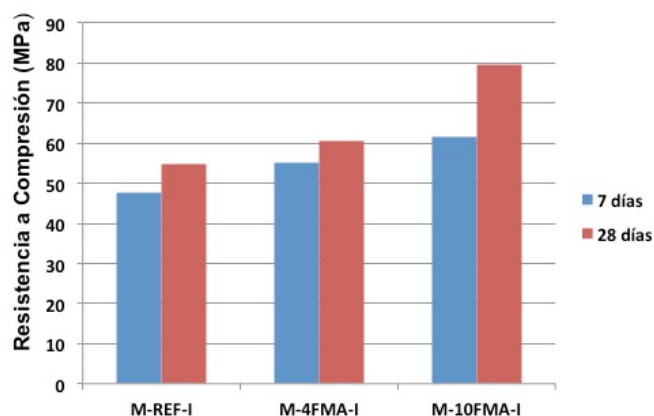


Fig. 4-135: Evolución de la resistencia a compresión con el aumento de la edad de curado para los morteros preparados con CEM I 52.5R.

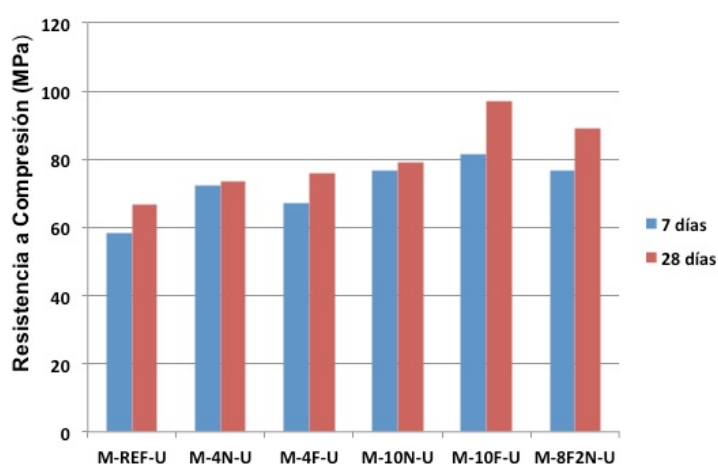


Fig. 4-136: Evolución de la resistencia a compresión con el aumento de la edad de curado para los morteros preparados con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas.

4.2.2 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)

Los resultados de ATG/ATD para las muestras de mortero en función del tiempo se representan consecutivamente desde la *Fig. 4-137* hasta la *Fig. 4-145*. En los ejes de ordenadas principal y secundario se representan los valores de ATG en porcentaje en función del peso de la muestra a 45 °C, y los valores de ATD en μV , respectivamente, frente a la temperatura en grados centígrados. El análisis de los resultados se ha realizado de forma análoga al descrito para las probetas de pasta de cemento. En este tipo de muestras, además de aparecer las contribuciones endotérmicas correspondientes a la deshidratación, deshidroxilación y la descarbonatación aparece una contribución endotérmica en torno a 570 °C. Esta contribución endotérmica se corresponde con la transición de fase del α -cuarzo al β -cuarzo del óxido de silicio (Pagliari, 2013; Doppler, 2014) y por lo tanto no lleva asociada ninguna pérdida de masa en TG. Para el cálculo de las distintas pérdidas de masa del ATG/ATD se ha descontado la parte proporcional de árido a partir de la dosificación de los distintos morteros.

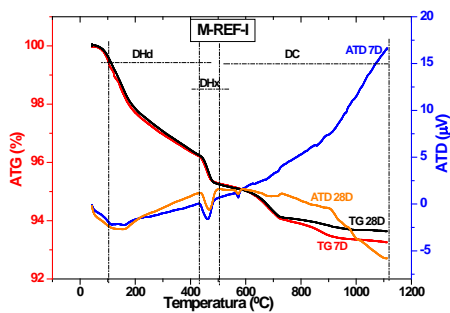


Fig. 4-137

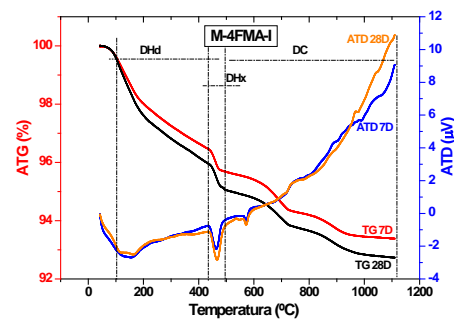


Fig. 4-138

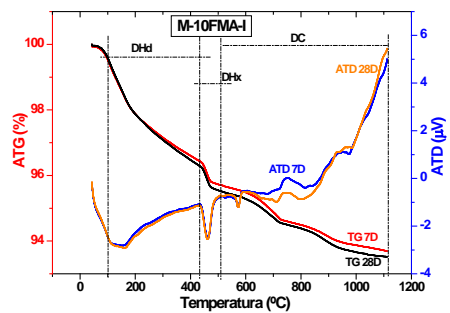


Fig. 4-139

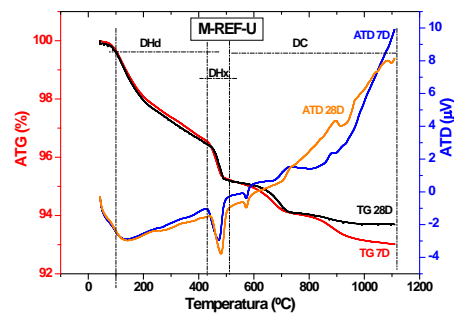


Fig. 4-140

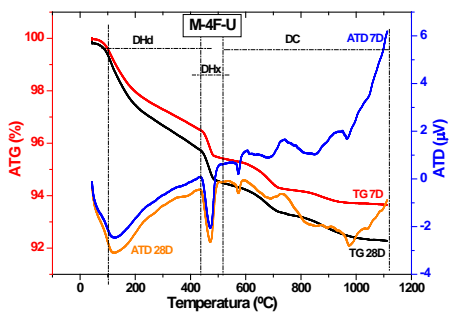


Fig. 4-141

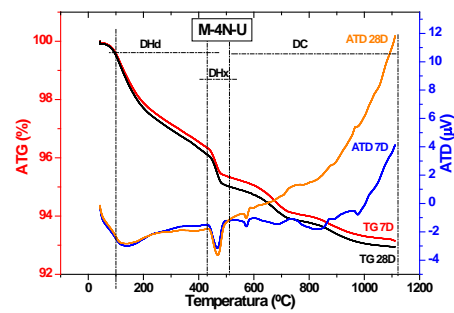


Fig. 4-142

De la Fig. 4-137 a la Fig. 4-142: ATG/ATD para la muestra M-REF-I, M-4FMA-I, M-10FMA-I, M-REF-U, M-4F-U y M-4N-U a las edades de 7 y 28 días de curado

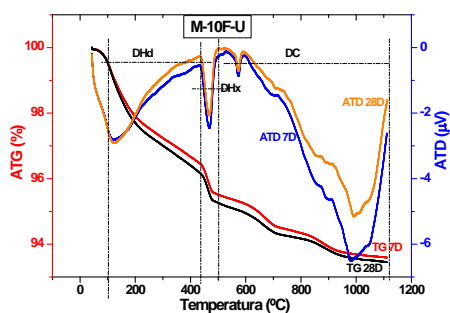


Fig. 4-143

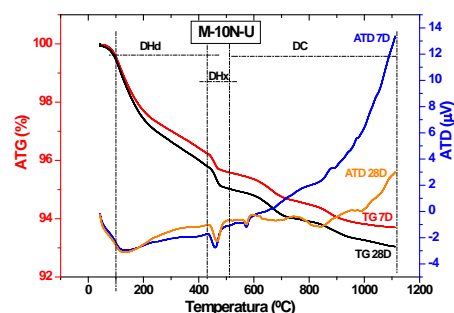


Fig. 4-144

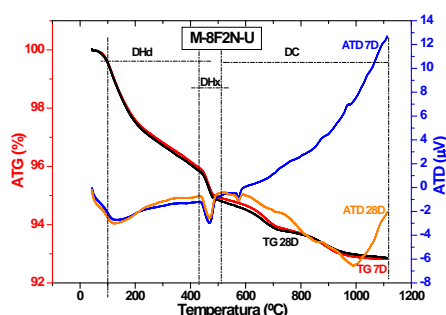


Fig. 4-145

De la Fig. 4-143 a la Fig. 4-145: ATG/ATD para la muestra M-REF-I, M-4FMA-I, M-10FMA-I, M-REF-U, M-4F-U y M-4N-U a las edades de 7 y 28 días de curado

En las *Tablas 4-19* y *4-20* se muestran los resultados obtenidos para los distintos conjuntos de muestras de mortero estudiadas a la edad de 7 y 28 días de curado. En estas tablas se recoge la pérdida de masa asignada a la pérdida de agua combinada con el gel C-S-H, los aluminatos y los sulfoaluminatos (deshidratación), la pérdida de masa correspondiente al agua combinada con la portlandita (deshidroxilación) y la pérdida de masa correspondiente a la pérdida de CO₂ que genera la descomposición de los carbonatos de la muestra (descarboxilación). Además, se recoge el grado de hidratación y el porcentaje de portlandita equivalente de los conjuntos de muestras mortero estudiadas.

Tabla 4-19: Resultados ATG/ATD para el conjunto de muestras CEM I 52.5 R en mortero

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
M-REF-I	7	3.339	0.897	2.073	1.745	59.0
	28	3.443	1.006	1.600	1.660	60.7
M-4FMA-I	7	3.321	0.829	2.270	1.758	61.1
	28	3.667	1.077	2.290	2.014	67.9
M-10FMA-I	7	3.337	0.844	2.016	1.669	76.6
	28	3.537	0.905	2.001	1.723	85.3

Tabla 4-20: Resultados ATG/ATD para el conjunto de muestras de morteros preparados con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
M-REF-U	7	3.080	1.437	2.156	2.319	54.5
	28	3.173	1.301	1.474	1.904	55.3
M-4F-U	7	3.251	1.042	1.787	1.829	63.4
	28	3.711	0.798	1.240	1.305	73.4
M-4N-U	7	3.289	1.108	2.184	2.001	60.6
	28	3.459	1.225	2.058	2.067	63.6
M-10F-U	7	3.325	1.101	1.877	1.869	64.7
	28	3.596	1.095	1.750	1.811	71.1
M-10N-U	7	3.707	0.653	1.895	1.428	72.5
	28	3.969	0.894	1.986	1.706	78.0
M-8F2N-U	7	3.948	1.147	2.091	2.002	75.5
	28	4.032	1.151	1.949	1.948	80.7

Además en este caso se ha definido un nuevo parámetro para determinar qué muestra presenta mayor actividad puzolánica. Dicho parámetro viene dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta_{\text{puz}} = \left(\frac{\text{DHd}_M}{\text{DHx}_M} \right) - \left(\frac{\text{DHd}_{\text{REF}}}{\text{DHx}_{\text{REF}}} \right) \quad \text{Ec. 4-5}$$

donde: Δ_{puz} : Incremento de actividad puzolánica
 DHd_M : % de deshidratación de cada muestra
 DHx_M : % de deshidroxilación de cada muestra
 DHd_{REF} : % de deshidratación de la muestra de referencia
 DHx_{REF} : % de deshidroxilación de la muestra de referencia

Así, cuanto mayor es este parámetro mayor es la actividad puzolánica de la muestra, dado que esto indica que la adición está consumiendo portlandita libre para dar lugar a tobermorita o jenita secundaria. El “cero” de actividad puzolánica se corresponde con los valores de este parámetro para los morteros de referencia, ya que no presentan ningún tipo de adición y por lo tanto tampoco actividad puzolánica. Los resultados de este parámetro se recogen en las **Tablas 4-21 y 4-22**

Tabla 4-21: Incremento de actividad puzolánica (Δ_{puz}) para el conjunto de muestras CEM I 52.5 R en mortero

Muestra	Edad de curado	Δ_{puz}
M-REF-I	7	0
	28	0
M-4FMA-I	7	0.284
	28	-0.017
M-10FMA-I	7	0.231
	28	0.485

Tabla 4-22: Incremento de actividad puzólantica (Δpuz) para el conjunto de muestras de morteros preparados con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas

Muestra	Edad de curado	Δpuz
M-REF-U	7	0
	28	0
M-4F-U	7	0.786
	28	2.212
M-4N-U	7	0.555
	28	0.386
M-10F-U	7	0.876
	28	0.846
M-10N-U	7	3.534
	28	2.001
M-8F2N-U	7	1.299
	28	1.360

4.2.3 Porosimetría por intrusión de mercurio

En las *Tablas 4-23* y *4-24* se observan los valores obtenidos de diámetro crítico (δ_c), diámetro umbral (δ_u), radio medio (R_m), porosidad total (P_t) y volumen total intruido (V_{ti}) para los dos conjuntos de muestras de mortero estudiadas a la edad de 7 y 28 días de curado.

Por otro lado, en las *Tablas 4-25* y *4-26* se muestra la distribución del tamaño de poro para los dos conjuntos de muestras de morteros estudiados a la edad de 7 y 28 días de curado.

El logaritmo de la intrusión diferencial de mercurio y el volumen de intrusión acumulado a la edad de 7 y 28 días de curado para las muestras de mortero se recogen desde la *Fig. 4-146* hasta la *Fig. 4-163*.

Tabla 4-23: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para el conjunto de muestras CEM I 52.5 R en mortero.

Muestra	Edad de curado (días)	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
M-REF-I	7	0.062	0.717	0.045	14.1	0.066
	28	0.062	0.121	0.036	12.8	0.059
M-4FMA-I	7	0.062	0.351	0.038	12.9	0.061
	28	0.062	0.151	0.041	12.4	0.059
M-10FMA-I	7	0.050	0.123	0.032	10.0	0.046
	28	0.040	0.094	0.031	8.3	0.037

Tabla 4-24: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para el conjunto de morteros preparados con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas

Muestra	Edad de curado (días)	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
M-REF-U	7	0.278/0.061	0.688	0.045	11.4	0.053
	28	0.286/0.061	0.560	0.048	10.0	0.047
M-4F-U	7	0.153/0.040	0.703	0.040	11.6	0.055
	28	0.286/0.033	0.550	0.032	9.3	0.043
M-4N-U	7	0.439/0.039	0.688	0.045	10.2	0.048
	28	0.148/0.040	0.560	0.043	9.5	0.044
M-10F-U	7	0.063	0.182	0.029	7.7	0.035
	28	0.040	0.118	0.024	6.7	0.030
M-10N-U	7	0.063//0.026	0.430	0.033	10.7	0.050
	28	0.063/0.026	0.430	0.033	10.7	0.051
M-8F2N-U	7	0.075/0.040	0.286	0.033	8.5	0.039
	28	0.061/0.032	0.182	0.030	8.6	0.040

Tabla 4-25: Volumen porcentual según el tamaño de poro para el conjunto de muestras CEM I 52.5 R en mortero

Muestra	Edad de curado (días)	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos ($\phi > 10 \mu\text{m}$) (%)
M-REF-I	7	3.98	27.05	66.36	2.61
	28	6.17	31.96	58.58	3.28
M-4FMA-I	7	6.21	27.64	62.47	3.69
	28	5.84	25.67	60.96	7.53
M-10FMA-I	7	7.42	41.52	47.33	3.73
	28	7.97	45.56	42.23	4.24

Tabla 4-26: Volumen porcentual según el tamaño de poro para el conjunto de morteros preparados con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas.

Muestra	Edad de curado (días)	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ }\mu\text{m}$) (%)	Macroporos ($\phi > 10 \text{ }\mu\text{m}$) (%)
M-REF-U	7	6.37	23.65	66.95	3.03
	28	5.70	21.54	67.58	5.18
M-4F-U	7	6.46	30.97	59.83	2.74
	28	10.43	35.80	48.66	5.11
M-4N-U	7	5.97	28.38	61.17	4.48
	28	6.43	29.97	59.81	3.79
M-10F-U	7	9.33	41.80	45.22	3.66
	28	14.80	43.89	36.71	4.61
M-10N-U	7	7.48	42.67	47.02	2.83
	28	8.88	34.45	52.44	4.23
M-8F2N-U	7	8.07	38.94	48.93	4.07
	28	9.59	41.75	45.11	3.55

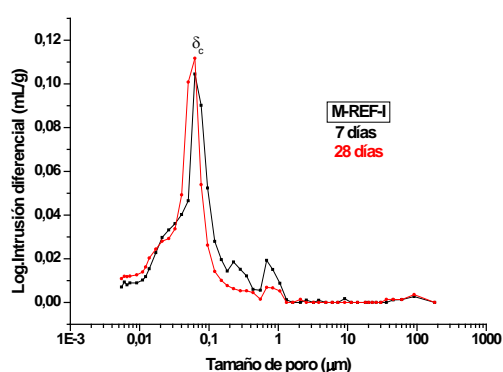


Fig. 4-146

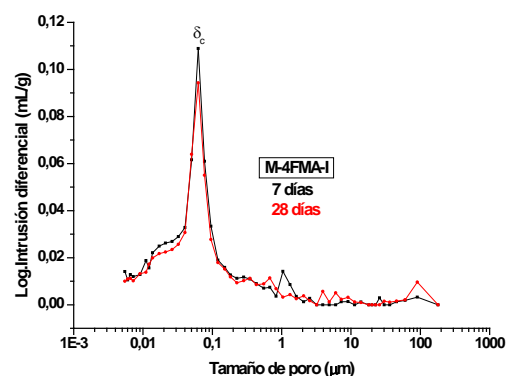


Fig. 4-147

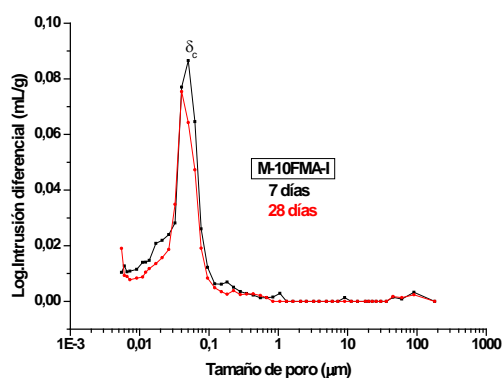


Fig. 4-148

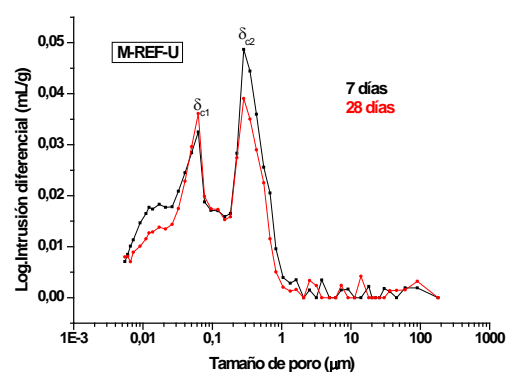


Fig. 4-149

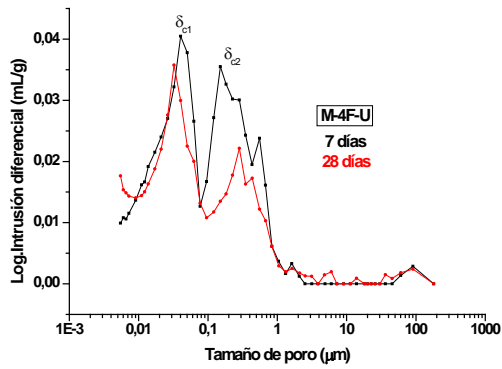


Fig. 4-150

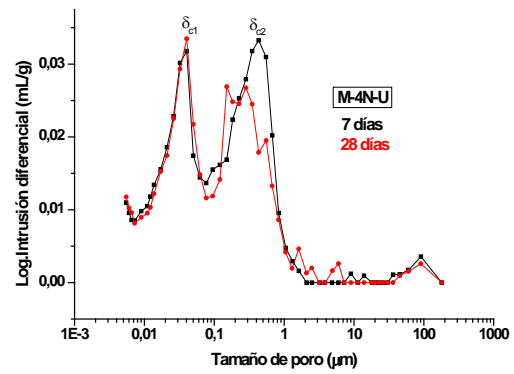


Fig. 4-151

De la Fig. 4-146 a la Fig. 4-151: Logaritmo de intrusión diferencial de Hg frente al tamaño de poro para las muestras M-REF-I, M-4FMA-I, M-10FMA-I, M-REF-U, M-4F-U y M-4N-U a las edades de 7 y 28 días de curado

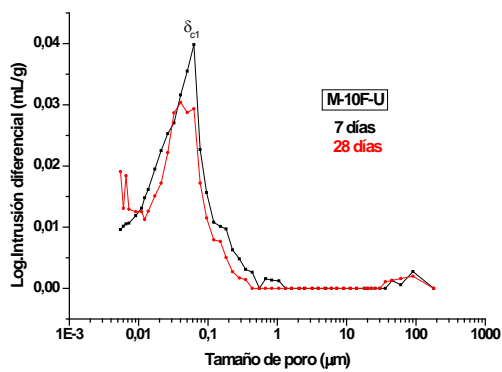


Fig. 4-152

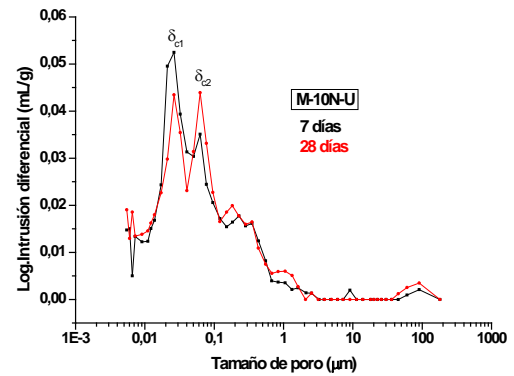


Fig. 4-153

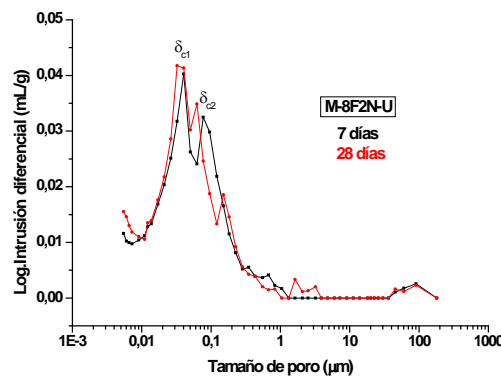


Fig. 4-154

De la Fig. 4-152 a la Fig. 4-154: Logaritmo de intrusión diferencial de Hg frente al tamaño de poro para las muestras M-10F-U, M-10N-U y M-8F2N-U a las edades de 7 y 28 días de curado

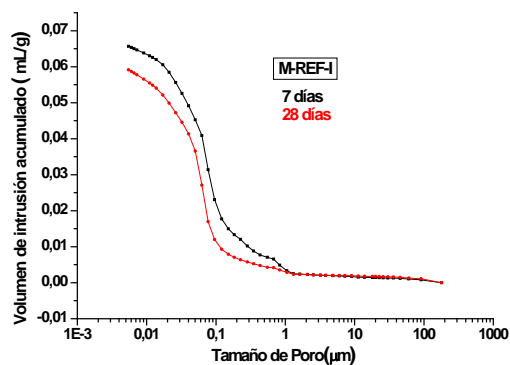


Fig. 4-155

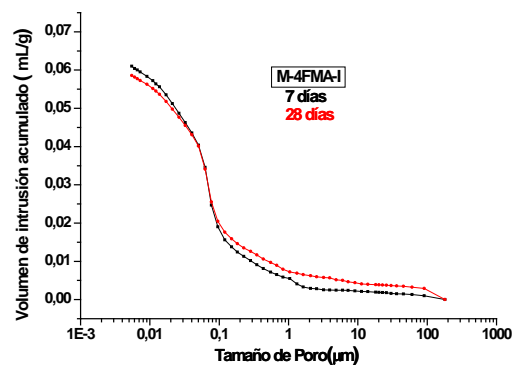


Fig. 4-156

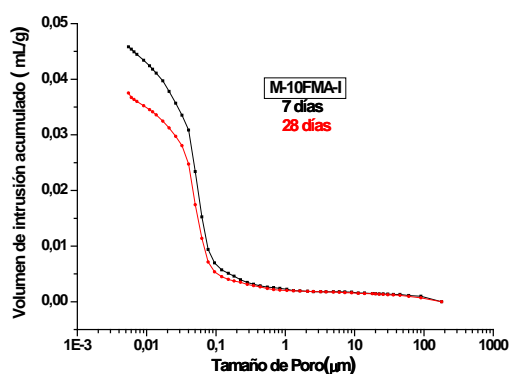


Fig. 4-157

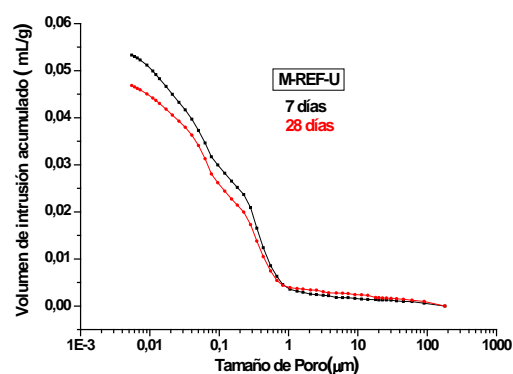


Fig. 4-158

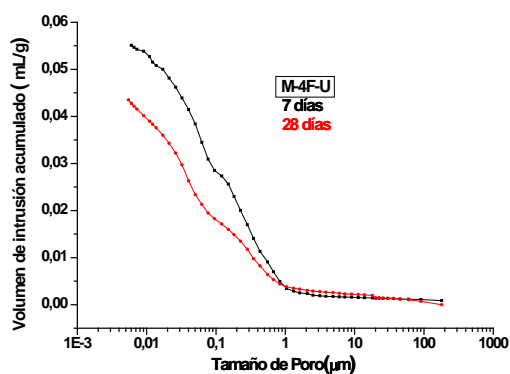


Fig. 4-159

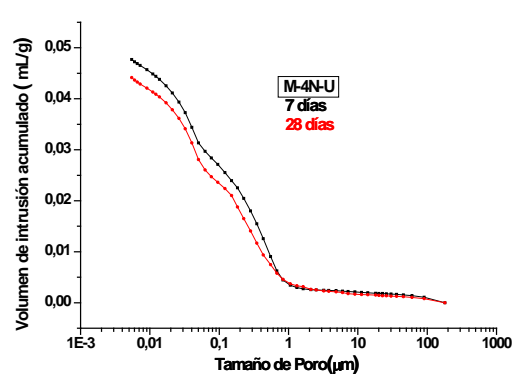


Fig. 4-160

De la Fig. 4-155 a la Fig. 4-160: Volumen de intrusión acumulada de Hg frente al tamaño de poro para la muestra M-REF-I, M-4FMA-I, M-10FMA-I, M-REF-U, M-4F-U y M-4N-U a las edades de 7 y 28 días de curado

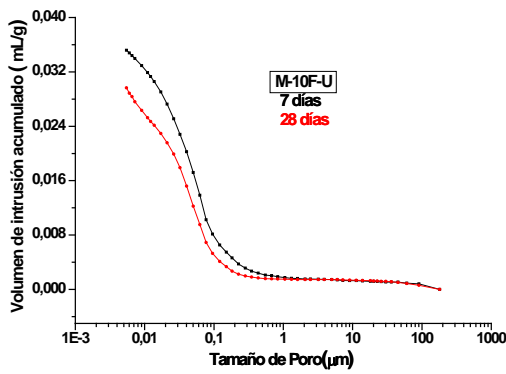


Fig. 4-161

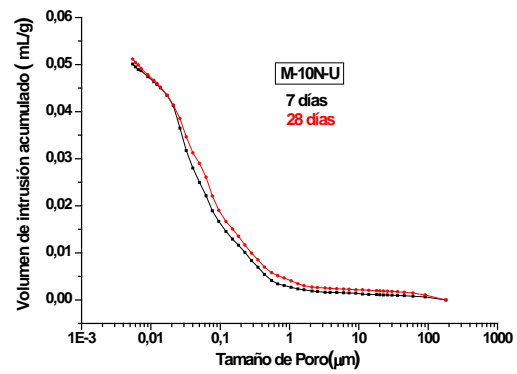


Fig. 4-162

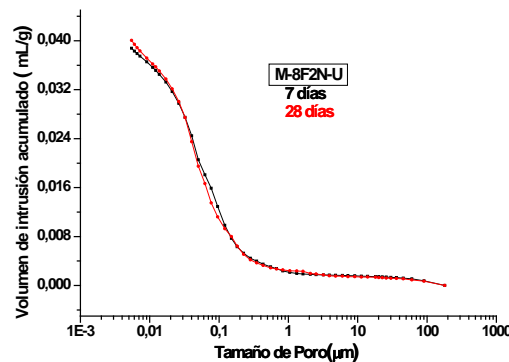


Fig. 4-163

De la Fig. 4-161 a la Fig. 4-163: Volumen de intrusión acumulada de Hg frente al tamaño de poro para la muestra M-10F-U, M-10N-U, y M-8F2N-U a las edades de 7 y 28 días de curado

4.2.4 Determinación del coeficiente de migración de cloruros

En las *Tablas 4-27 y 4-28* se muestran todos los parámetros necesarios para la determinación del coeficiente de migración de cloruros (D_{nssm}) a la edad de 28 días de curado para los dos conjuntos de morteros preparados. Estos ensayos se realizaron sobre probetas cilíndricas y los parámetros medidos son el voltaje aplicado inicial y final (V_i y V_f , respectivamente), la intensidad de corriente inicial y final (I_i y I_f , respectivamente), el ángulo de inclinación de la probeta, la temperatura inicial y final de la disolución anódica (T_i y T_f , respectivamente), el espesor de la muestra estudiada y la duración del ensayo. Además en dichas tablas se recogen los valores del coeficiente de migración calculado para cada una de las dos probetas ensayadas para cada tipo de muestra.

En las *Tablas 4-29 y 4-30* se recogen los valores medios de los coeficientes de migración de cloruros para los dos conjuntos de muestras de mortero.

Tabla 4-27: Resultados de los ensayos de migración de cloruros para el conjunto de muestras preparadas con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas en mortero

Morteros preparados con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas						
Parámetro	M-REF-U	M-4F-U	M-4N-U	M-10F-U	M-10N-U	M-8F2N-U
Vi (V)	20.0	25.0	30.0	40.0	50.0	35.0
	25.0	25.0	25.0	40.0	50.0	35.0
Ii (mA)	69.0	61.0	52.0	40.0	33.0	39.0
	69.0	57.0	52.0	28.0	31.0	36.0
Ti (°C)	21.0	22.0	22.0	20.0	20.0	22.0
	21.0	22.0	22.0	20.0	20.0	22.0
Inclinación	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0
	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0
Vf (V)	20.0	25.1	30.1	40.0	50.0	35.1
	25.0	25.1	25.1	40.0	50.0	35.1
If (mA)	77.0	58.0	51.0	41.0	37.0	40.0
	76.0	54.0	51.0	29.0	35.0	37.0
Tf (°C)	21.0	21.0	21.0	20.0	21.0	20.0
	21.0	21.0	21.0	20.0	20.0	20.0
Espesor (mm)	51.07	50.52	51.59	50.31	50.34	49.91
	52.45	50.03	51.83	49.51	50.76	51.09
Penetración Cl⁻ (mm)	17.7	14.8	12.1	9.6	8.7	7.0
	25.7	16.0	11.7	8.2	7.6	6.7
Duración ensayo (h)	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
Dnssm (10⁻¹² m²/s)	12.301	8.034	5.496	3.147	2.289	2.512
	15.073	8.670	6.346	2.611	1.989	2.441

Tabla 4-28: Resultados de los ensayos de migración de cloruros para el conjunto de muestras preparadas con CEM I 52.5 R en mortero

Parámetro	Morteros preparados con cemento CEM I 52.5R		
	M-REF-I	M-4FMA-I	M-10FMA-I
Vi (V)	20.0	25.0	30.0
	20.0	25.0	35.0
Ii (mA)	66.0	58.0	48.0
	66.0	58.0	40.0
Ti (°C)	24.5	21.0	21.0
	24.5	21.0	21.0
Inclinación	32.0	32.0	32.0
	32.0	32.0	32.0
Vf (V)	20.0	25.1	48.0
	20.0	25.1	41.0
If (mA)	73.0	53.0	51.0
	74.0	51.0	51.0
Tf (°C)	26.5	19.0	19.0
	26.5	19.0	19.0
Espesor (mm)	51.00	49.34	49.77
	50.00	51.10	51.31
Profundidad penetración Cl ⁻ (mm)	17.50	14.4	12.7
	18.79	14.6	10.8
Duración ensayo (h)	24.0	24.0	24.0
	24.0	24.0	24.0
Dnssm (10 ⁻¹² m ² /s)	12.300	7.596	5.583
	13.060	7.960	4.142

Tabla 4-29: Valor medio del coeficiente de migración de cloruros para el conjunto de muestras preparadas con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas en mortero

Muestra	Dnssm (10 ⁻¹² . m ² /s)
M-REF-U	13.687
M-4F-U	8.352
M-4N-U	5.921
M-10F-U	2.879
M-10N-U	2.139
M-8F2N-U	2.476

Tabla 4-30: Valor medio del coeficiente de migración de cloruros para el conjunto de muestras preparadas con CEM I 52.5 R en mortero

Muestra	Dnssm (10 ⁻¹² . m ² /s)
M-REF-I	12.680
M-4FMA-I	7.778
M-10FMA-I	4.862

4.2.5 Resistividad eléctrica

En las *Tablas 4-31 y 4-32* se recogen los valores medios de la constante de celda (K), resistencia eléctrica (R_e) y resistividad eléctrica (ρ_e) para las probetas de mortero a la edad de 7 y 28 días de curado. Además, se incluye el riesgo de penetración de cloruros para el valor medio calculado de resistividad eléctrica, debido a que se pueden relacionar ambos parámetros. Dicha correlación nos la facilitó el fabricante del equipo de resistividad eléctrica, este nos indica que los valores de resistividad eléctrica que nos da el equipo pueden relacionarse con el riesgo de penetración de cloruros que dicta la norma (ASTM C 1202, 2012). El ensayo expuesto en dicha norma consiste en determinar de forma rápida la permeabilidad de materiales base cemento frente a los cloruros, clasificándolo dentro de 5 rangos (alto, moderado, bajo, muy bajo y despreciable) que determinan el riesgo que presenta la muestra frente a la penetración de cloruros; lo anterior se obtiene relacionando la carga eléctrica que pasa través de la muestra durante un cierto tiempo, con los rangos de riesgo antes descritos. Por su parte el fabricante del equipo de resistividad eléctrica proporciona una tabla donde es posible clasificar el material de la misma manera que el ensayo (ASTM C 1202, 2012), con la diferencia de tomar como parámetro la resistividad obtenida en las muestras ensayadas. En la *Tabla 4-33* se recoge la correlación entre ambos parámetros.

Tabla 4-31: Valores de K , resistencia eléctrica, resistividad eléctrica y riesgo de penetración de Cl^- para el conjunto de muestras preparadas con CEM I 52.5 R en mortero.

Muestra	$K=S/L$ (cm)	Edad de curado (días)	Resistencia eléctrica ($k\Omega$)	Resistividad eléctrica ($k\Omega.cm$)	Riesgo de Penetración Cl^-
M-REF-I	1.00	7	3.945	3.88	Alto
		28	6.090	6.02	Moderado
M-4FMA-I	5.61	7	1.030	5.77	Moderado
		28	1.410	7.91	Moderado
M-10FMA-I	5.61	7	1.135	6.40	Moderado
		28	2.075	11.6	Bajo

Tabla 4-32: Valores de K , Resistencia eléctrica, resistividad eléctrica y riesgo de penetración de Cl^- para el conjunto de muestras preparadas con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas en mortero.

Muestra	$K=S/L$ (cm)	Edad de curado (días)	Resistencia eléctrica ($k\Omega$)	Resistividad eléctrica ($k\Omega.cm$)	Riesgo de Penetración Cl^-
M-REF-U	5.10	7	0.728	3.71	Alto
		28	0.817	4.17	Alto
M-4F-U	5.95	7	0.744	4.43	Alto
		28	1.610	9.60	Moderado
M-4N-U	5.73	7	1.385	7.94	Moderado
		28	1.660	9.50	Moderado
M-10F-U	5.99	7	0.823	4.93	Alto
		28	3.300	19.7	Bajo
M-10N-U	5.90	7	3.915	23.1	Muy bajo
		28	5.460	32.2	Muy bajo
M-8F2N-U	5.77	7	0.930	5.37	Moderado
		28	2.730	15.7	Bajo

Tabla 4-33: Correlación de valores entre ensayos para determinar el nivel de riesgo de penetración de Cl

Penetración de cloruros	Alto	Moderado	Bajo	Muy bajo	Despreciable
ASTM C1202 (Coulombs)	>4.000	2.000-4.000	1.000 – 2.00	100-1.000	<100
Ensayo de resistividad (kΩ.cm)	<5	5-10	10-20	20-200	>200

4.2.6 Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (SEM-EDS)

Mediante la técnica de SEM se han analizado y caracterizado los dos conjuntos de morteros preparados en esta tesis doctoral, a la edad de 7 y 28 días de curado. Como en el caso de los tres conjuntos de muestras de pasta de cemento, en este tipo de materiales también se han caracterizado los diferentes productos de hidratación de los morteros, se ha estudiado la morfología de los geles C-S-H originados, se han analizado las fases del interior de los poros, así como la morfología y tamaño de fases como la CH, AFt y C₃A. Además, se ha estudiado la incorporación de las adiciones a la matriz de las muestras de mortero y la interfaz o zona de transición (ITZ) entre el árido y la pasta.

Desde la *Fig. 4-164* hasta la *Fig. 4-228* se recogen las imágenes SEM de los dos conjuntos de morteros estudiados a las edades de curado de 7 y 28 días.

Mediante el EDS se ha analizado de forma semicuantitativa la composición química de los productos de la hidratación originados en los morteros observados mediante microscopía electrónica de barrido, con el fin de caracterizar las fases que muestran las distintas imágenes tomadas.

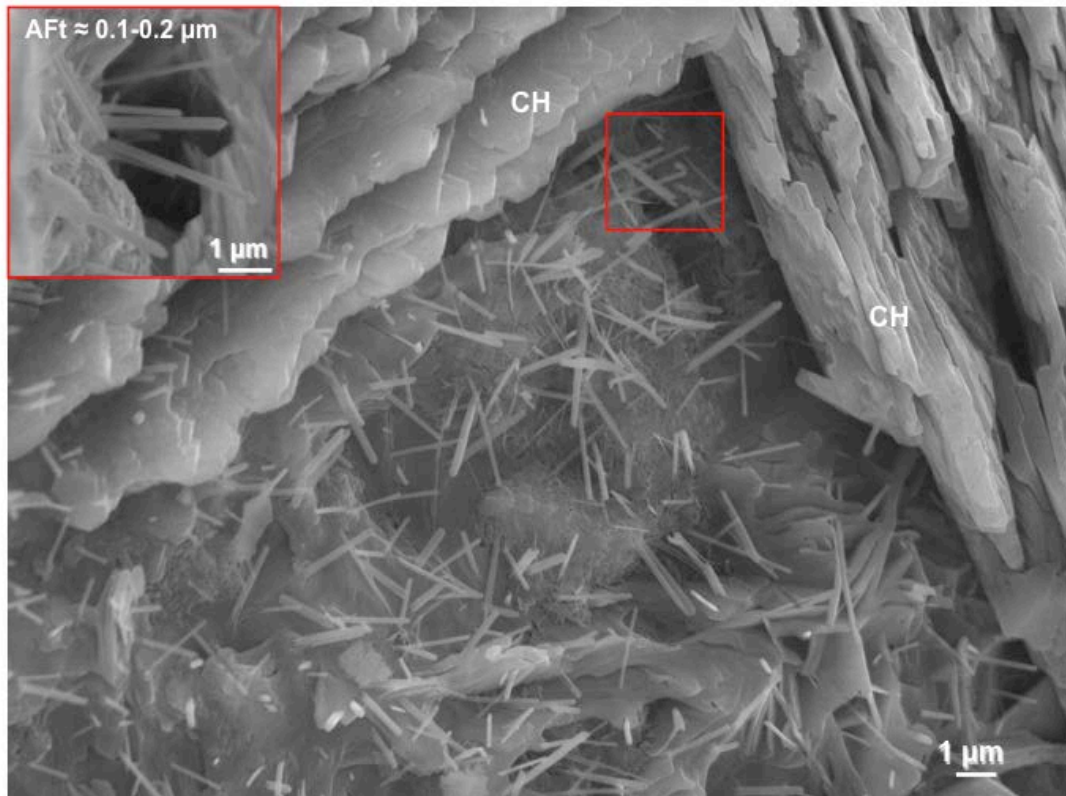


Fig. 4-164: Micrografías SEM de la muestra M-REF-I a la edad de 7 días de curado

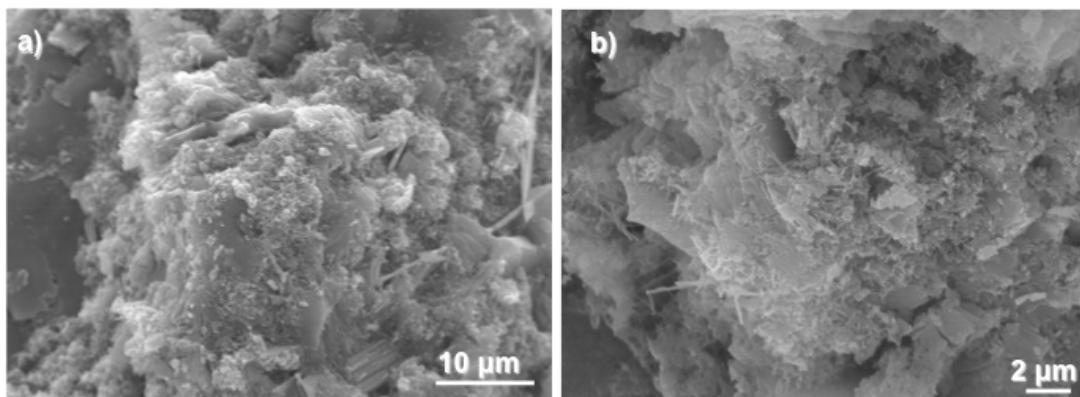


Fig. 4-165: Micrografías SEM de la muestra M-REF-I a la edad de 7 días de curado. a) y b) geles C-S-H

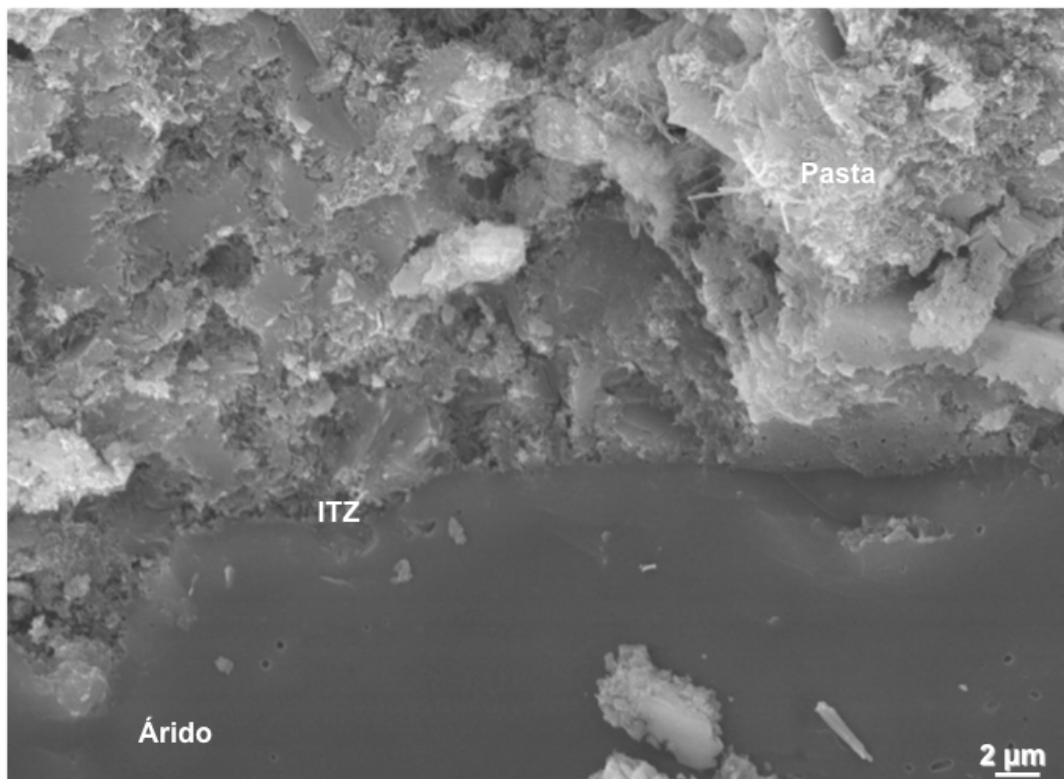


Fig. 4-166: Micrografía SEM de la interfase árido-pasta de la muestra M-REF-I a la edad de 7 días de curado.

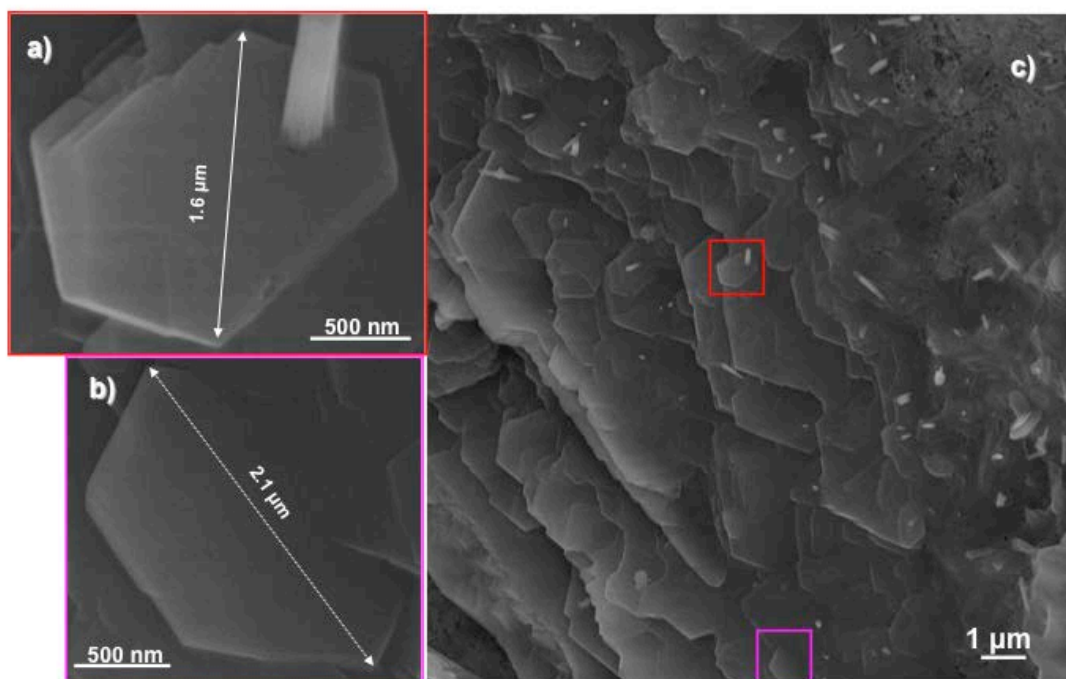


Fig. 4-167: Micrografías SEM de la muestra M-REF-I a la edad de 7 días de curado. a), b) y c) cristales hexagonales de CH de tamaño variable

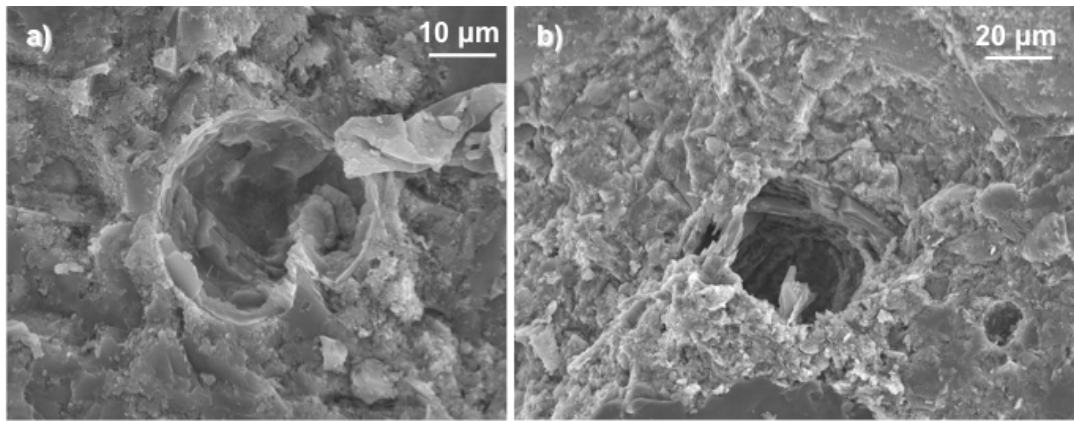


Fig. 4-168: Micrografías SEM de la muestra M-REF-I a la edad de 28 días de curado. a) y b) Macro poros y geles C-S-H

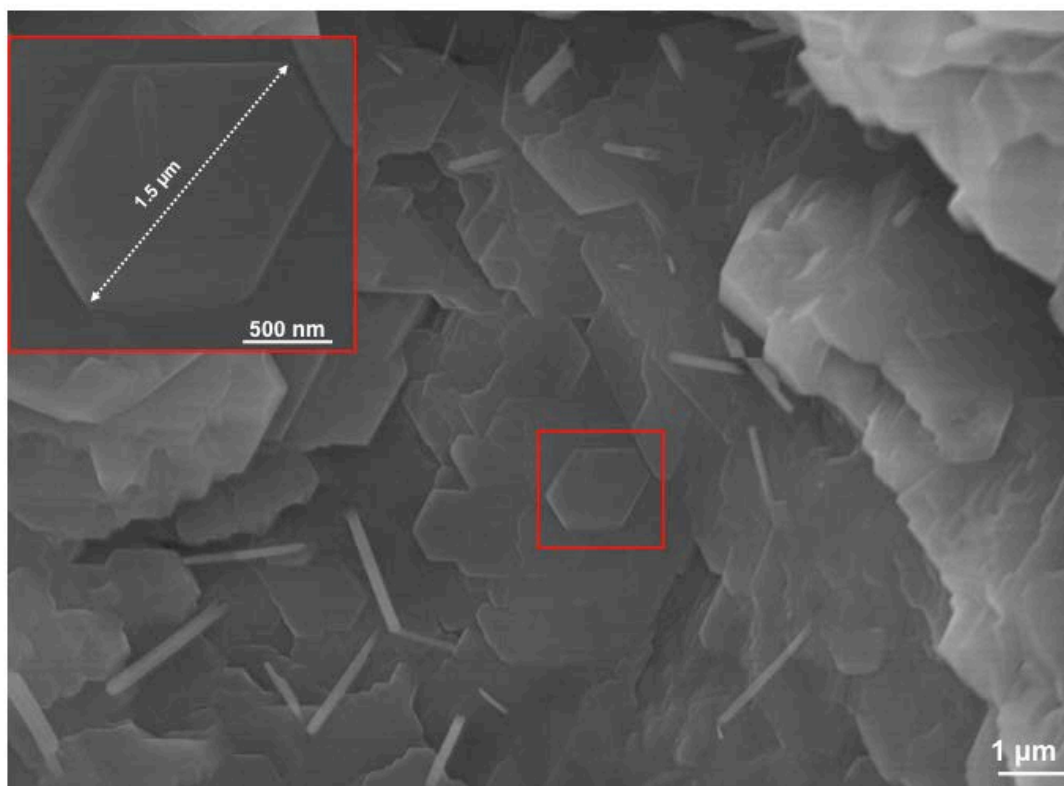


Fig. 4-169: Micrografías SEM de los cristales hexagonales de CH en la muestra M-REF-I a la edad de 28 días de curado

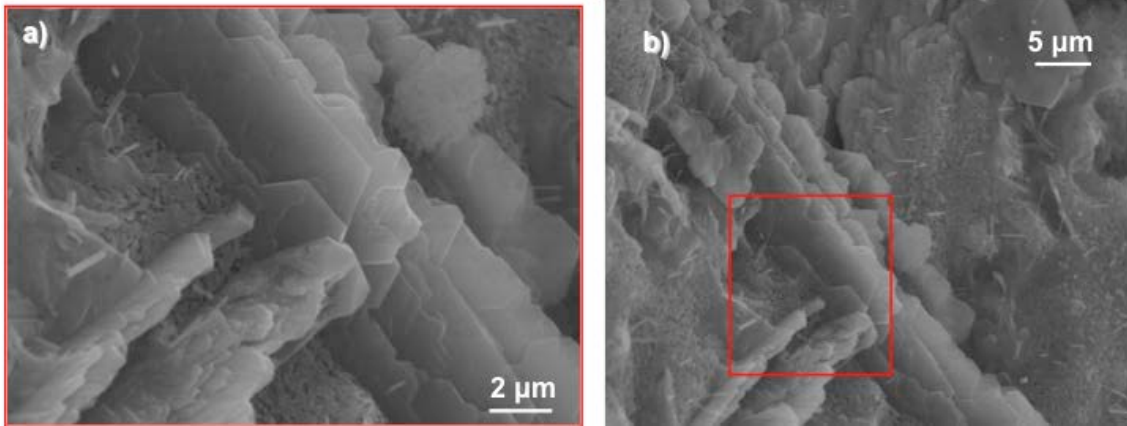


Fig. 4-170: Micrografías SEM de la muestra M-REF-I a la edad de 28 días de curado. a) y b) cristales hexagonales de CH

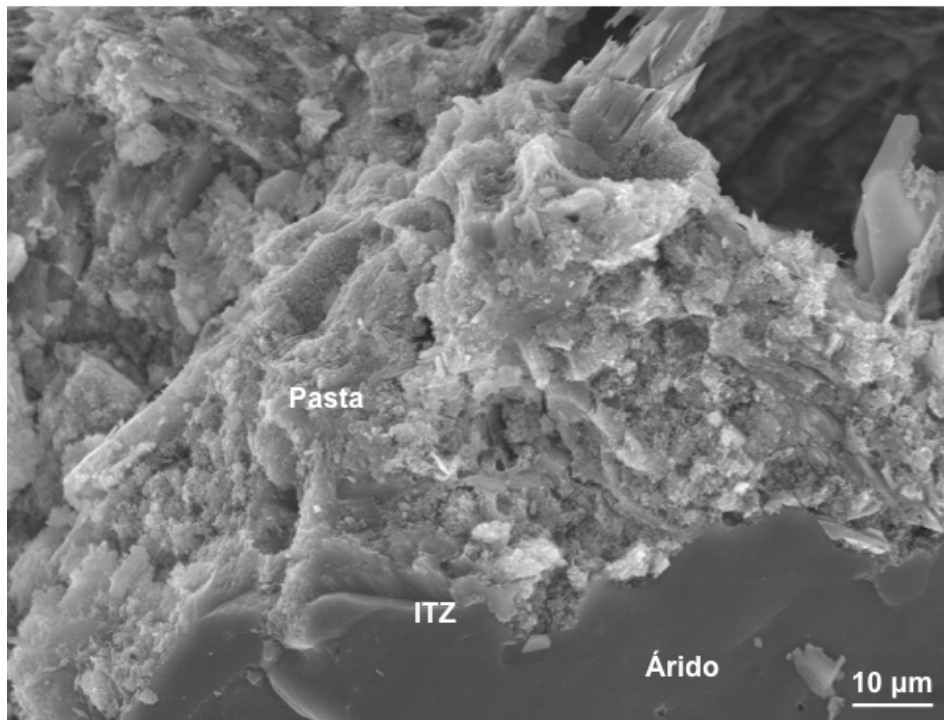


Fig. 4-171: Micrografía SEM de la interfase árido-pasta de la muestra M-REF-I a la edad de 28 días de curado

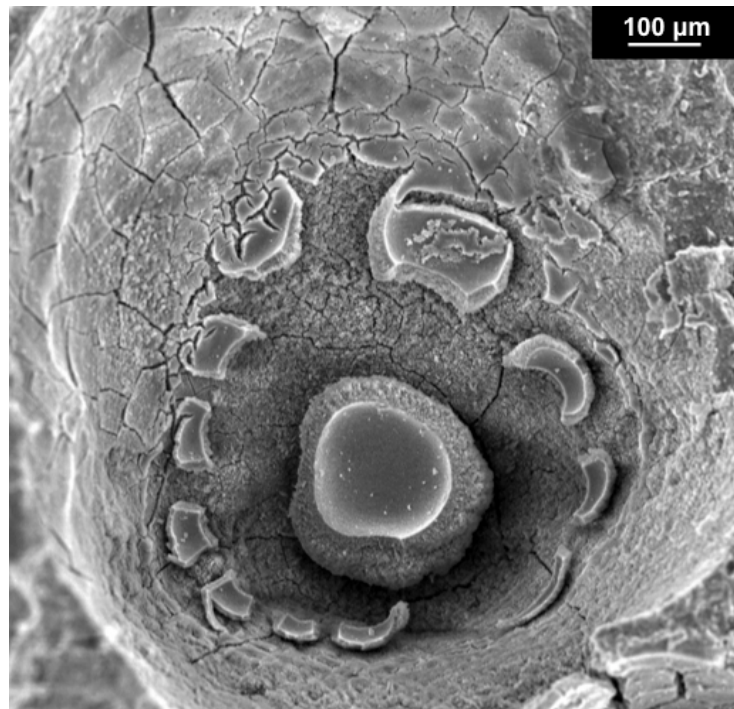


Fig. 4-172: Micrografía SEM de la muestra M-4FMA-I a los 7 días de edad de curado

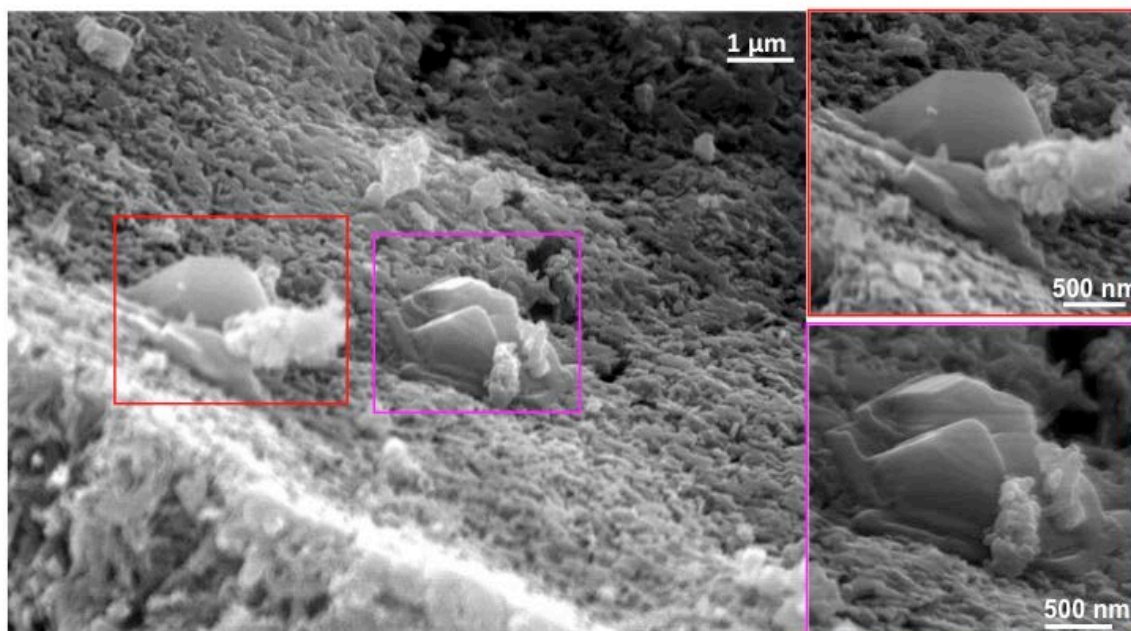


Fig. 4-173: Micrografías SEM de la muestra M-4FMA-I a los 7 días de edad de curado. Cristales de CH en el interior de los poros

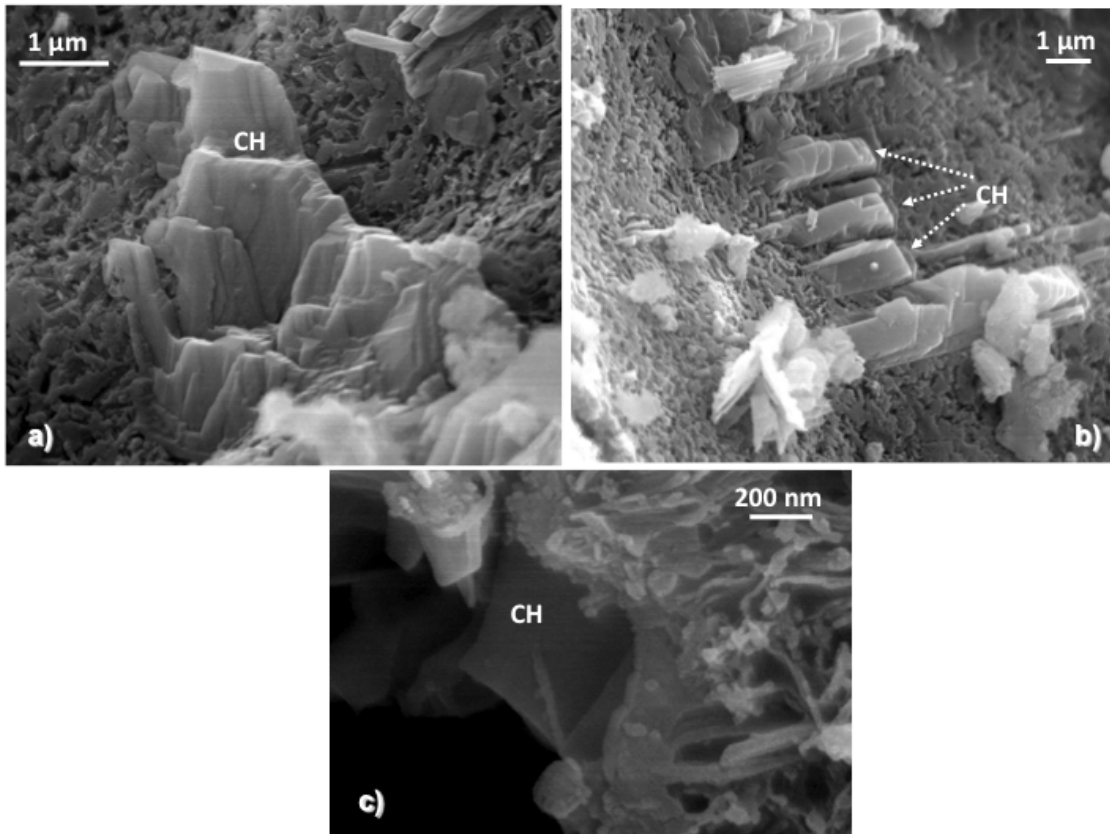


Fig. 4-174: Micrografías SEM de la muestra M-4FMA-I a los 7 días de edad de curado. a), b) y c) cristales de CH en el interior de los poros

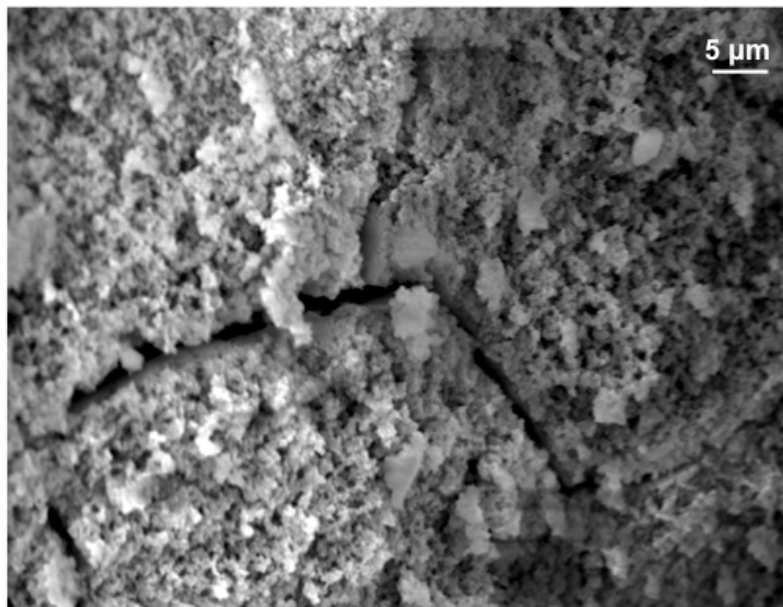


Fig. 4-175: Micrografías SEM del gel C-S-H de la muestra M-4FMA-I a los 7 días de edad de curado

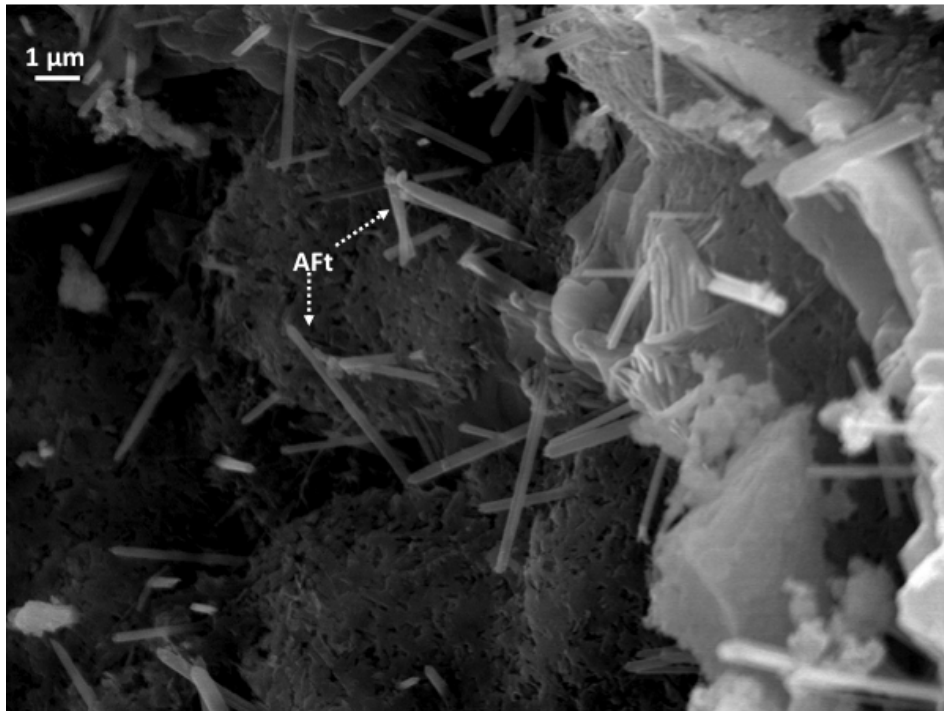


Fig. 4-176: Micrografías SEM de la muestra M-4FMA-I a los 7 días de edad de curado. Bastones de AFt en el interior de los poros

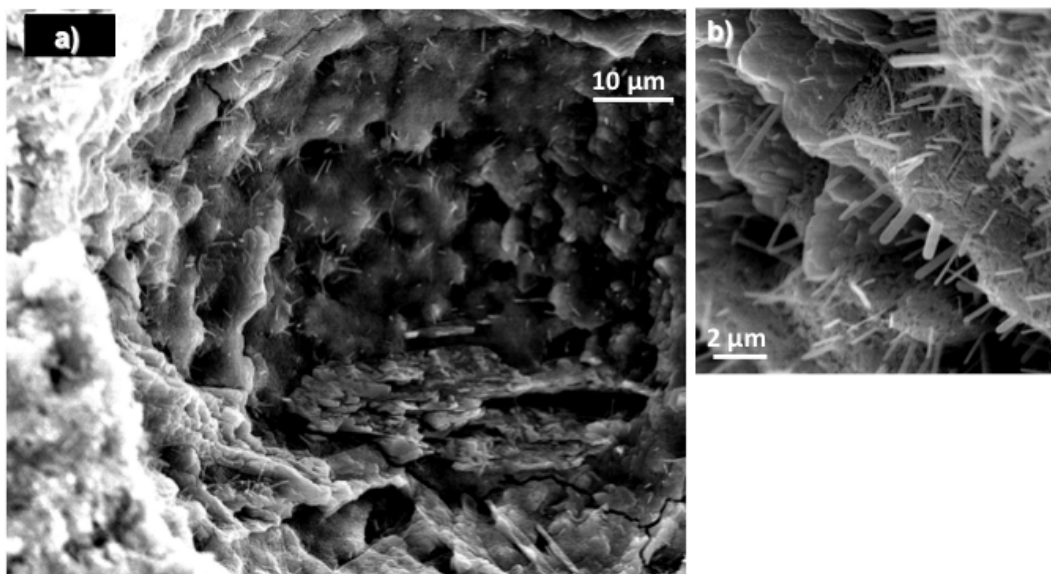


Fig. 4-177: Micrografías SEM de la muestra M-4FMA-I a los 28 días de edad de curado. a) interior de un poro y b) bastones de AFt

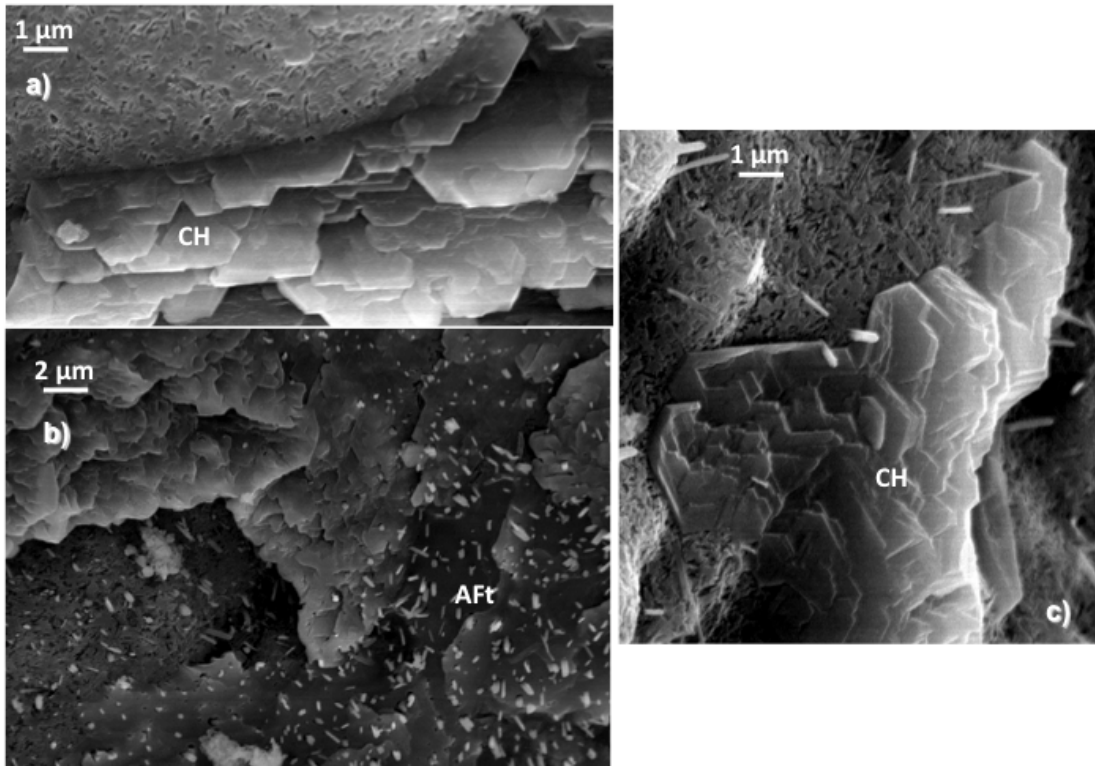


Fig. 4-178: Micrografías SEM de la muestra M-4FMA-I a los 28 días de edad de curado. a) Conjunto de cristales hexagonales de CH, b) bastones de Aft y c) placas de CH

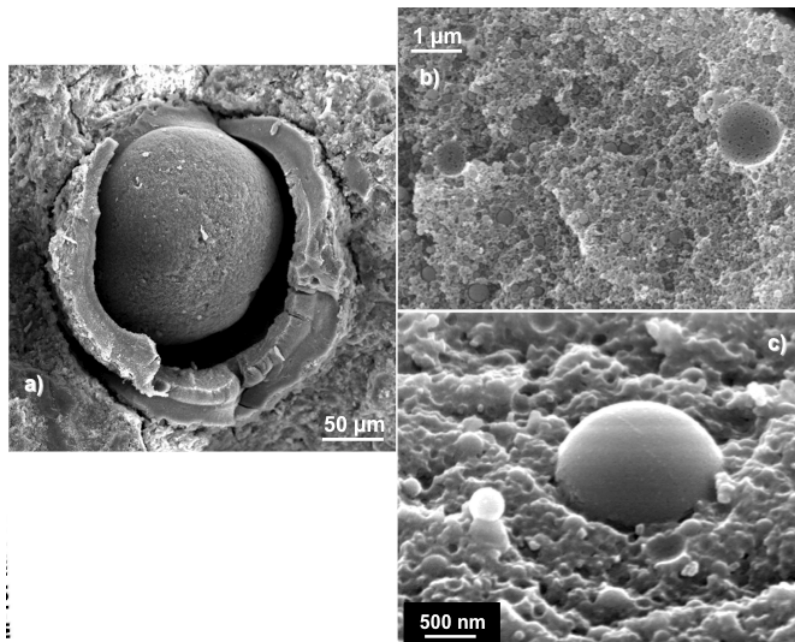


Fig. 4-179: Micrografías SEM de la muestra M-10FMA-I a los 7 días de edad de curado. a), b) y c) microsíllice sin reaccionar.

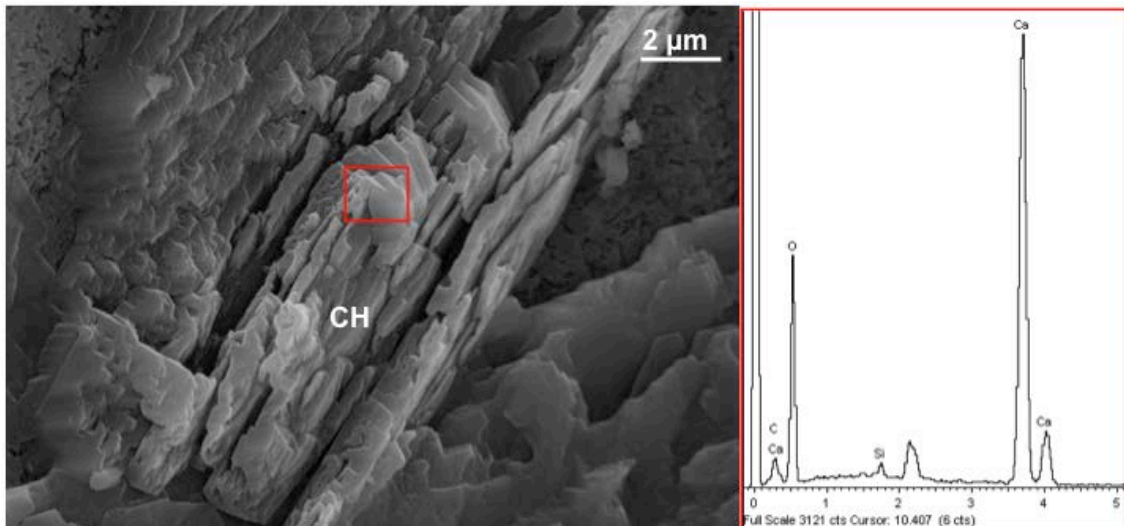


Fig. 4-180: Micrografía SEM y EDS de la fase CH de la muestra M-10FMA-I a los 7 días de edad de curado.

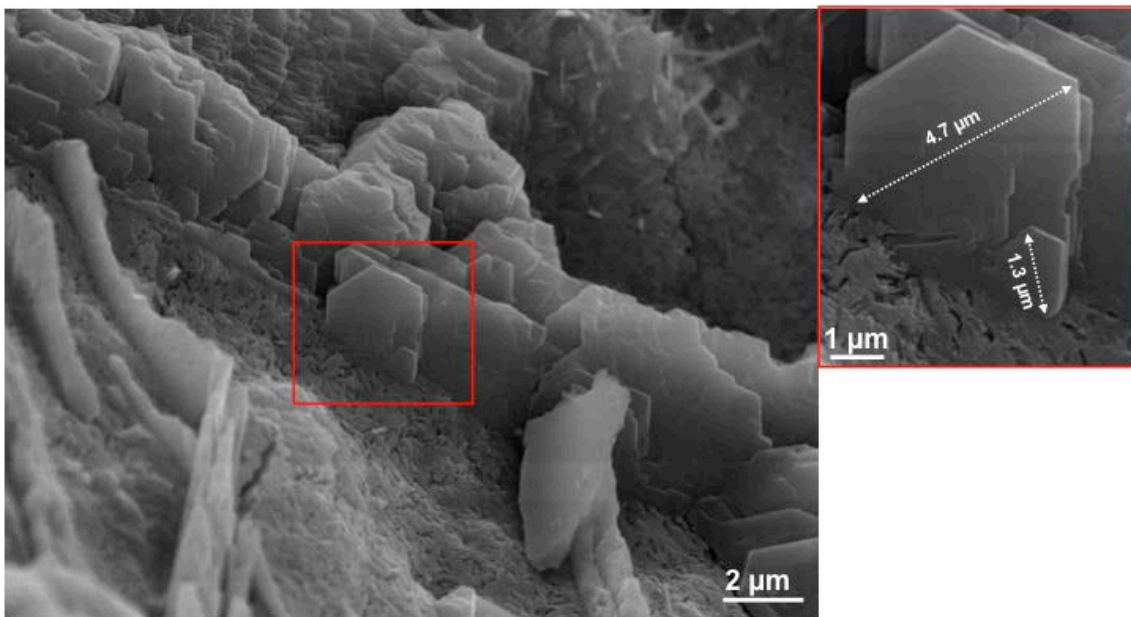


Fig. 4-181: Micrografías SEM de cristales de CH de la muestra M-10FMA-I a los 7 días de edad de curado

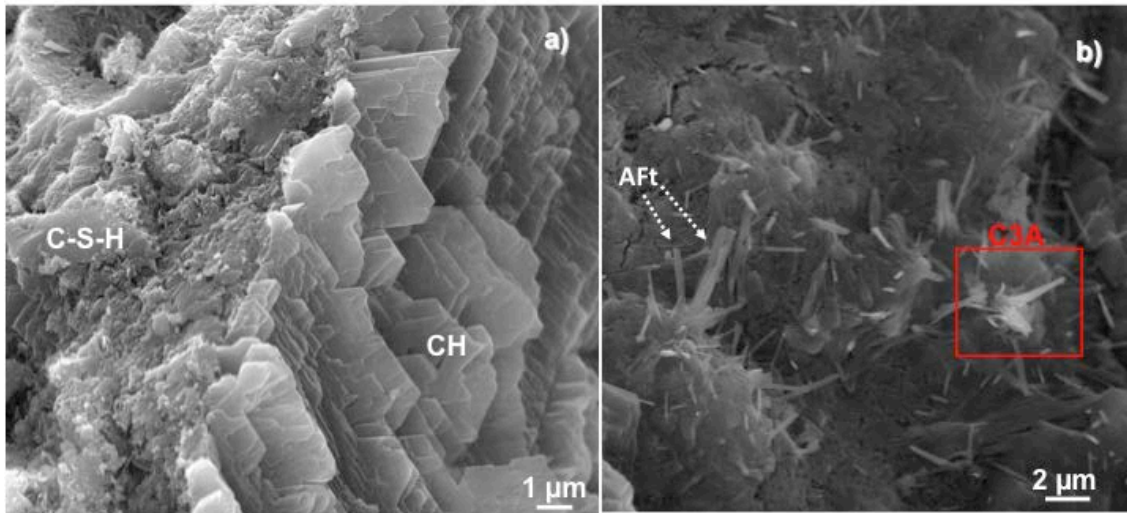


Fig. 4-182: Micrografías SEM de la muestra M-10FMA-I a los 7 días de edad de curado. a) gel C-S-H y cristales de CH y b) bastones de AFt y C₃A

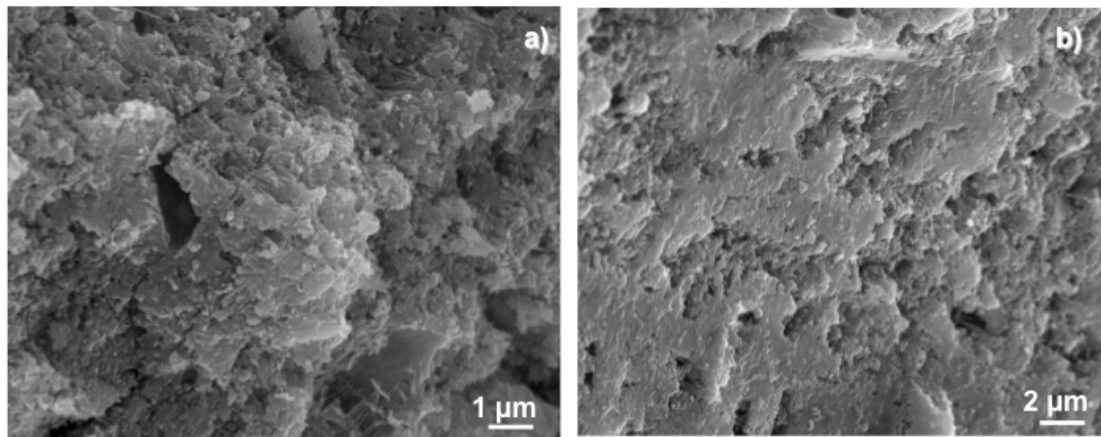


Fig. 4-183: Micrografías SEM de la muestra M-10FMA-I a los 28 días de edad de curado. a) y b) gel C-S-H

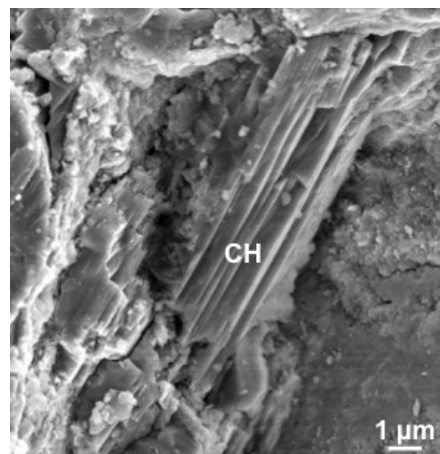


Fig. 4-184: Micrografía SEM de la muestra M-10FMA-I a los 28 días de edad de curado donde se observan placas de CH

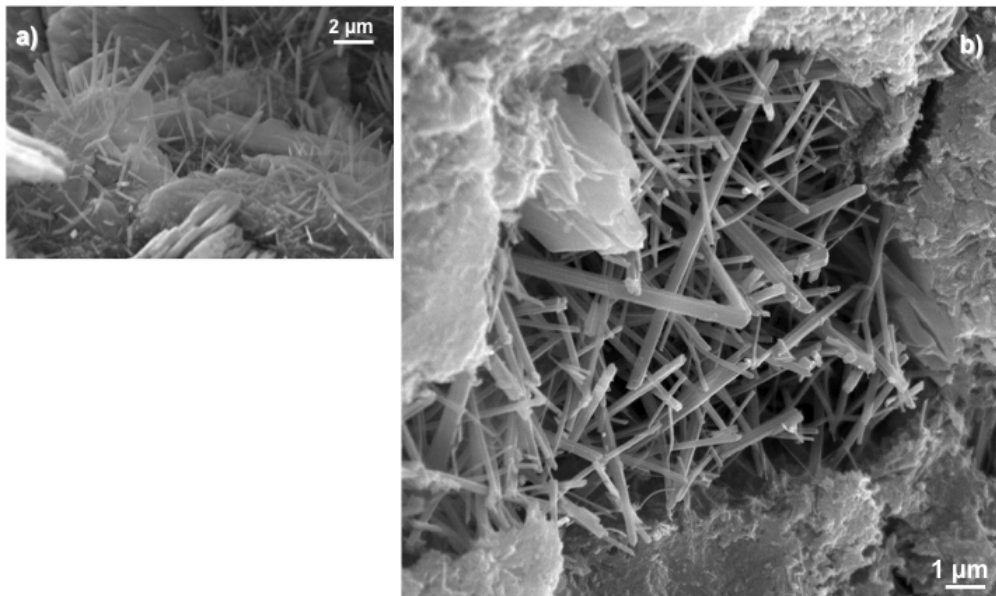


Fig. 4-185: Micrografías SEM de la muestra M-10FMA-I a los 28 días de edad de curado a) y b) Bastones de AFt

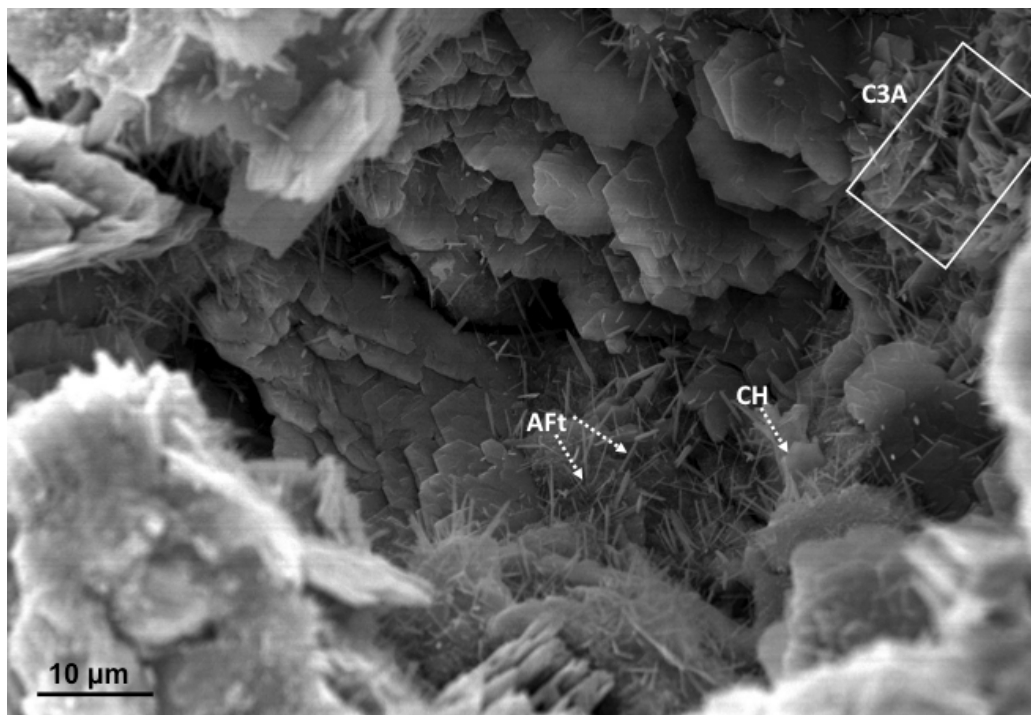


Fig. 4-186: Micrografía SEM de la muestra M-10FMA-I a los 28 días de edad de curado donde se observan las fases AFt, CH y C₃A

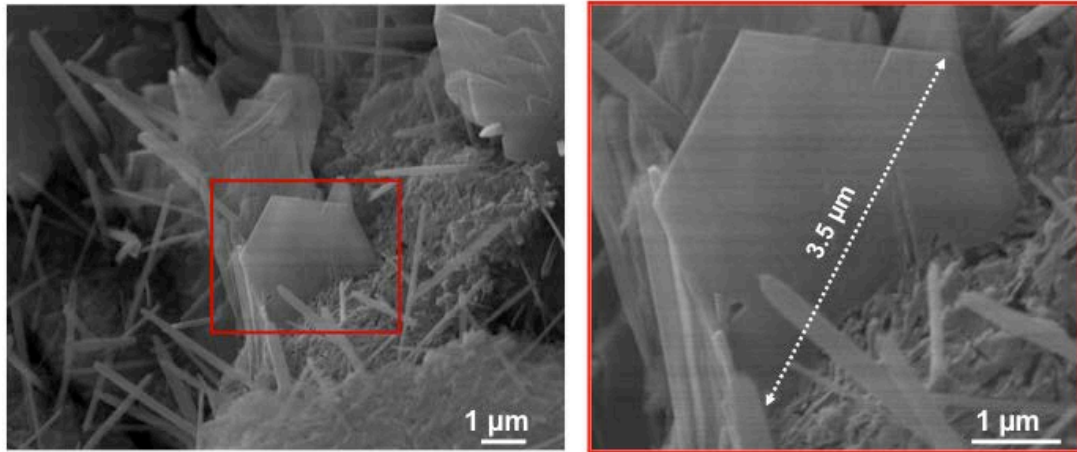


Fig. 4-187: Micrografías SEM de la muestra M-10FMA-I a los 28 días de edad de curado. Cristales hexagonales de CH

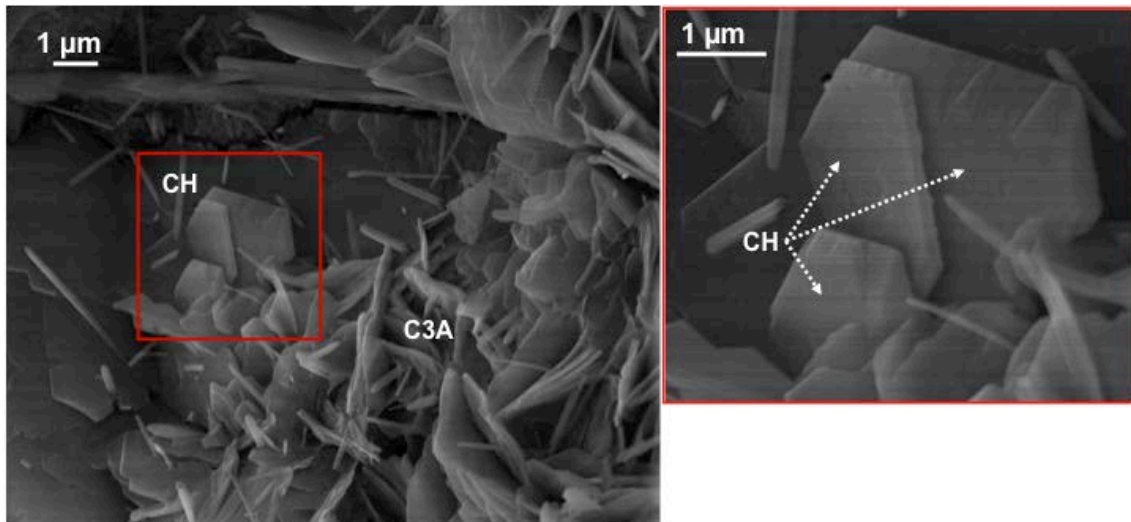


Fig. 4-188: Micrografías SEM de la muestra M-10FMA-I a los 28 días de edad de curado. Cristales hexagonales de CH y cristales de C₃A

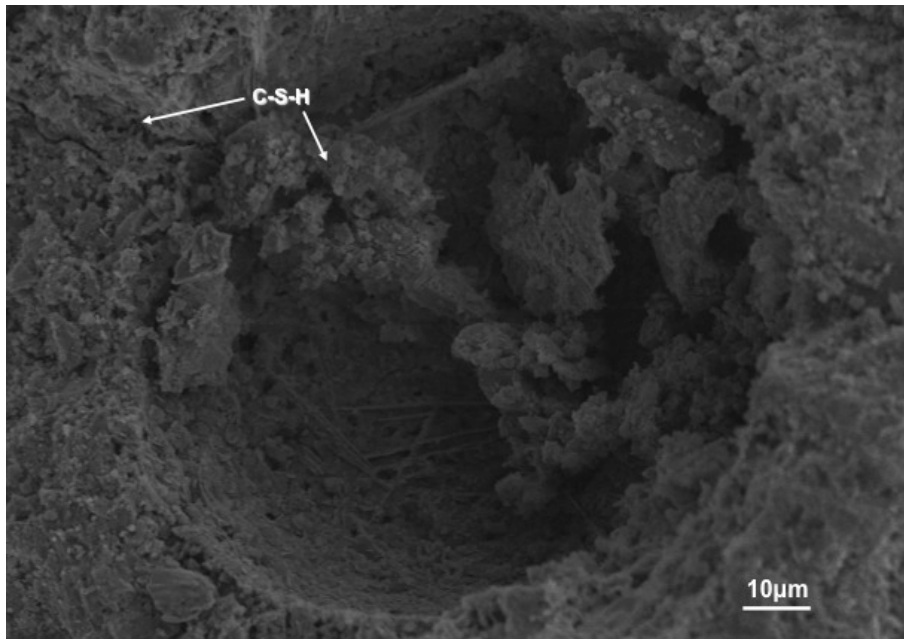


Fig. 4-189: Micrografía SEM de la muestra M-REF-U a los 7 días de edad de curado. Macro poro y gel C-S-H

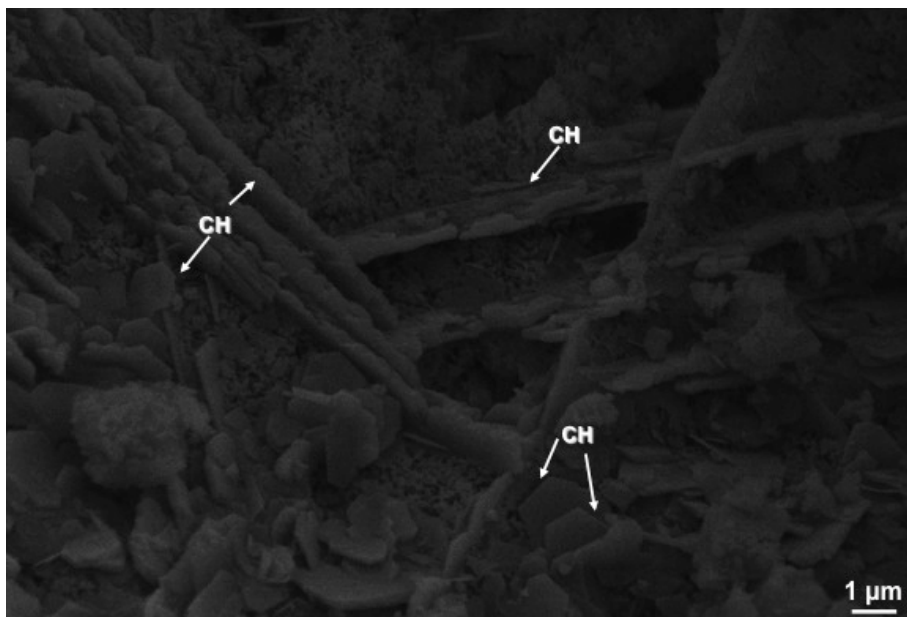


Fig. 4-190: Micrografía SEM de la muestra M-REF-U a los 7 días de edad de curado. Cristales y placas de CH

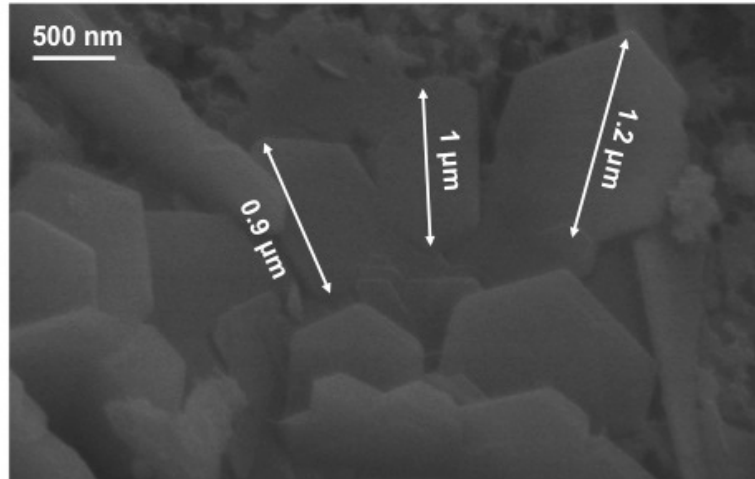


Fig. 4-191: Micrografía SEM de la muestra M-REF-U a los 7 días de edad de curado. Cristales de CH de tamaño variable

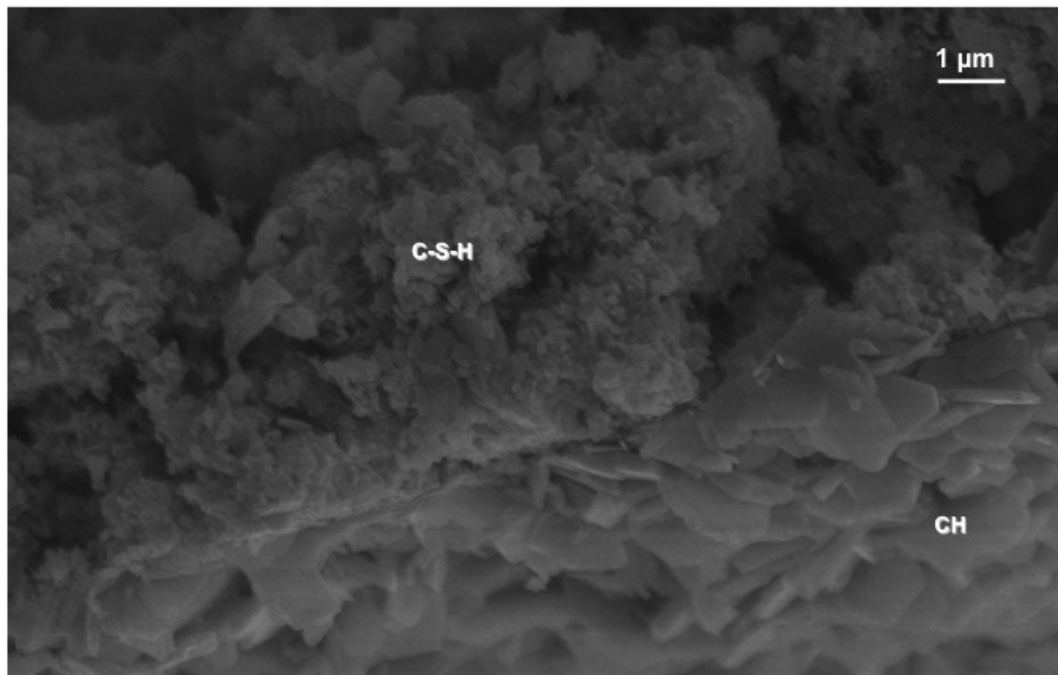
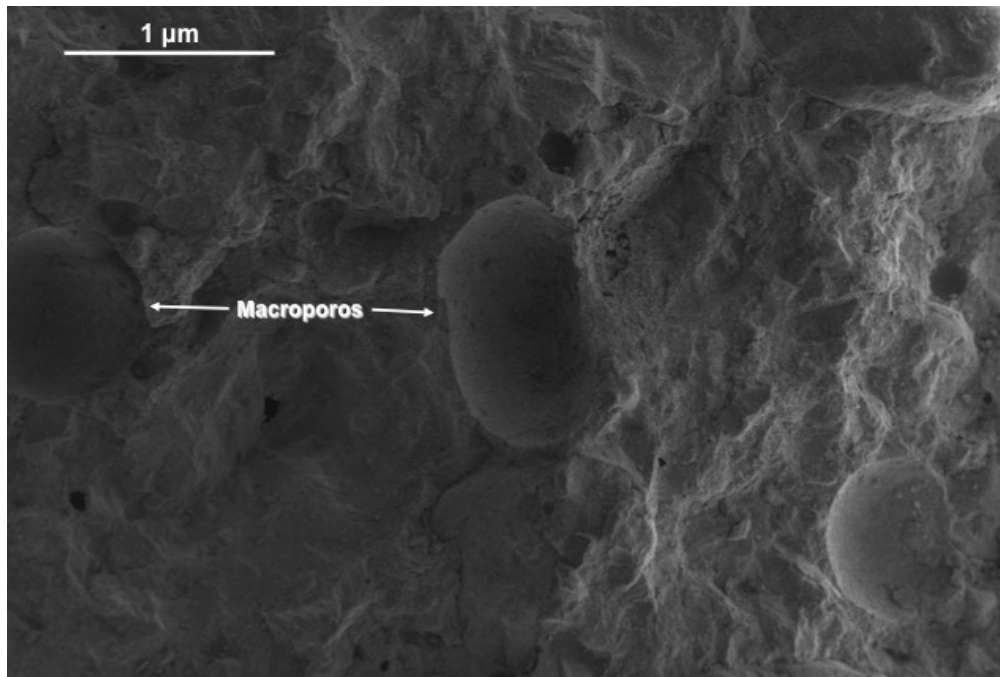
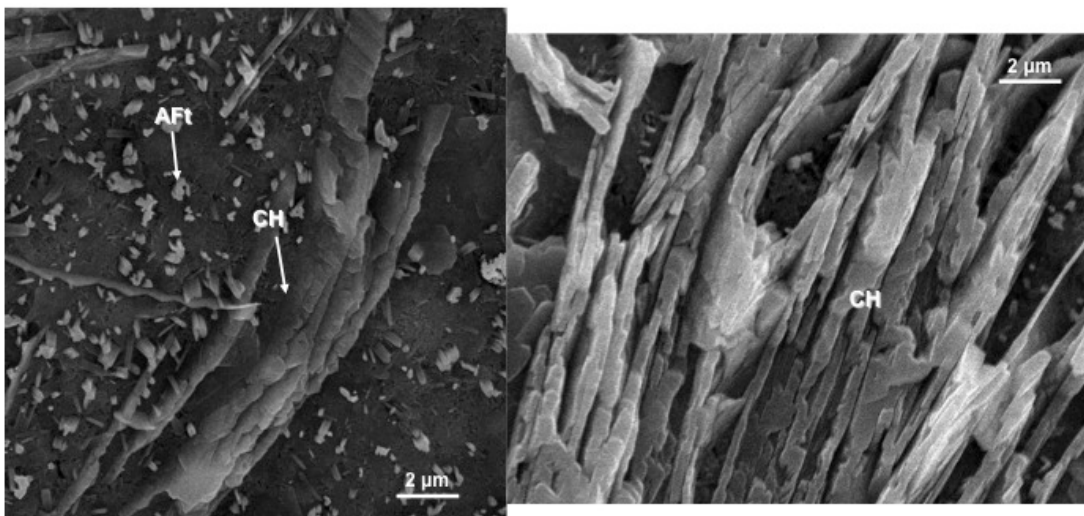


Fig. 4-192: Micrografía SEM de la muestra M-REF-U a los 7 días de edad de curado. Cristales de CH y gel C-S-H



*Fig. 4-193: Micrografía SEM de la muestra M-REF-U a los 7 días de edad de curado.
Macroporos*



*Fig. 4-194: Micrografías SEM de la muestra M-REF-U a los 28 días de edad de curado.
Placas de CH y bastones de AFt*

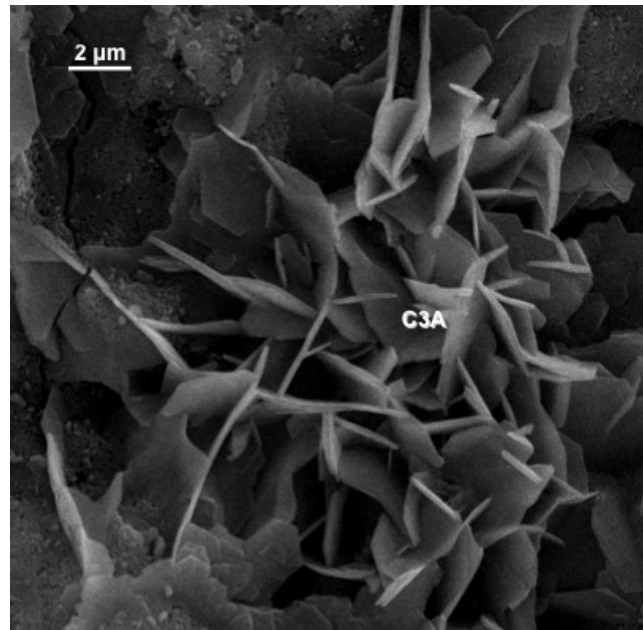


Fig. 4-195: Micrografía SEM de la muestra M-REF-U a los 28 días de edad de curado. Aluminato tricálcico

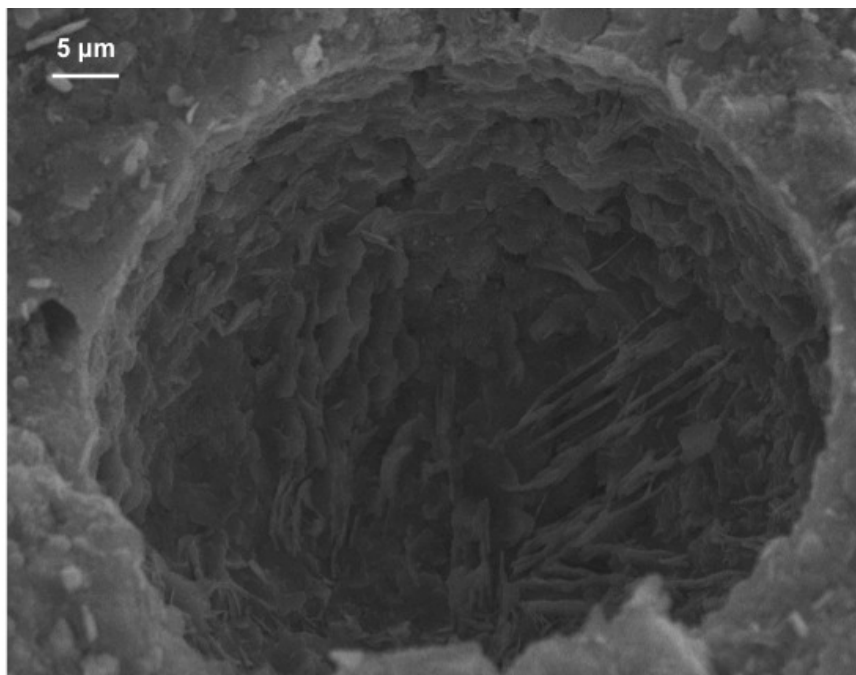


Fig. 4-196: Micrografía SEM de la muestra M-REF-U a los 28 días de edad de curado. Macroporo con C₃A y CH

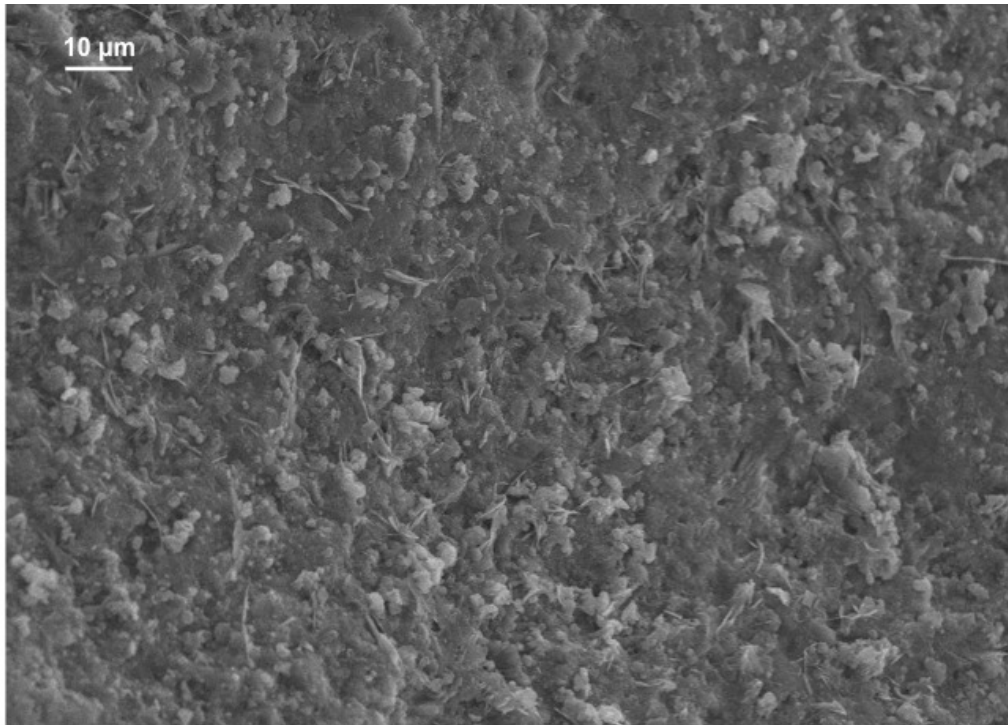


Fig. 4-197: Micrografía SEM de la muestra M-REF-U a los 28 días de edad de curado. Gel C-S-H

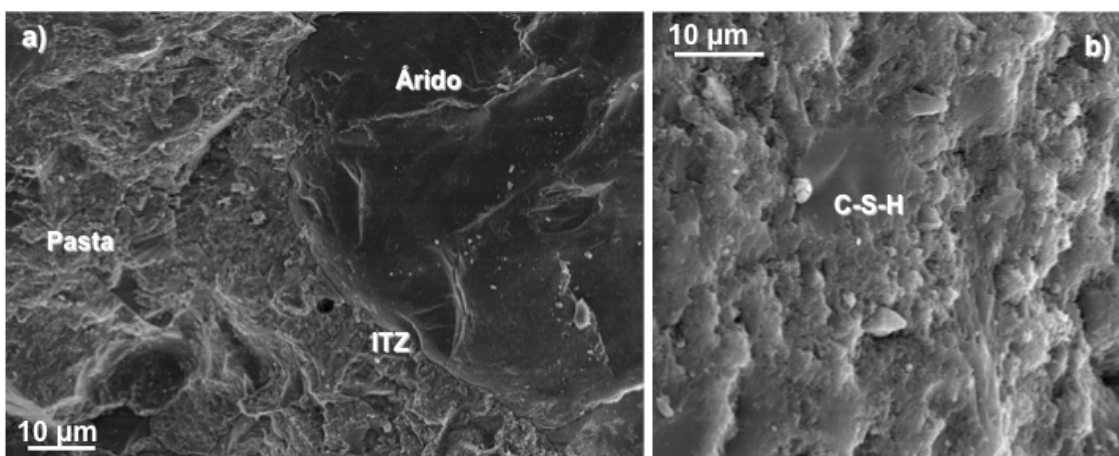


Fig. 4-198: Micrografías SEM de la muestra M-4F-U a los 7 días de edad de curado. a) Interfase entre árido y pasta y b) gel C-S-H

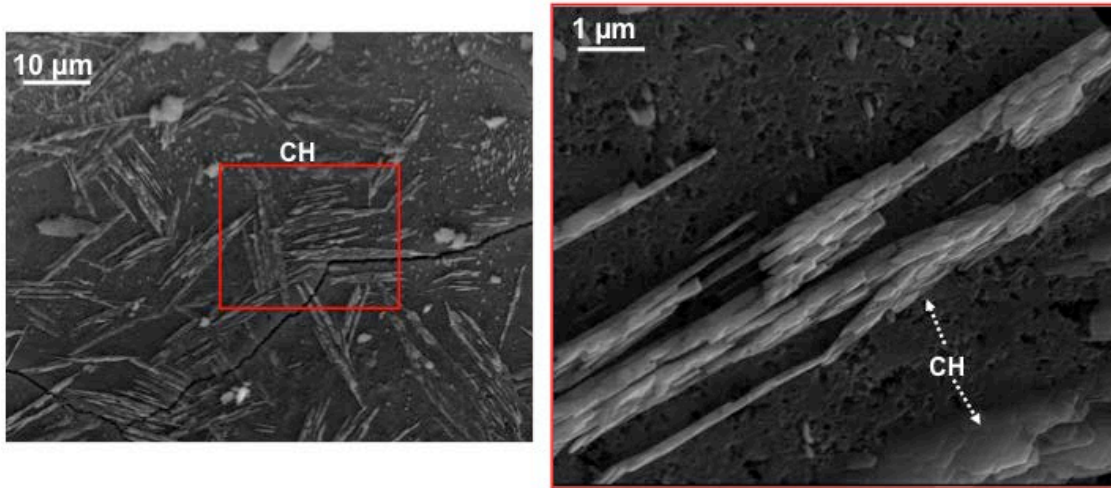


Fig. 4-199: Micrografías SEM de la muestra M-4F-U a los 7 días de edad de curado. Cristales y placas de CH en el interior de un poro

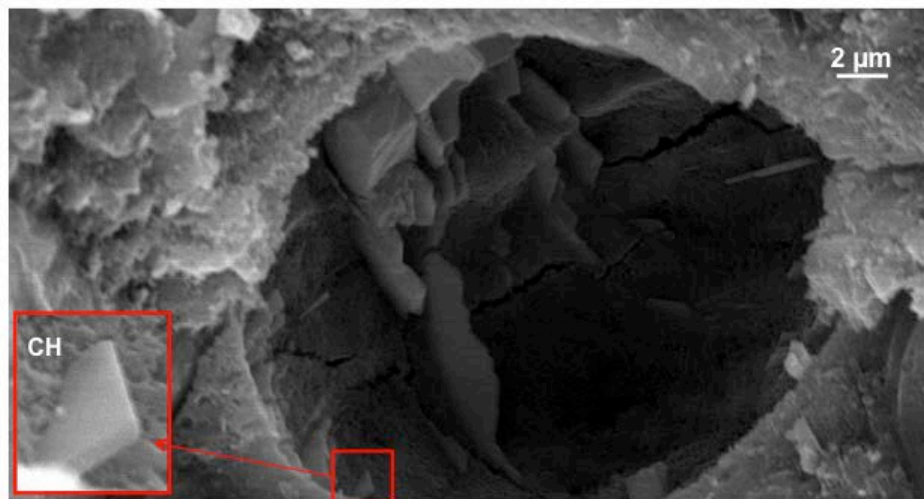


Fig. 4-200: Micrografías SEM de la muestra M-4F-U a los 7 días de edad de curado. CH en el interior de un poro

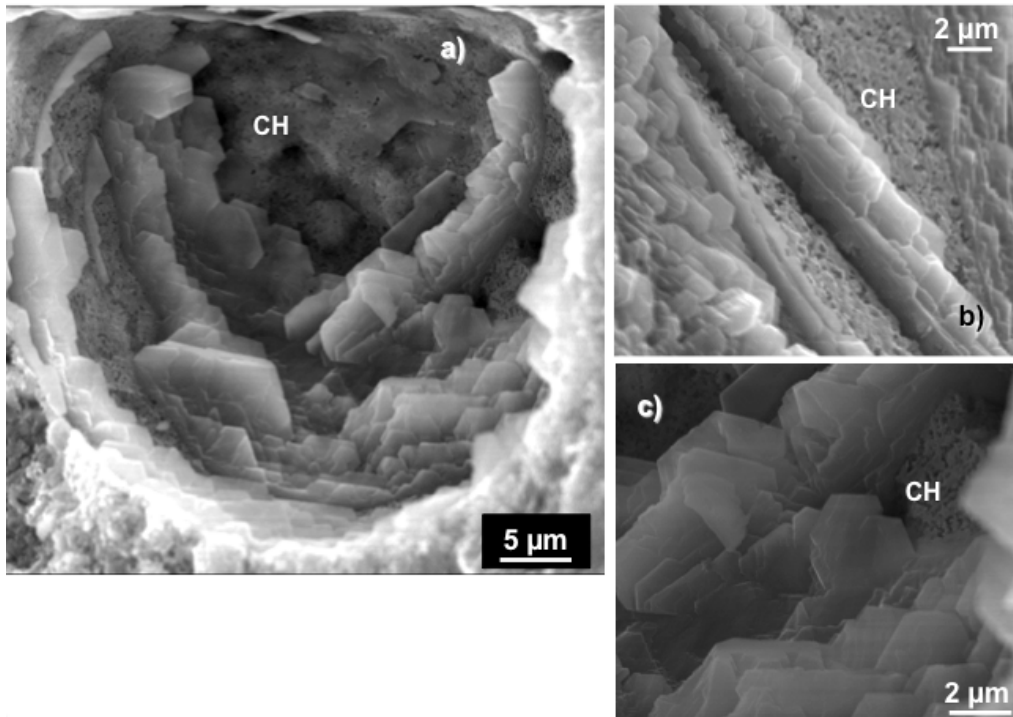


Fig. 4-201: Micrografías SEM de la muestra M-4F-U a los 28 días de edad de curado. a), b) y c) cristales de hexagonales de CH en el interior de un poro.

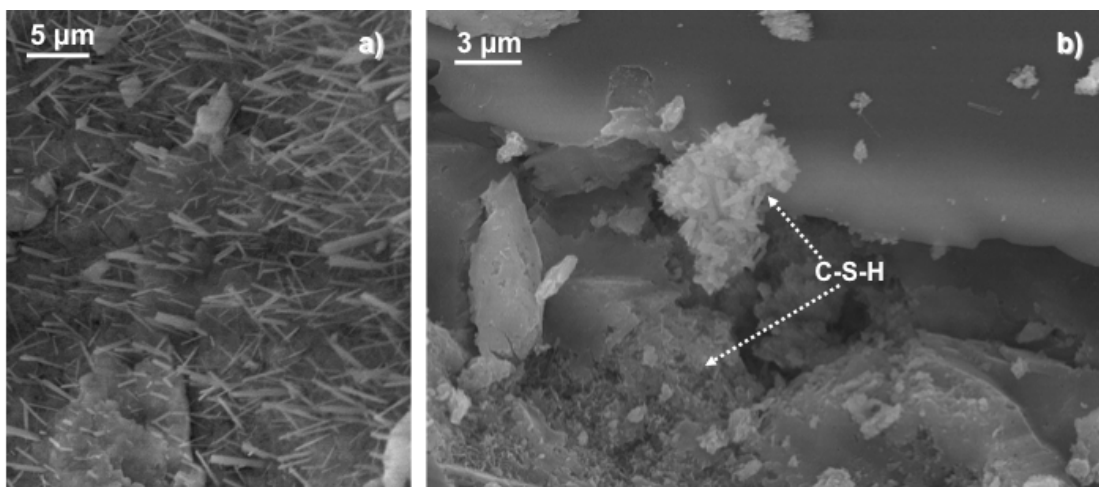


Fig. 4-202: Micrografías SEM de la muestra M-4N-U a los 7 días de edad de curado. a) agujas de AFt, b) gel C-S-H.

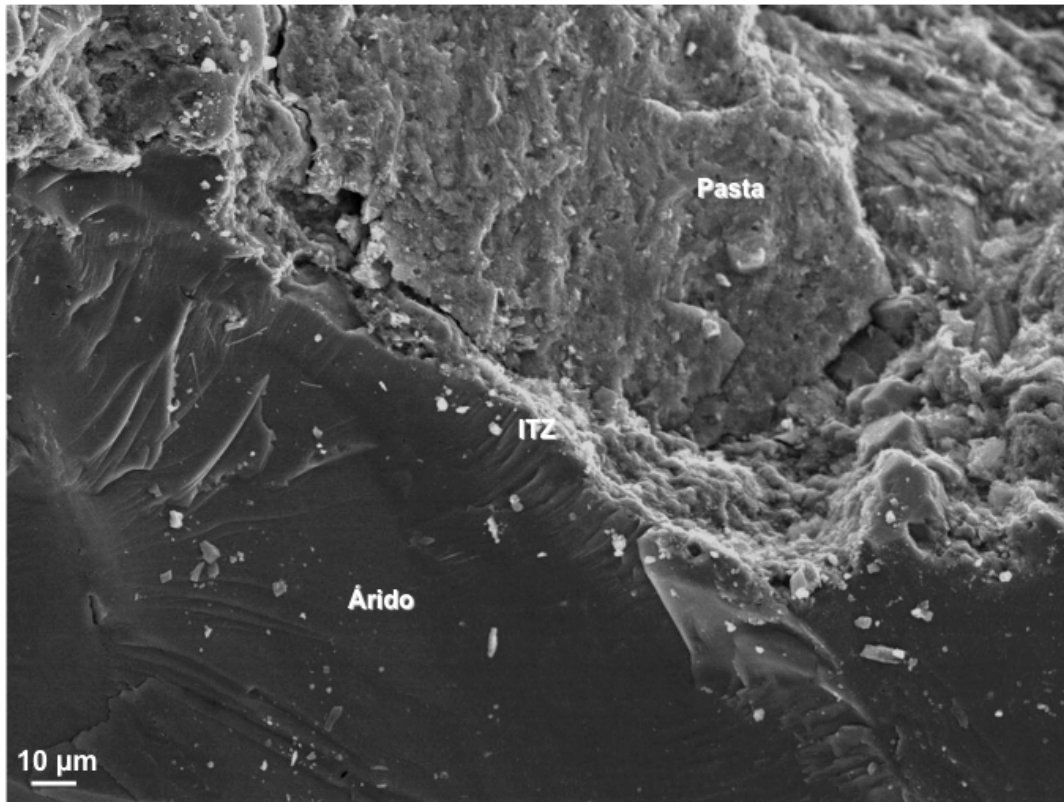


Fig. 4-203: Micrografías SEM de la muestra M-4N-U a los 7 días de edad de curado. Interfase árido-pasta

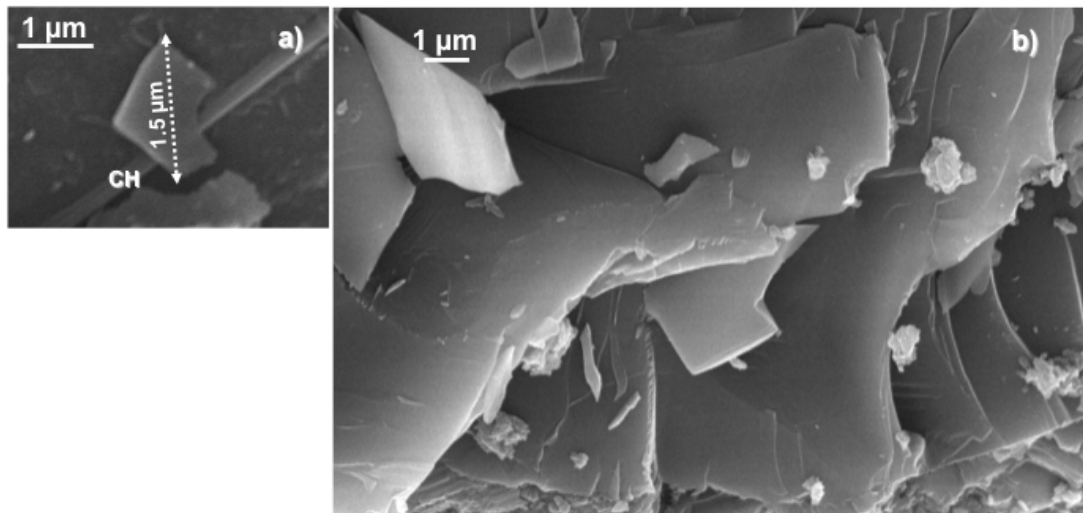


Fig. 4-204: Micrografías SEM de la muestra M-4N-U a los 7 días de edad de curado. a) cristal hexagonal de CH y b) Placas de CH

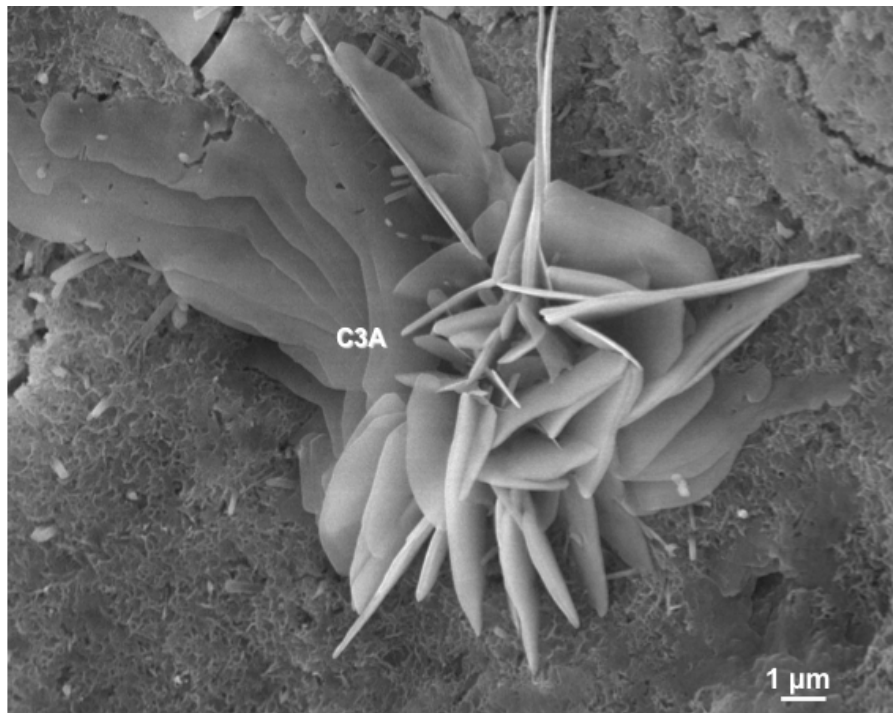


Fig. 4-205: Micrografía SEM de la muestra M-4N-U a los 7 días de edad de curado. Aluminato tricálcico en forma de rosa del desierto

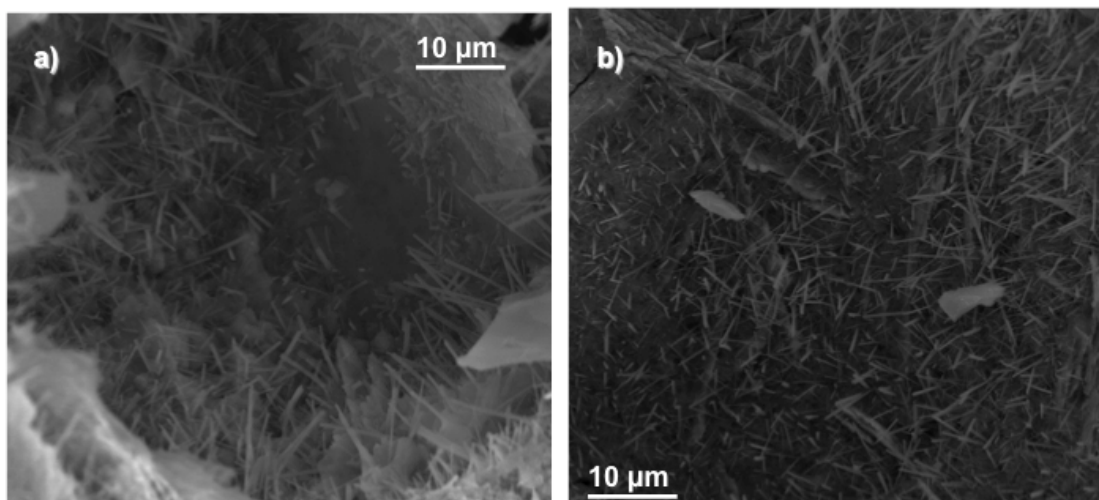


Fig. 4-206: Micrografías SEM de la muestra M-4N-U a los 28 días de edad de curado. a) y b) agujas de AFt en el interior de los poros

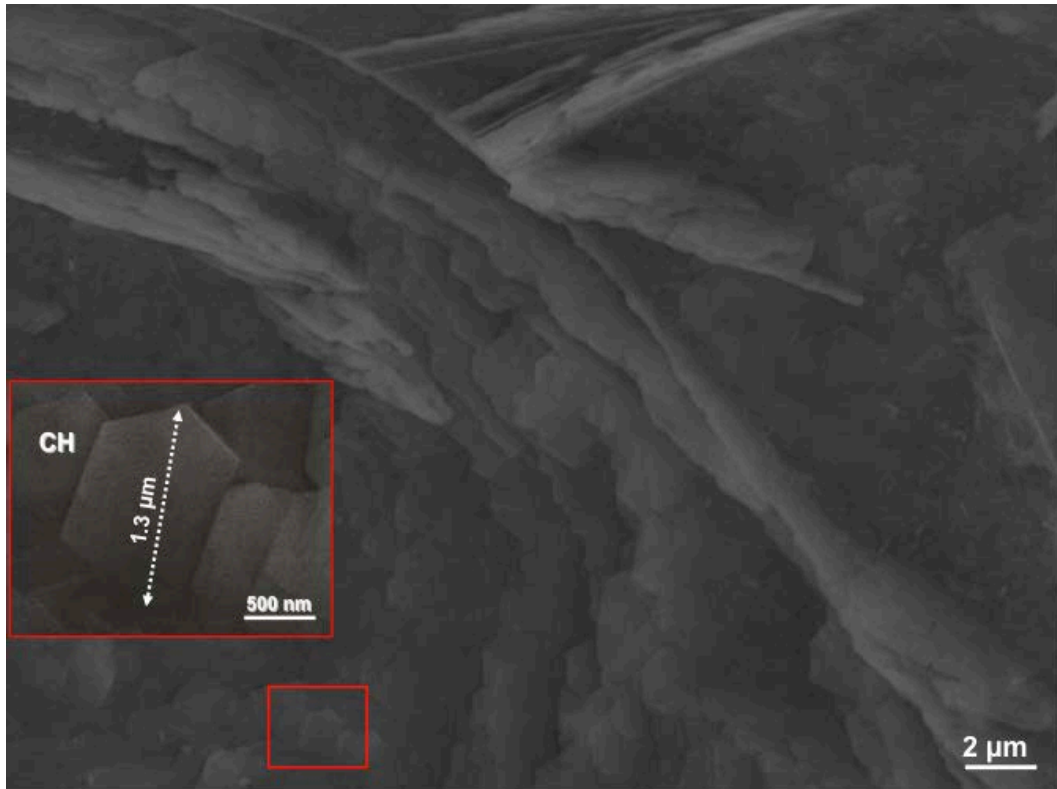


Fig. 4-207: Micrografías SEM de la muestra M-4N-U a los 28 días de edad de curado. Cristales hexagonales de CH

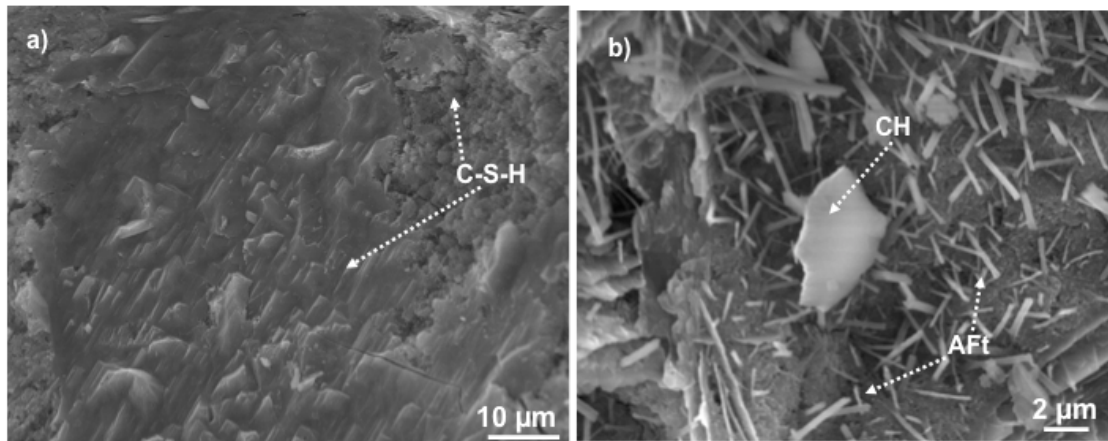


Fig. 4-208: Micrografías SEM de la muestra M-4N-U a los 28 días de edad de curado. a) gel C-S-H y b) CH y AFt

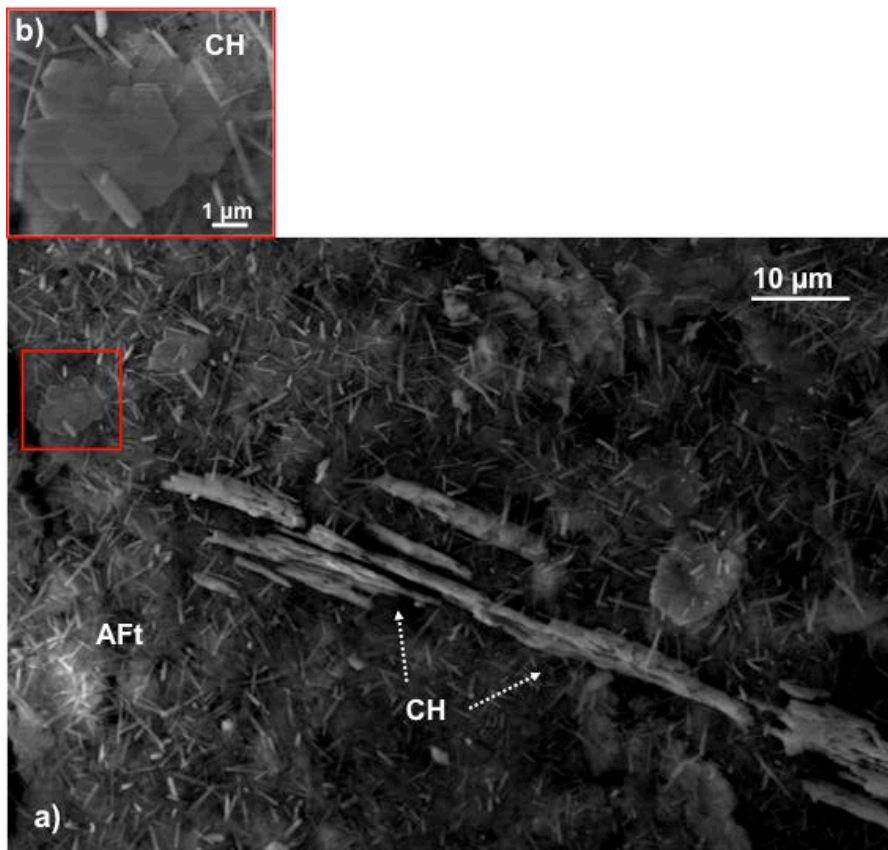


Fig. 4-209: Micrografías SEM de la muestra M-10F-U a los 7 días de edad de curado. CH y AFt en el interior de un poro

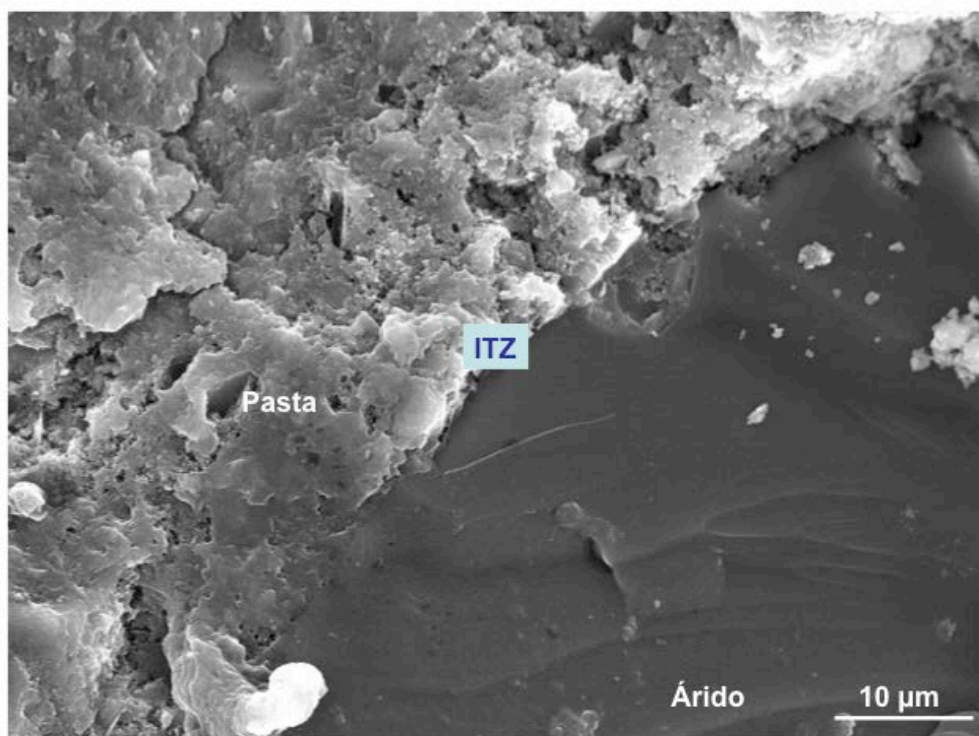


Fig. 4-210: Micrografía SEM de la muestra M-10F-U a los 7 días de edad de curado. Interfase árido-pasta

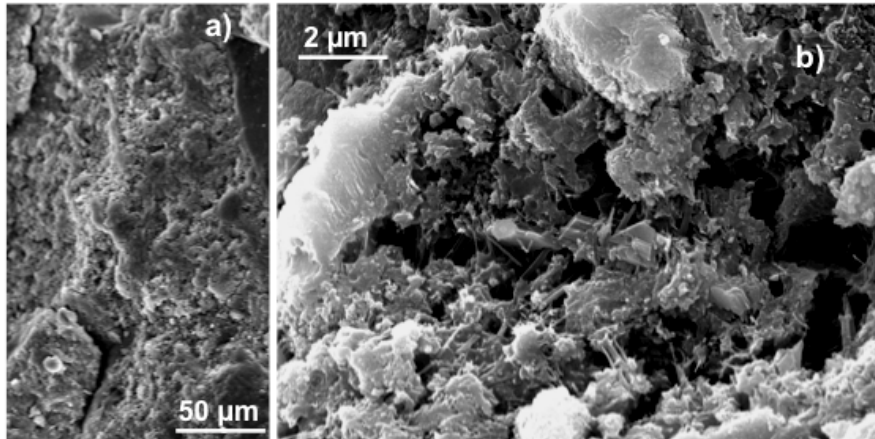


Fig. 4-211: Micrografías SEM de la muestra M-10F-U a los 7 días de edad de curado. a) y b) gel C-S-H

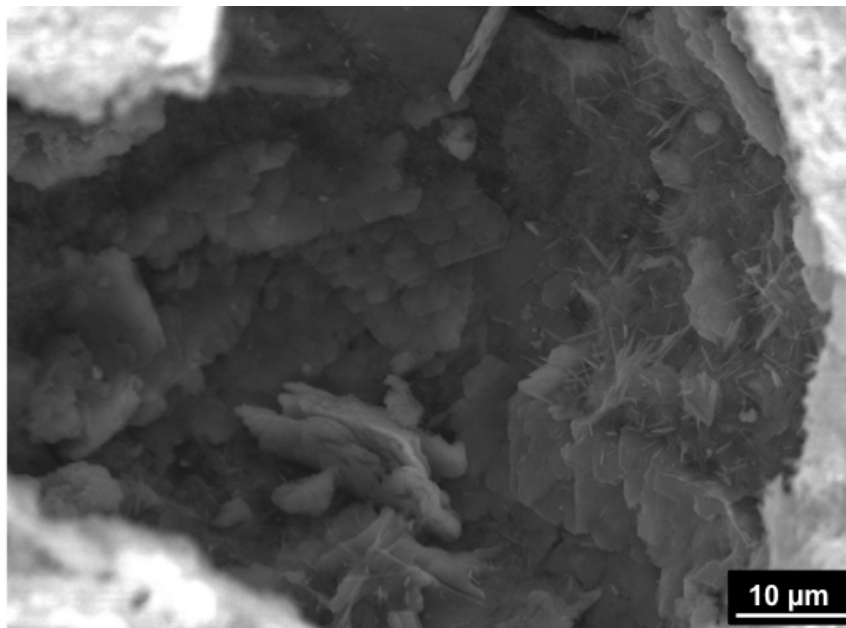


Fig. 4-212: Micrografías SEM de la muestra M-10F-U a los 28 días de edad de curado. Interior de un poro

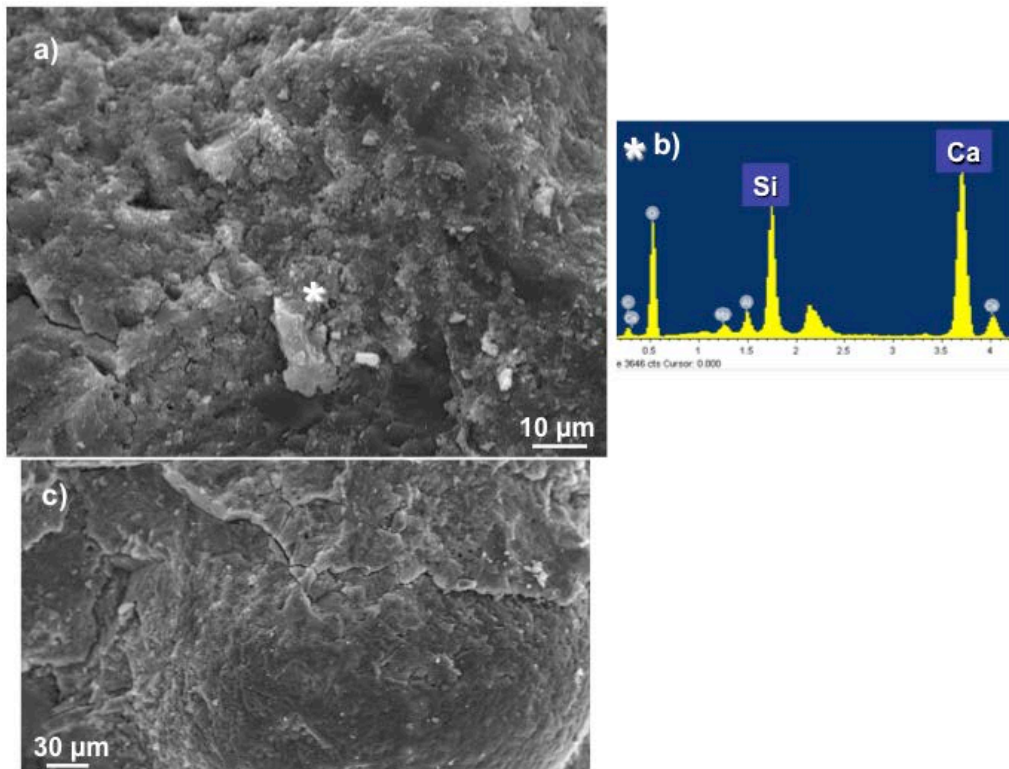


Fig. 4-213: Micrografías SEM y EDS de la muestra M-10F-U a los 28 días de edad de curado. Geles C-S-H

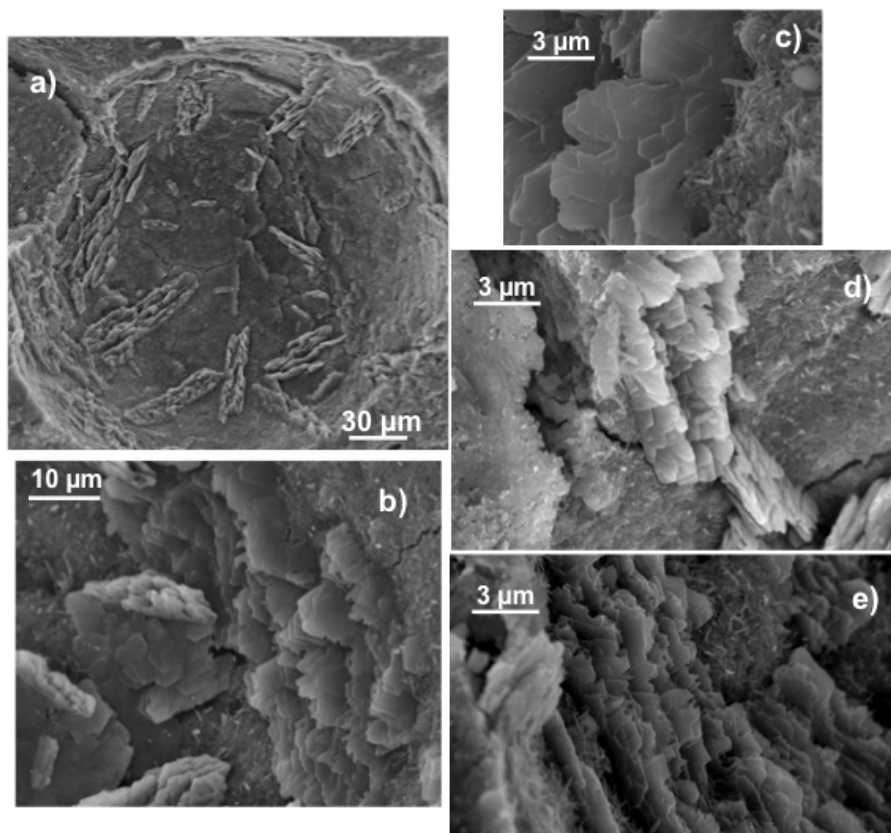


Fig. 4-214: Micrografías SEM de la muestra M-10F-U a los 28 días de edad de curado. a), b), c), d) y e) cristales de portlandita en el interior de un poro

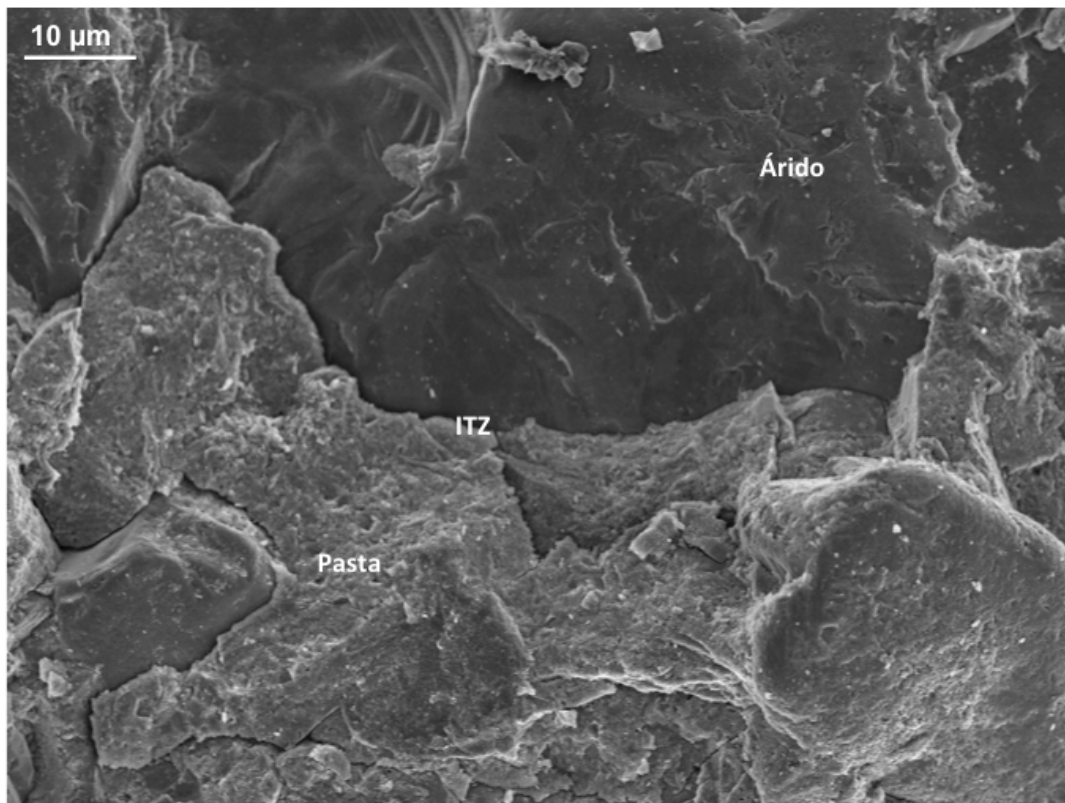


Fig. 4-215: Micrografía SEM de la muestra M-10F-U a los 28 días de edad de curado. Interfase Árido-Pasta

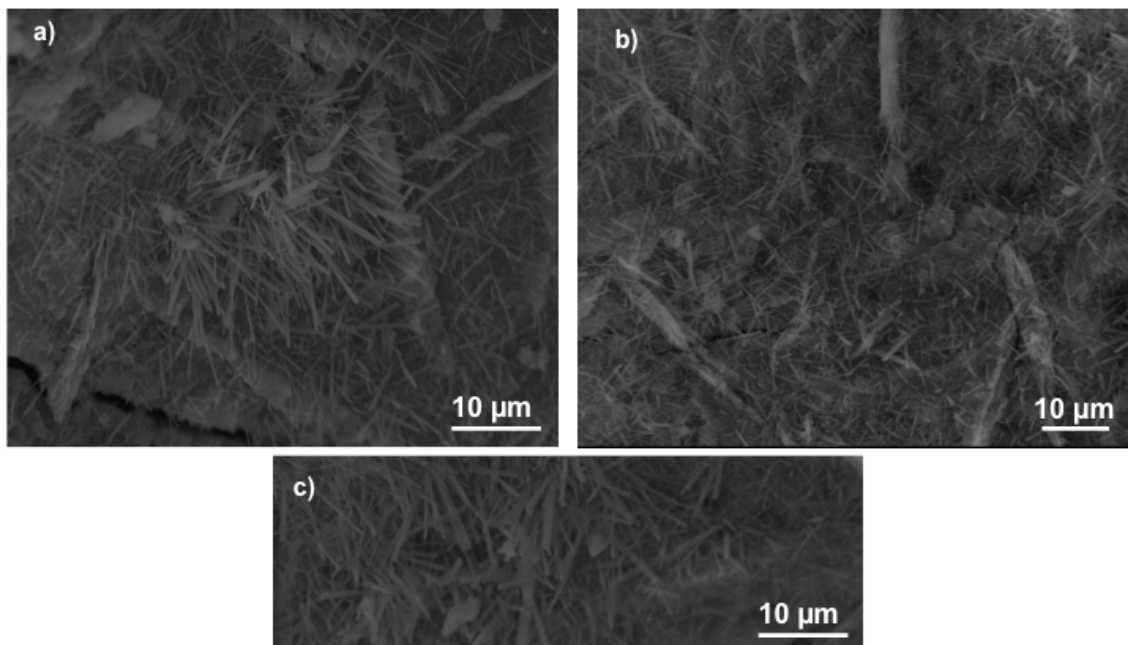


Fig. 4-216: Micrografías SEM de la muestra M-10N-U a los 7 días de edad de curado. a), b) y c) AFt en el interior de los poros.

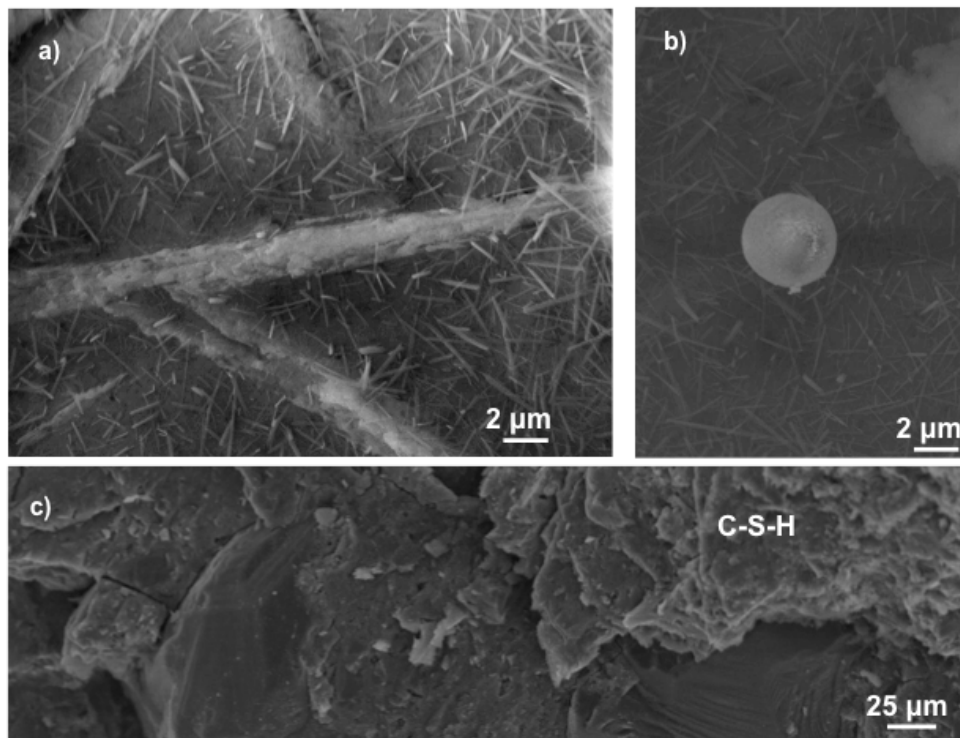


Fig. 4-217: Micrografías SEM de la muestra M-10N-U a los 7 días de edad de curado. a) placas de CH en el interior de un poro, b) agregado de nanopartículas de sílice y c) gel C-S-H

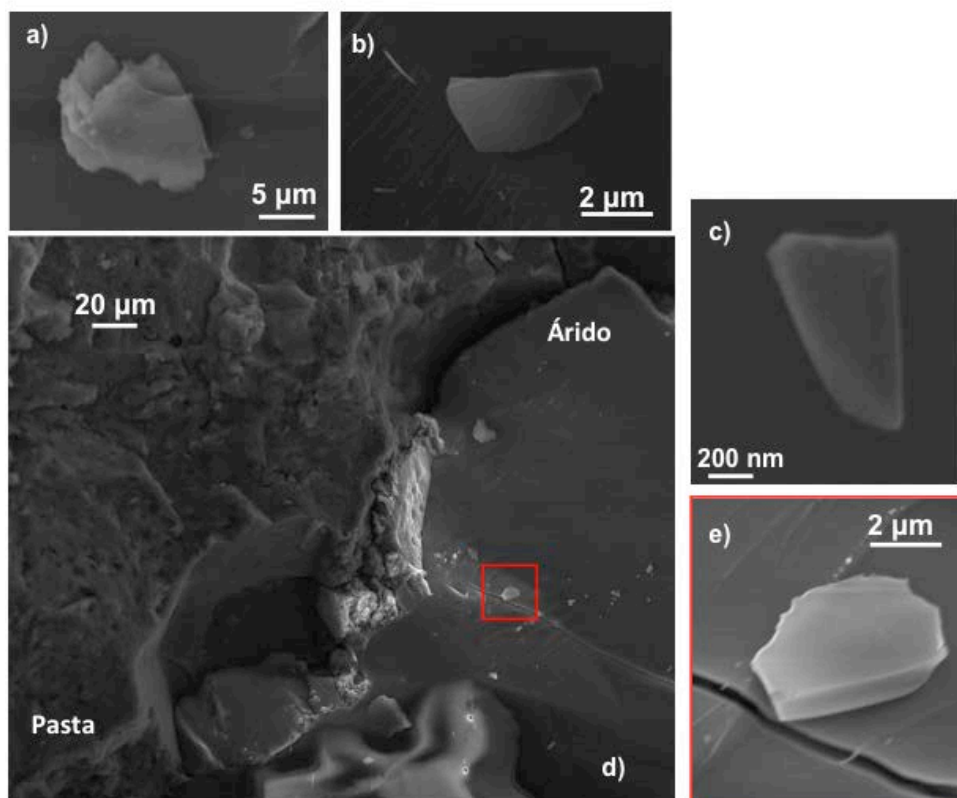


Fig. 4-218: Micrografías SEM de la muestra M-10N-U a los 7 días de edad de curado. a), b), c) y e) CH que ha perdido su forma cristalina por el ataque de la nanosílice y d) Interfase árido-pasta.

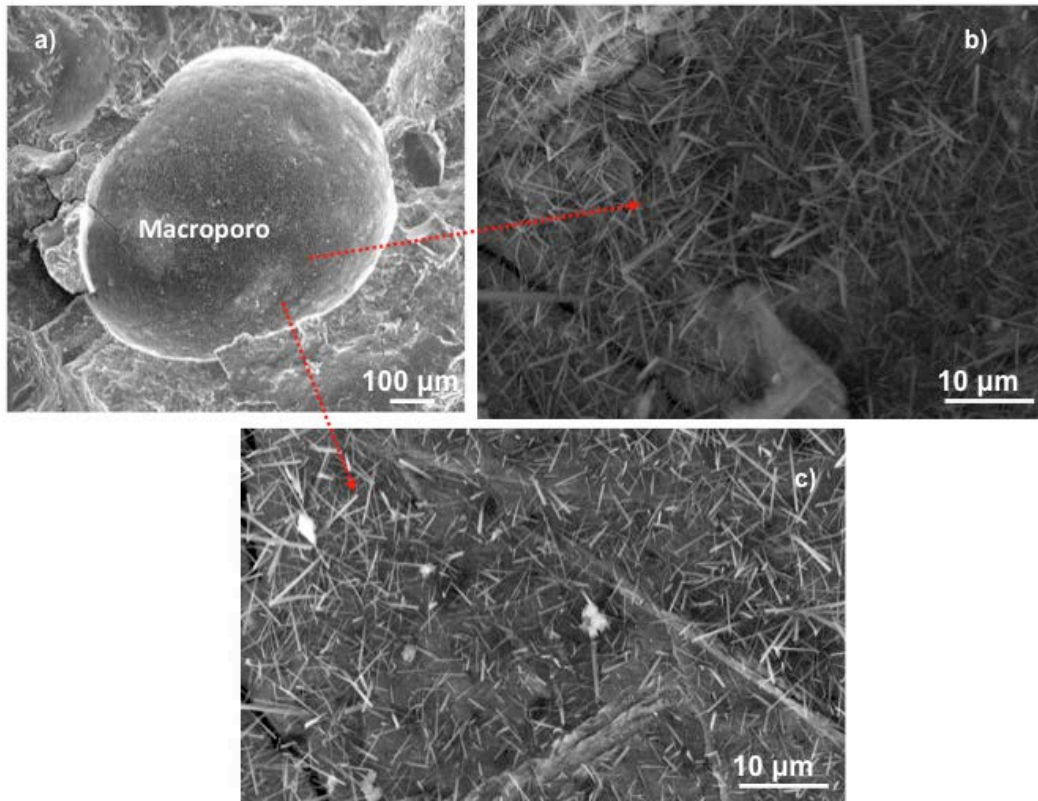


Fig. 4-219: Micrografías SEM de la muestra M-10N-U a los 28 días de edad de curado. a) macroporo b) y c) agujas de AFt en el interior de un poro.

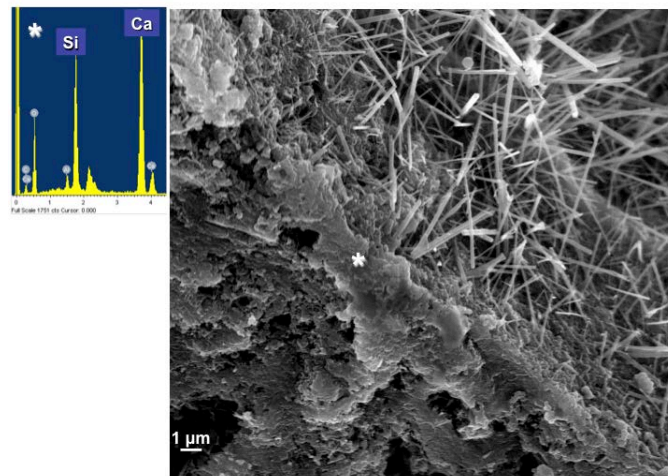


Fig. 4-220: Micrografía SEM y EDS de la muestra M-10N-U a los 28 días de edad de curado. Gel C-S-H y bastones de AFt

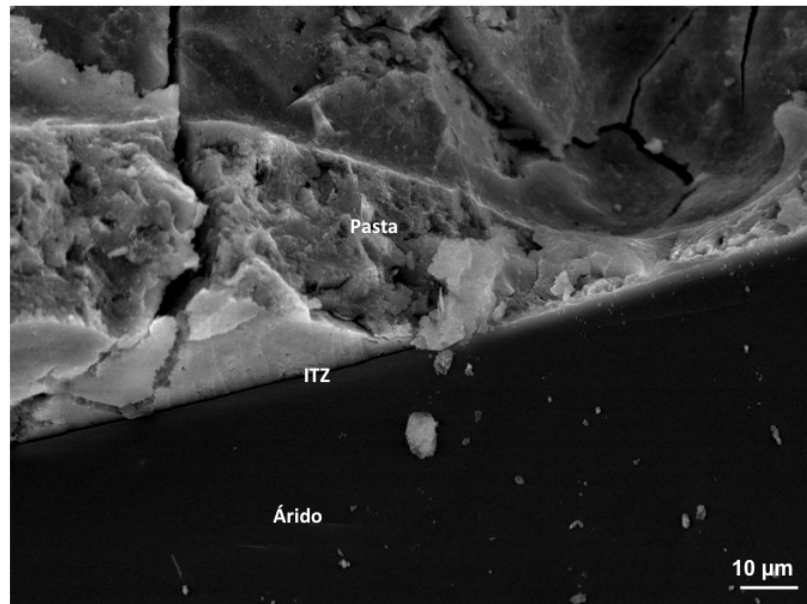


Fig. 4-221: Micrografía SEM de la muestra M-10N-U a los 28 días de edad de curado. Interfase árido-pasta

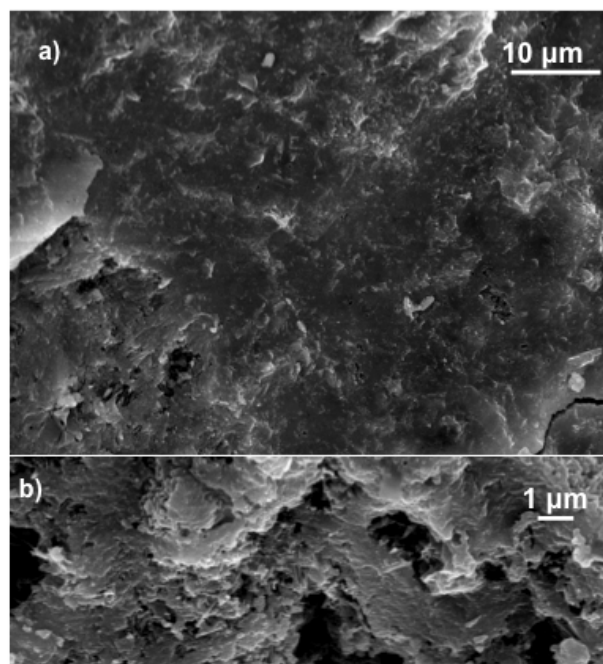


Fig. 4-222: Micrografías SEM de la muestra M-10N-U a los 28 días de edad de curado. a) y b) gel C-S-H

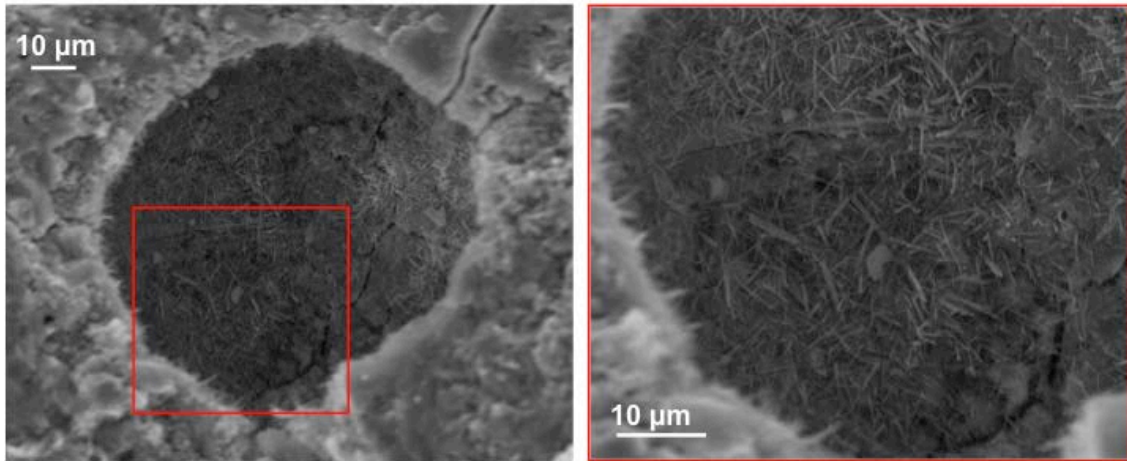


Fig. 4-223: Micrografías SEM de la muestra M-8F2N-U a los 7 días de edad de curado. Poros llenos de acículas de AFt

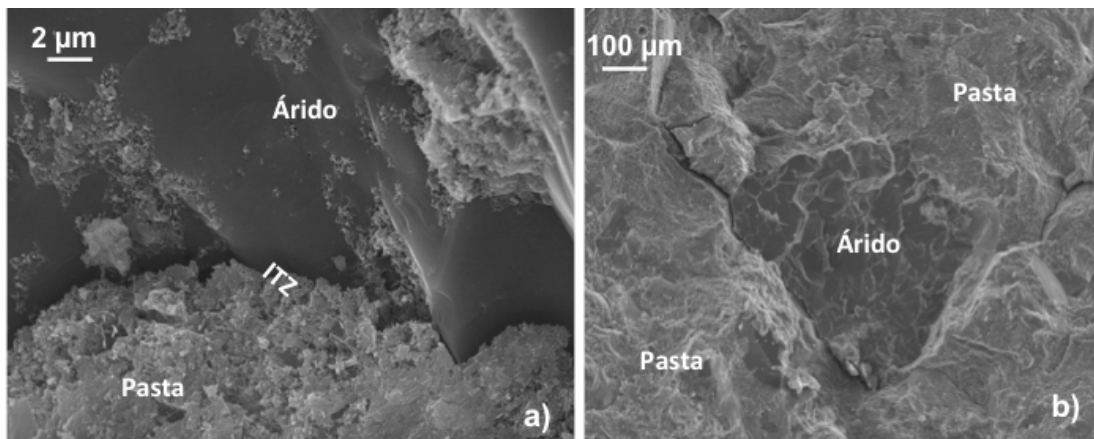


Fig. 4-224: Micrografías SEM de la muestra M-8F2N-U a los 7 días de edad de curado. a) y b) interfase árido-pasta

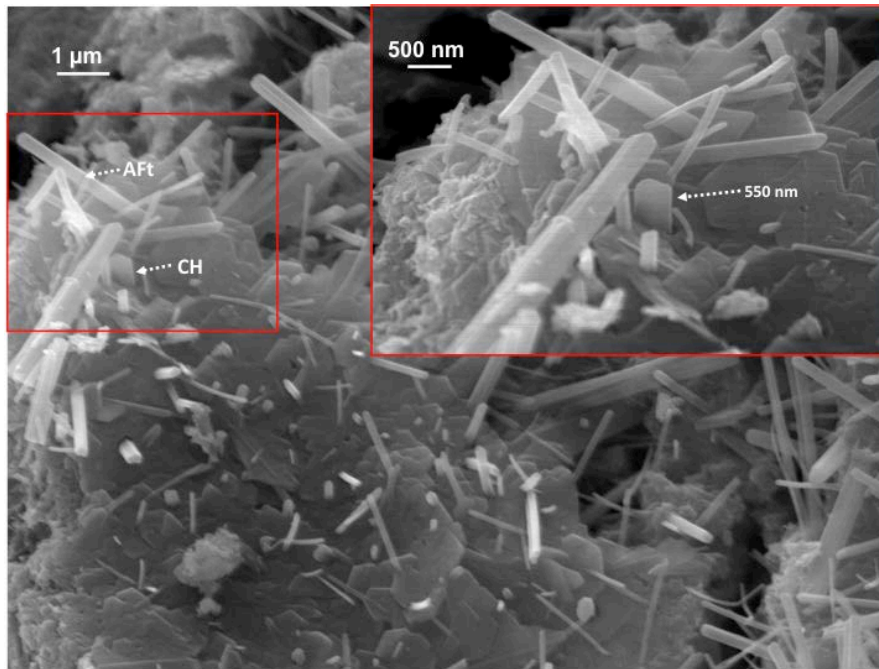


Fig. 4-225: Micrografías SEM de la muestra M-8F2N-U a los 7 días de edad de curado. cristales de CH rodeados de bastones de AFt.

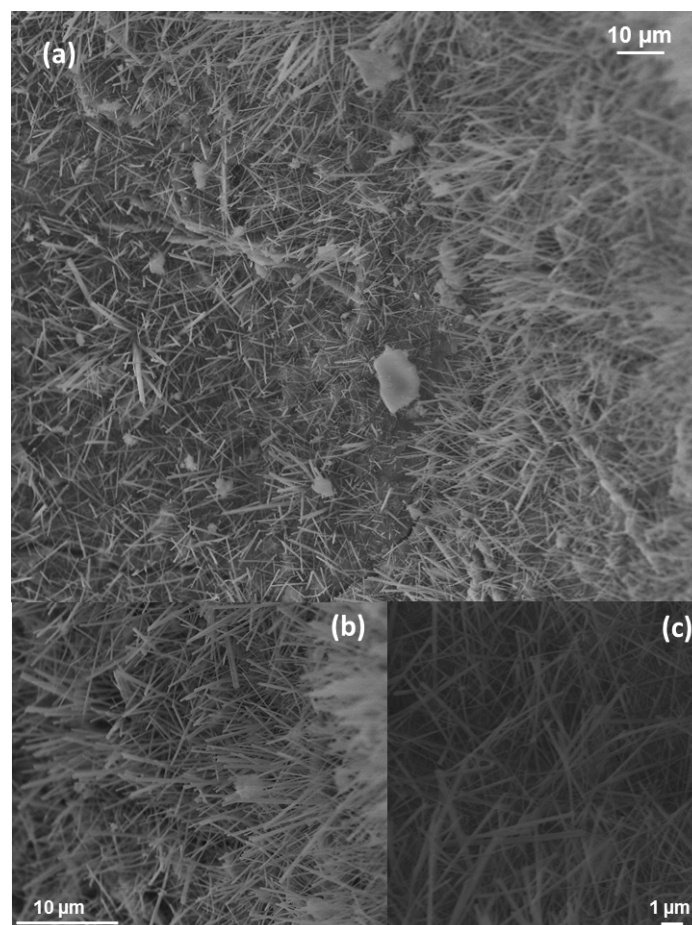


Fig. 4-226: Micrografías SEM de la muestra M-8F2N-U a los 28 días de edad de curado. a) b) y c) agujas de AFt en el interior de los poros

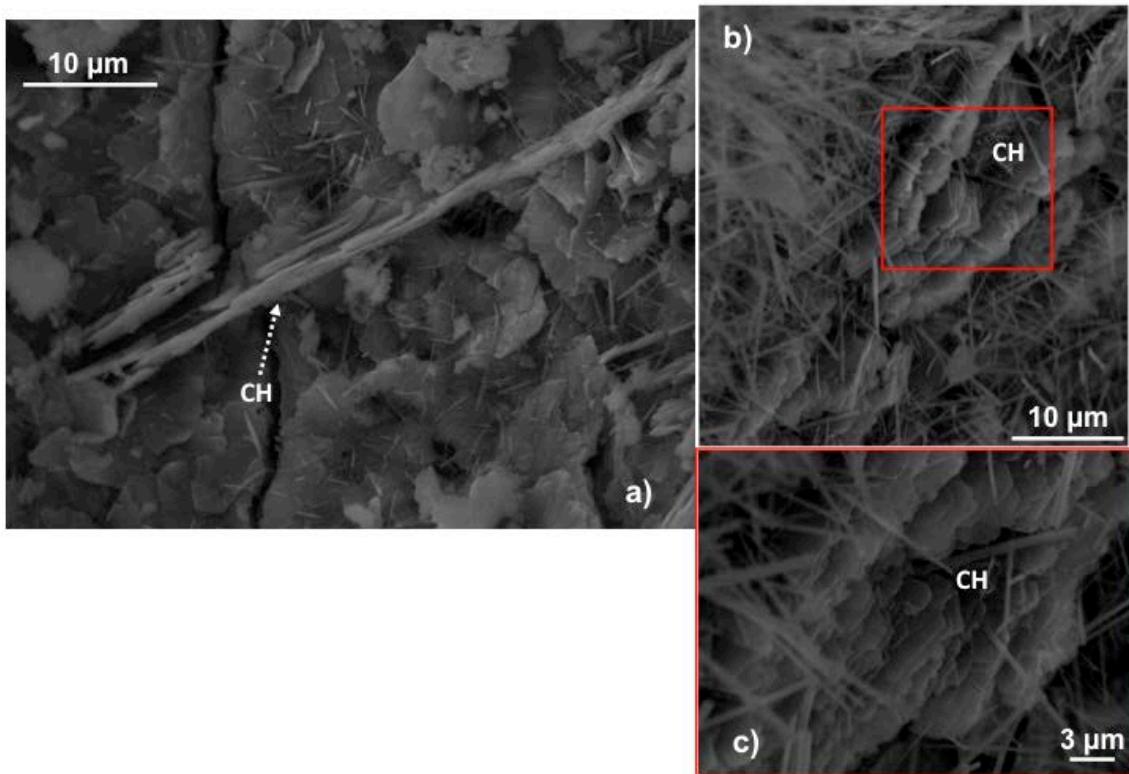


Fig. 4-227: Micrografías SEM de la muestra M-8F2N-U a los 28 días de edad de curado. a), b) y c) cristales de CH

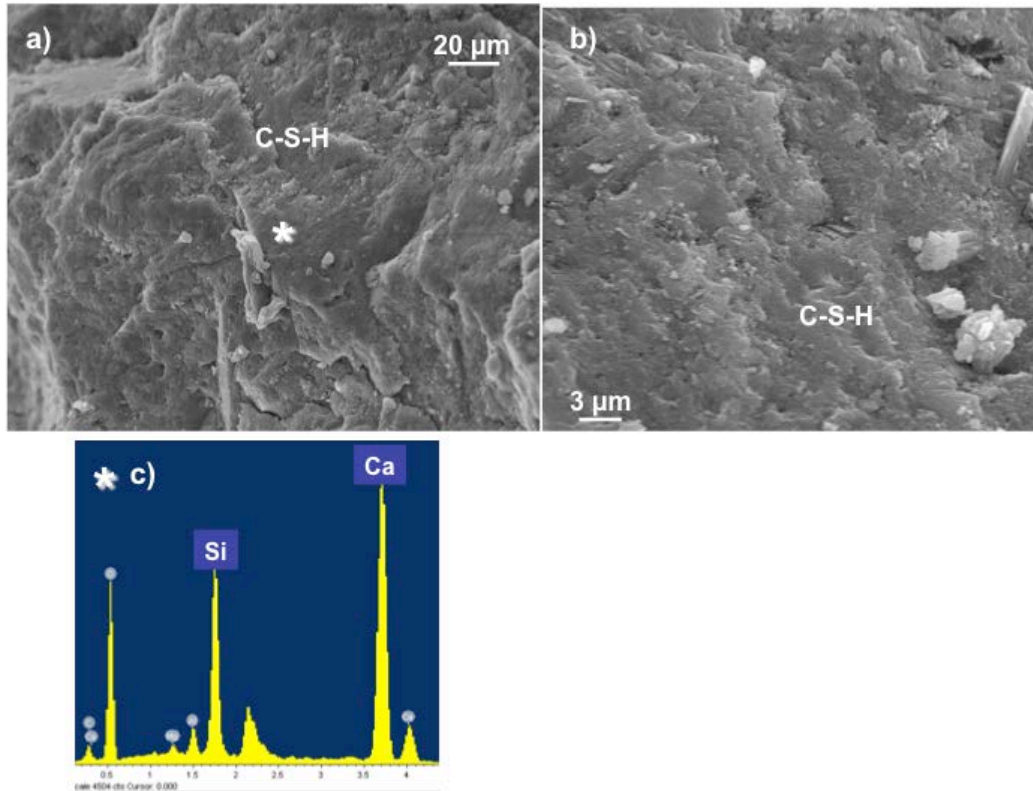


Fig. 4-228: Micrografías SEM y EDS de la muestra M-8F2N-U a los 28 días de edad de curado. a) y b) gel C-S-H c) EDS del gel C-S-H de la micrografía

4.3 Ensayos sobre muestras de hormigón

Una vez analizadas las probetas de mortero, se prepararon hormigones con las tres muestras de morteros que tuvieron mejores prestaciones y se preparó un hormigón de referencia con cemento CEM I 52.5R. Los tres hormigones con adiciones preparados se fabricaron con cemento ultraval. Todas las adiciones de óxido de silicio en sustitución de cemento anhidro se dispusieron por la técnica de electrodeposición.

Las muestras de hormigón estudiadas fueron las siguientes:

- **H-REF-I**
- **H-10F-U**
- **H-10N-U**
- **H-8F2N-U**

Nota: Debido a que el material con adiciones electrodepositadas para la realización de hormigón era muy limitado, algunos de los ensayos se realizaron tan solo a 90 días con el objeto de conocer sus propiedades una vez desarrollado todo el proceso de hidratación, siendo los resultados obtenidos representativos.

4.3.1 Asiento de Cono de Abrams

Con el objetivo de determinar la consistencia de los hormigones preparados se llevó a cabo este ensayo mediante el empleo del Cono de Abrams. Este ensayo se realizó según la norma (UNE-EN 12350-2, 2009).

En la *Tabla 4-34* se recogen los resultados del ensayo de asiento para los cuatro hormigones estudiados.

Tabla 4-34: Asiento para las muestras de hormigón estudiadas.

Muestras de Hormigón				
	H-REF-U	H-10F-U	H-10N-U	H-8F2N-U
Asiento (cm)	10	11	0	6

4.3.2 Resistencia a compresión

Los resultados obtenidos durante el ensayo de compresión en probetas cilíndricas de 30x15 cm de hormigón a 7 y 28 días de edad de curado, se recogen en la *Tabla 4-35*. En ella se observa el valor de resistencia media y su desviación estándar.

Tabla 4-35: Resistencia a compresión media y su correspondiente desviación estándar para los hormigones objeto de estudio

Muestra	7 días Resistencia a compresión (MPa)	28 días Resistencia a compresión (MPa)
H-REF-I	44.8±3.1	50.4±1.5
H-10F-U	46.5±0.2	56.3±0.4
H-10N-U	49.5±6.1	52.9±1.1
H-8F2N-U	51.5±5.3	66.9±0.1

Como en el caso de las muestras de morteros, también se han descartado aquellos resultados con una desviación mayor al 15%. En la **Fig. 4-229** se muestra un gráfico de barras que compara los valores medios obtenidos durante el ensayo.

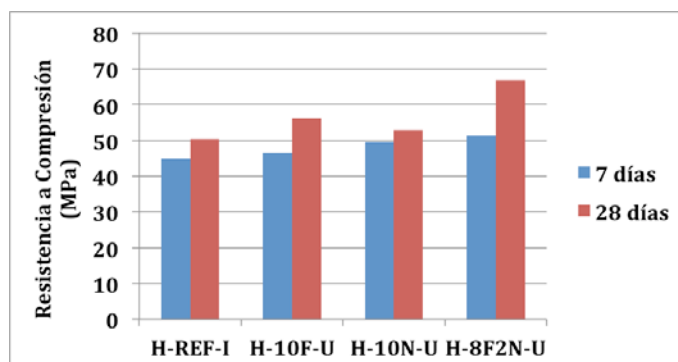


Fig. 4-229: Evolución de la resistencia a compresión con el aumento de la edad de curado para las muestras de hormigón

4.3.3 Resistividad eléctrica

En la **Tabla 4-36** se recogen los valores medios de la constante de celda (K), resistencia eléctrica (R_e) y resistividad eléctrica (ρ_e) para los hormigones objeto de estudio a la edad de curado de 7 y 28 días. Además se incluye el riesgo de penetración de cloruros para el valor medio calculado de resistividad eléctrica en cada caso.

En el apartado 4.2.5 se muestra la tabla que relaciona el riesgo de penetración de cloruros con los valores de resistividad eléctrica calculados

Tabla 4-36: Valores de K, Resistencia eléctrica, resistividad eléctrica y riesgo de penetración de Cl⁻ para las muestras de hormigón

Muestra	K=S/L (cm)	Edad de curado (días)	Resistencia eléctrica (k Ω)	Resistividad eléctrica (k Ω .cm)	Riesgo de Penetración Cl ⁻
H-REF-I	3.95	7	1.272	5.02	Alto/Moderado
		28	2.090	8.25	Moderado
H-10F-U	3.93	7	2.202	8.65	Moderado
		28	10.581	41.58	Muy bajo
H-10N-U	3.97	7	5.930	23.54	Muy bajo
		28	7.075	28.09	Muy bajo
H-8F2N-U	3.93	7	4.370	17.17	Bajo
		28	20.820	81.82	Muy bajo

En la **Fig. 4-230** se observa la evolución de la resistividad eléctrica media con el aumento de la edad de curado para todos los hormigones preparados en este estudio.

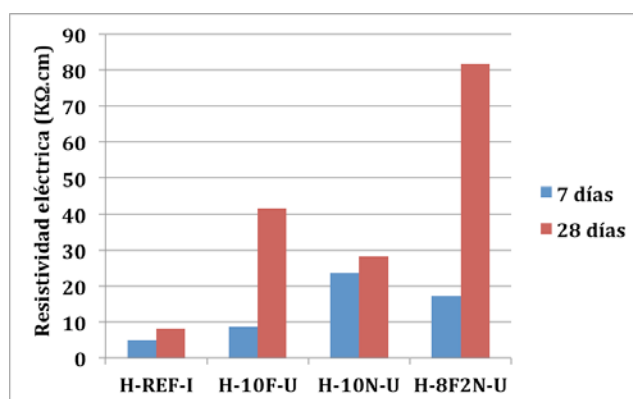


Fig. 4-230: Evolución de la resistividad eléctrica con el aumento de la edad de curado para los hormigones estudiados

4.3.4 Determinación del coeficiente de migración de cloruros

En la **Tabla 4-37** se muestran todos los parámetros necesarios para la determinación del coeficiente de migración de cloruros (D_{nssm}) a la edad de curado de 28 días para los hormigones estudiados. Como en el caso de las muestras de mortero los ensayos se realizaron sobre probetas cilíndricas y se midieron los mismos parámetros. Además, en dicha tabla se recogen los valores del coeficiente de migración calculado para cada una de las tres probetas ensayadas para cada tipo de muestra.

En la **Tabla 4-38** se recogen los valores medios de los coeficientes de migración de cloruros a dicha edad de curado para los cuatro hormigones preparados.

Tabla 4-37: Resultados de los ensayos de migración de cloruros en hormigones

Parámetro	Muestras de Hormigón			
	H-REF-I	H-10F-U	H-10N-U	M-8F2N-U
Vi (V)	25.0	60.0	50.0	60.0
	30.0	60.0	50.0	60.0
	30.0	60.0	50.0	60.0
Ii (mA)	51.0	20.0	31.0	11.0
	44.0	20.0	32.0	9.0
	59.0	21.0	32.0	9.0
Ti (°C)	16.0	16.0	20.0	16.0
	16.0	16.0	20.0	16.0
	16.0	16.0	20.0	16.0
Inclinación	32.0	32.0	32.0	32.0
	32.0	32.0	32.0	32.0
	32.0	32.0	32.0	32.0
Vf (V)	25.1	60.1	50.1	60.1
	30.0	60.1	50.1	60.1
	30.0	60.0	50.1	60.1
If (mA)	47.0	23.0	31.0	16.0
	49.0	22.0	32.0	11.0
	54.0	26.0	30.0	11.0
Tf (°C)	12.0	16.0	20.0	12.0
	12.0	16.0	20.0	12.0
	12.0	16.0	18.0	12.0
Espesor (mm)	51.05	51.47	50.62	49.94
	51.09	51.39	50.80	50.14
	50.44	50.85	52.25	52.09
Profundidad penetración Cl ⁻ (mm)	19.0	8.2	8.2	16.67
	21.4	9.4	7.0	10.43
	22.0	8.3	7.8	13.57
Duración ensayo (h)	24.0	24.0	24.0	96.0
	24.0	24.0	24.0	96.0
	24.0	24.0	24.0	96.0
Dnssm (10 ⁻¹² m ² /s)	10.392	1.808	2.169	0.932
	9.856	2.106	1.819	0.569
	10.020	1.814	2.094	0.780

Tabla 4-38: Valor medio del coeficiente de migración de cloruros los hormigones estudiados

Muestra	Dnssm (10 ⁻¹² · m ² /s)
H-REF-I	10.089
H-10F-U	1.910
H-10N-U	2.027
H-8F2N-U	0.761

4.3.5 Porosimetría por intrusión de mercurio

En la **Tabla 4-39** se observan los valores obtenidos de diámetro crítico (δ_c), diámetro umbral (δ_u), radio medio (R_m), porosidad total (P_t) y volumen total intruído (V_{ti}) para las muestras de hormigón a la edad de curado de 90 días.

Por otro lado en la **Tabla 4-40** se muestra la distribución del tamaño de poro para dichos hormigones a la misma edad de curado.

Tabla 4-39: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras de hormigón

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
H-REF-I	0.041	0.431	0.037	10.5	0.047
H-10F-U	0.033	0.185	0.030	9.5	0.043
H-10N-U	0.561/0.041	0.845	0.030	10.4	0.048
H-8F2N-U	0.033	0.421	0.033	9.5	0.043

Tabla 4-40: Volumen porcentual según el tamaño de poro para los hormigones estudiados

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
H-REF-I	2.91	46.72	44.76	5.60
H-10F-U	10.06	45.26	41.35	3.34
H-10N-U	10.73	45.32	40.01	3.94
H-8F2N-U	7.76	46.39	42.23	3.62

El logaritmo de la intrusión diferencial de mercurio y el volumen de intrusión acumulado a la edad de 90 días de curado se muestran desde la **Fig. 4-233** hasta la **Fig. 4-238**.

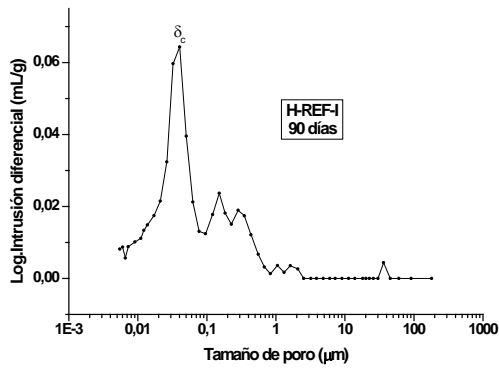


Fig. 4-231

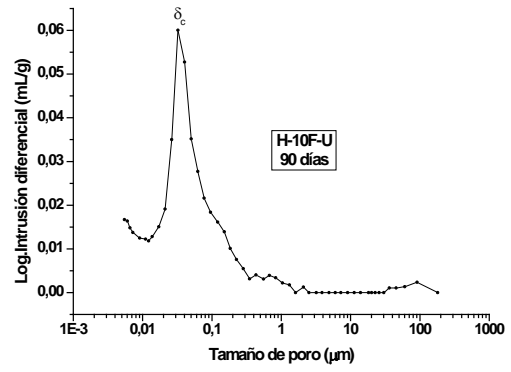


Fig. 4-232

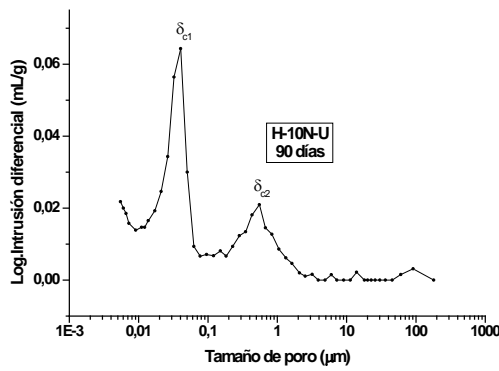


Fig. 4-233

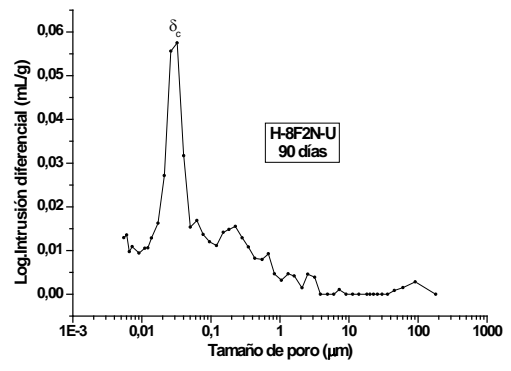


Fig. 4-234

De la Fig. 4-231 a la Fig. 4-234: Logaritmo de intrusión diferencial de Hg frente al tamaño de poro para las muestras H-REF-I, H-10F-U, H-10N-U y H-8F2N-U a la edad de 90 días de curado

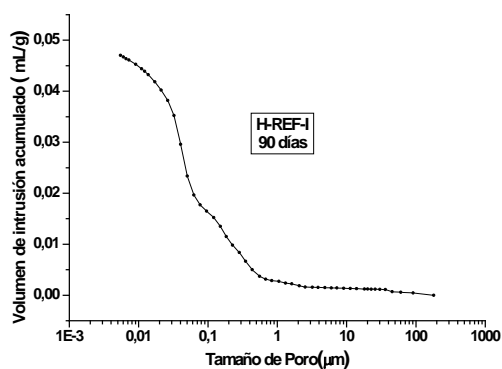


Fig. 4-235

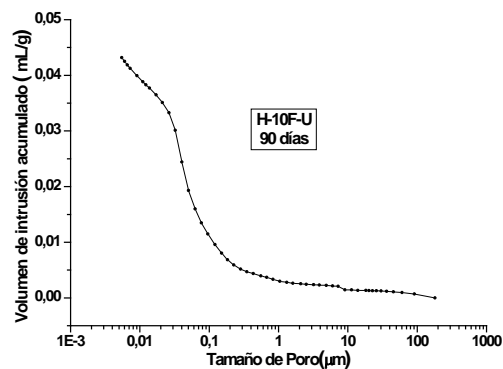


Fig. 4-236

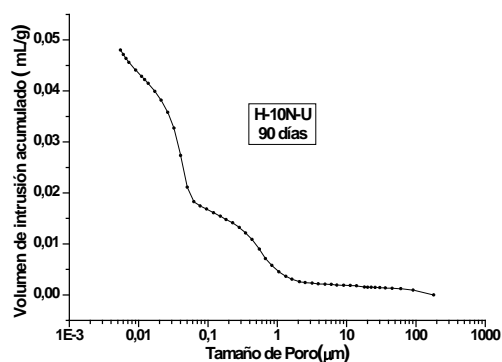


Fig. 4-237

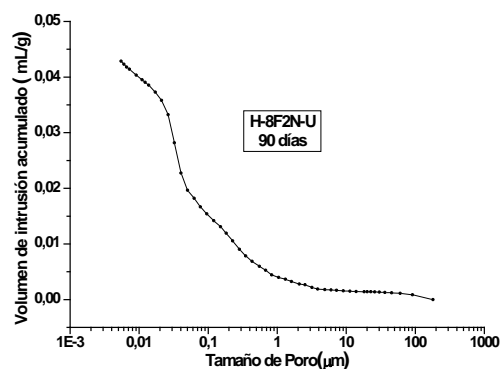


Fig. 4-238

De la Fig. 4-235 a la Fig. 4-238: Volumen de intrusión acumulada de Hg frente al tamaño de poro para las muestras H-REF-I, H-10F-U, H-10N-U y H-8F2N-U a la edad de 90 días de curado

4.3.6 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)

Los resultados de ATG/ATD para las muestras de hormigón en función del tiempo se representan desde la Fig. 4-239 hasta la Fig. 4-242. En los ejes de ordenadas se representan los valores de ATG en porcentaje en función del peso de la muestra a 45 °C y los valores de ATD en μV frente a la temperatura en grados centígrados. El análisis en este tipo de muestras se ha realizado de forma análoga al descrito para las probetas de pasta de cemento y mortero. Como en el caso de las muestras de mortero, aparece el efecto endotérmico correspondiente a la transición de fase del α -cuarzo al β -cuarzo del óxido de silicio. Para el cálculo de las distintas pérdidas de masa del ATG se ha descontado la parte proporcional de árido a partir de la dosificación de los distintos hormigones.

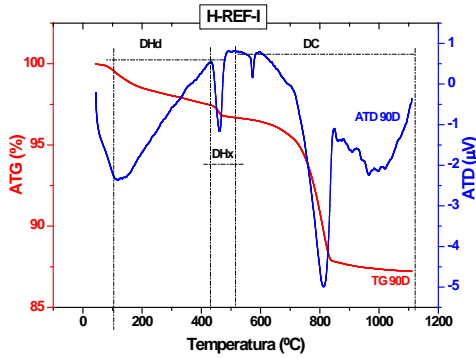


Fig. 4-239

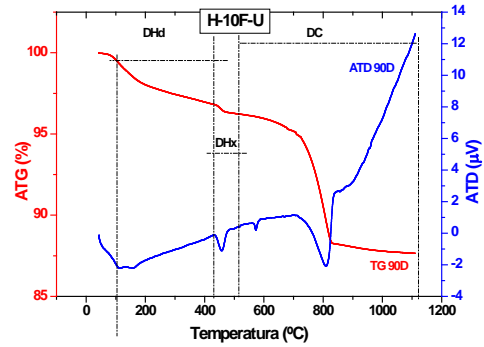


Fig. 4-240

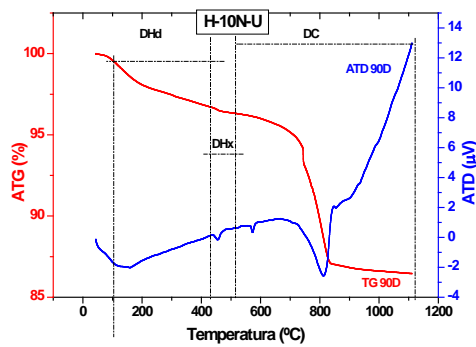


Fig. 4-241

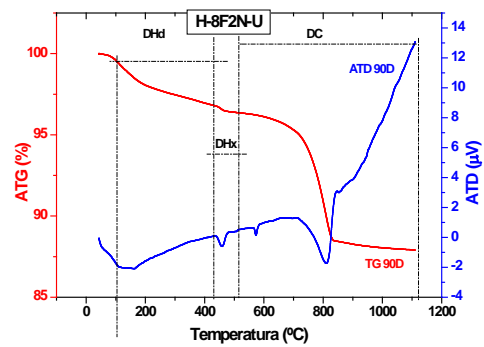


Fig. 4-242

De la Fig.4-239 a la Fig.4-242: ATG/ATD para la muestra H-REF-I, H-10F-U, H-10N-U y H-8F2N-U a la edad de 90 días de curado.

En la **Tabla 4-41** se muestran los resultados obtenidos para los hormigones a la edad de 90 días de curado, en dicha se recoge la pérdida masa asignada a la pérdida de agua combinada con el gel C-S-H, los aluminatos y los sulfoaluminatos (deshidratación), la pérdida de masa correspondiente al agua combinada con la portlandita (deshidroxilación) y la pérdida de masa correspondiente a la pérdida de CO₂ que genera la descomposición de los carbonatos de la muestra (descarboxilación). Además se recoge el grado de hidratación y el porcentaje de portlandita equivalente para las muestras de hormigón.

Tabla 4-41: Resultados ATG/ATD para el conjunto de muestras de hormigón

Muestra	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
H-REF-I	2.205	0.699	9.546	4.604	41.7
H-10F-U	3.088	0.524	8.672	4.072	59.6
H-10N-U	3.218	0.339	9.955	4.411	61.9
H-8F2N-U	3.130	0.384	8.523	3.872	60.1

Como en el caso de las muestras de mortero se ha determinado el incremento de la actividad puzolánica para los hormigones estudiados respecto del hormigón empleado como referencia. En la **Tabla 4-42** se muestra dicho parámetro para la edad de 90 días de curado.

4.3.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la técnica de SEM se ha analizado y caracterizado la microestructura de las muestras de hormigón a la edad de curado de 90 días. Como en el caso de las muestras de pasta de cemento y las muestras de mortero, en las probetas de hormigón también se han caracterizado los diferentes productos de hidratación, se ha estudiado la morfología de los geles C-S-H originados, se han analizado las fases del interior de los poros, así como la morfología y tamaño de fases como la CH, AFt y C₃A. Además, se ha estudiado la incorporación de las adiciones a la matriz de los hormigones preparados y la interfaz o zona de transición (ITZ) entre el árido y la pasta de los mismos.

Desde la *Fig. 4-247* hasta la *Fig. 4-255* se recogen las imágenes SEM para dichos hormigones a la edad de 90 días de curado.

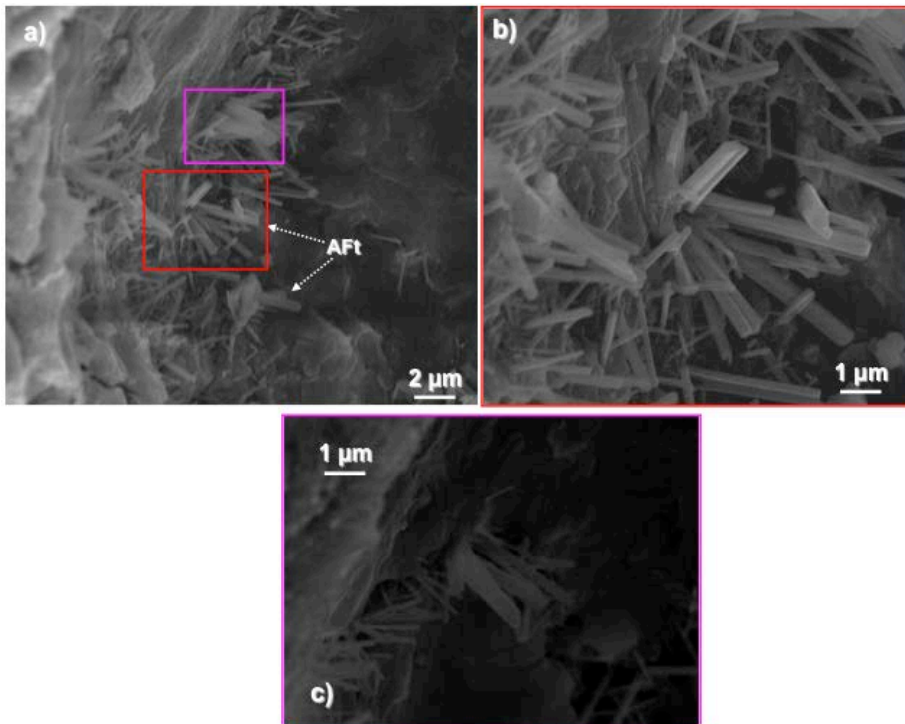


Fig. 4-247: Micrografías SEM para la muestra H-REF-I a la edad de 90 días de curado. a), b) y c) AFt en el interior de los poros

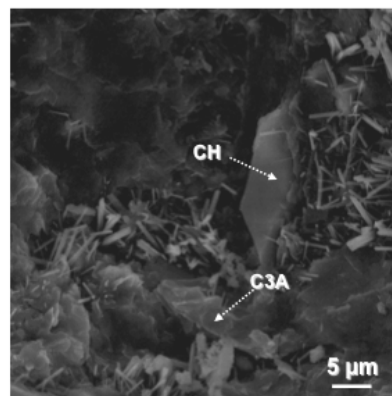


Fig. 4-248: Micrografía SEM de la muestra H-REF-I a la edad de 90 días de curado. CH en placas y C₃A

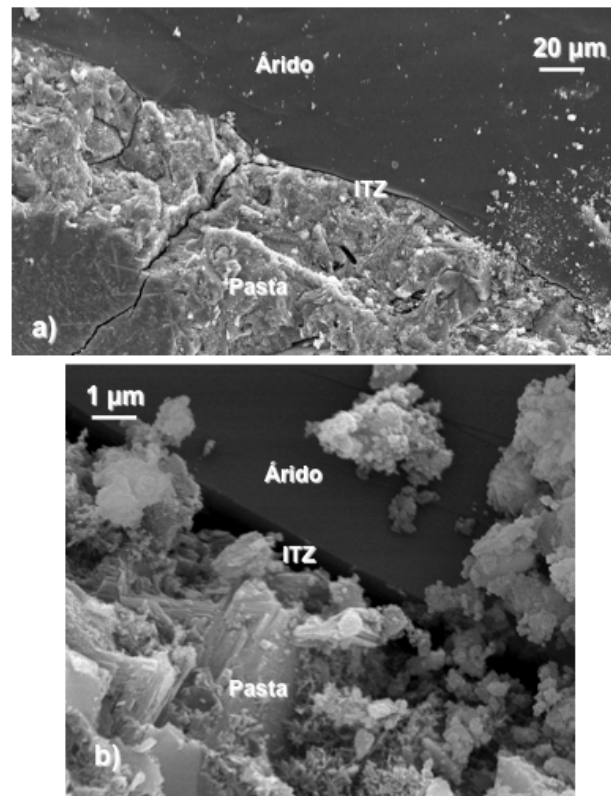


Fig. 4-249: Micrografías SEM de la muestra H-REF-I a la edad de 90 días de curado. a) y b) Interfase árido-pasta.

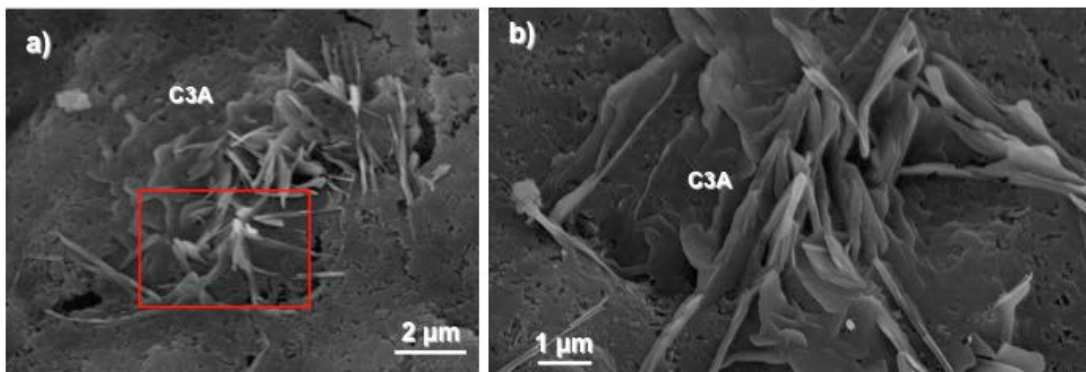


Fig. 4-250: Micrografías SEM de la muestra H-10F-U a la edad de 90 días de curado. a) y b) Interfase árido-pasta

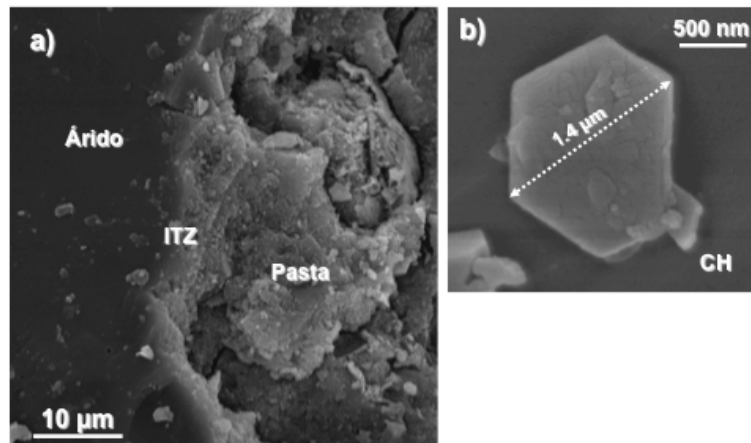


Fig. 4-251: Micrografías SEM de la muestra H-10F-U a la edad de 90 días de curado. a) Interfase árido-pasta y b) Cristal hexagonal de CH

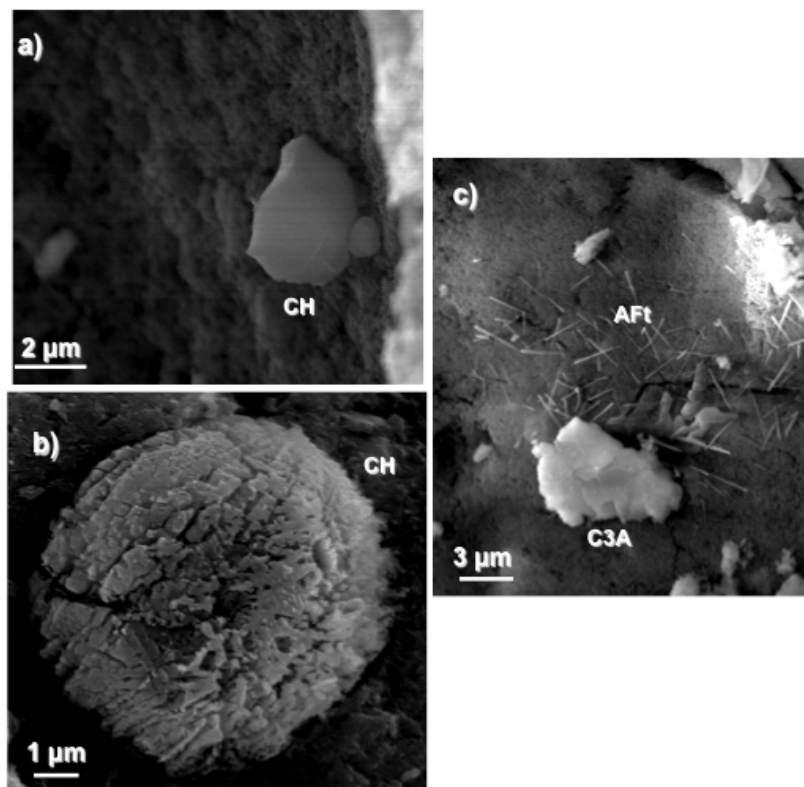


Fig. 4-252: Micrografías SEM de la muestra H-10N-U a la edad de 90 días de curado. a) y b) CH de varias morfologías y c) C₃A y AFt en el interior de un poro

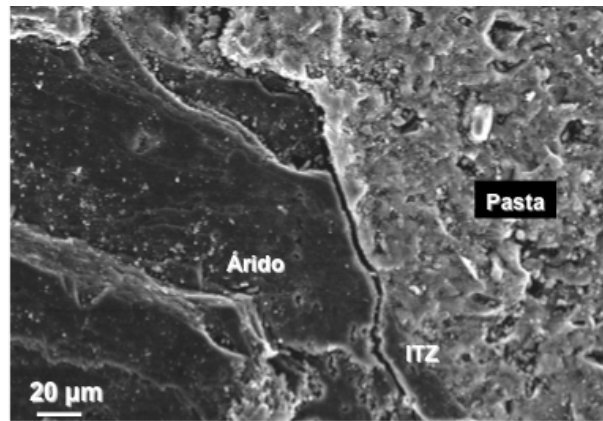


Fig. 4-253: Micrografía SEM de la muestra H-10N-U a la edad de 90 días de curado. Interfase árido-pasta

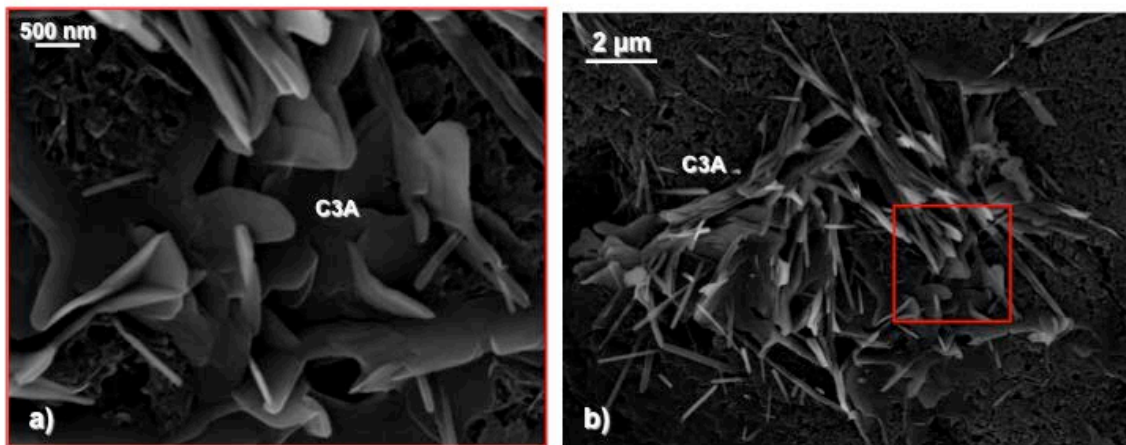


Fig. 4-254: Micrografías SEM de la muestra H-8F2N-U a la edad de 90 días de curado. a) y b) aluminatos tricálcicos

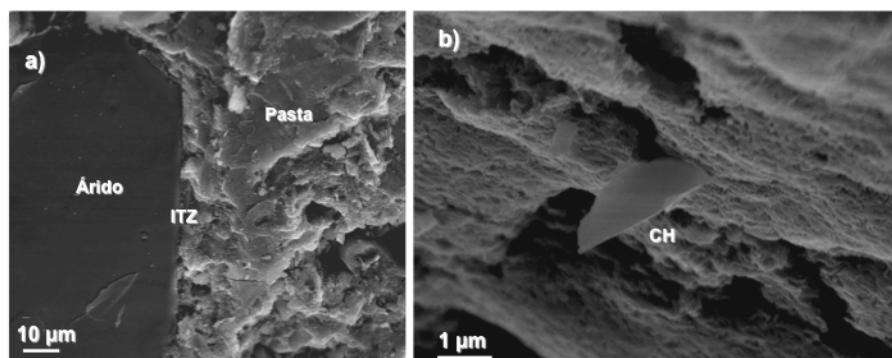


Fig. 4-255: Micrografías SEM de la muestra H-8F2N-U a la edad de 90 días de curado. a) Interfase árido-pasta b) portlandita

- CAPÍTULO 5 -

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5. Discusión de Resultados

5.1 Ensayos de Pasta

5.1.1 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)

Mediante esta técnica se puede obtener la cantidad de gel C-S-H producido, la cual se puede relacionar con la resistencia mecánica del material de los morteros fabricados con los porcentajes de sustitución ensayados. Además, el estudio de la pérdida de masa correspondiente a la portlandita permite evaluar la actividad puzolánica de las muestras preparadas y la durabilidad de las mismas.

Por otro lado, se ha estudiado el grado de hidratación (H); mediante este parámetro se pueden evaluar los procesos de hidratación que experimentan las muestras, y tener una idea aproximada de las resistencias mecánicas que pueden alcanzar los materiales.

Existen diversas maneras de calcular el grado de hidratación en las pastas de cemento a través de los resultados que proporciona el ATG/ATD. Los métodos más habituales son los propuestos por Pane (Pane, 2005) y por Bhatta (Bhatta, 1986). En este caso, con objeto de comparar los resultados obtenidos en ATG/ATD con los procedentes de ^{29}Si RMN-MAS, se ha calculado el grado de hidratación mediante la siguiente ecuación (*Ec. 5-1*).

$$H(\%) = \frac{(H_2O_{\text{Gel}}/m\text{CEM}_{\text{DRY}})}{H_2O_{\text{QE}\infty}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 5-1}$$

donde: H(%): Grado de hidratación

H_2O_{Gel} : Pérdida de masa correspondiente al agua del Gel C-S-H

$m\text{CEM}_{\text{DRY}}$: masa de cemento seco

$H_2O_{\text{QE}\infty}$: agua químicamente enlazada máxima

Cabe destacar que en los casos en los que se ha sustituido cemento anhidro por adición de óxido de silicio se ha recalculado H para la cantidad real de cemento anhidro presente. Por ejemplo, cuando la adición de microsílíce sustituye a un 4% de cemento anhidro el valor de H se ha dividido entre 0.96 con objeto de obtener el grado de hidratación para la cantidad real de cemento anhidro existente en la muestra.

La discusión de los resultados obtenidos la centraremos en tres bloques:

El **primer bloque** se centra en la discusión de los resultados obtenidos en cada tipo de cemento empleado: CEM I 52.5 R y cemento ultraval.

El **segundo bloque** está centrado en la discusión de los resultados que originan el tipo y el porcentaje de adición para cada uno de los cementos empleados. En esta sección se incluye un análisis comparativo entre las adición de nano y microsílíce para un mismo porcentaje de adición.

Y el **tercer bloque** que se centra en la discusión del método de disposición de las adiciones sobre el cemento ultraval. En esta parte se analizan los resultados que se obtienen al depositar un mismo porcentaje de adición mediante electrodeposición y el método de adición convencional.

5.1.1.1 Análisis comparativo entre los tipos de cemento empleado

En este bloque se discutirán los resultados obtenidos en las muestras preparadas sobre los dos tipos de cemento con disposición convencional de las adiciones, ya que sobre el CEM I 52.5 R no se usó el método de electrodeposición de las adiciones. Para hacer la discusión más sencilla, ésta se realizará por pares de muestras, siguiendo este orden:

- *P-REF-I* y *P-REF-U*
- *P-4FMA-I* y *P-4FMA-U*
- *P-10FMA-I* y *P-10FMA-U*
- *P-4NMA-I* y *P-4NMA-U*

En la *Tabla 5-1* se muestran los resultados obtenidos para las muestras *P-REF-I* y *P-REF-U* a la edad de curado de 7 y 28 días.

Tabla 5-1: Resultados ATG/ATD para las muestras P-REF-I y P-REF-U

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-REF-I	7	12.535	3.593	4.883	5.603	65.6
	28	12.595	3.045	6.867	5.892	67.3
P-REF-U	7	11.319	5.143	5.233	7.284	59.9
	28	12.626	5.523	5.119	7.617	68.1

Para una edad de 7 días de curado se observa que la muestra *P-REF-I* presenta un mayor porcentaje de pérdida de masa correspondiente a la deshidratación (DHd) que la muestra *P-REF-U*. Esta pérdida de masa se relaciona con la cantidad de gel C-S-H formado en las muestras y con el grado de hidratación. La muestra *P-REF-I* presenta un porcentaje de H y DHd mayor que *P-REF-U*, cifrándose dichos aumentos en 5.7% y 1.2%, respectivamente.

En cambio, cuando la edad de curado alcanza los 28 días los porcentajes de DHd y H son algo más elevados para la muestra *P-REF-U* que para la muestra *P-REF-I*. Estos resultados indican que el cemento ultraval necesita más tiempo para hidratarse que el CEM I 52.5 R pero una vez que comienza a hidratarse lo hace en mayor medida. Por lo tanto presentará un mayor contenido de gel C-S-H, lo sugiere que los morteros preparados con este cemento alcancen resistencias mecánicas mayores (Arteaga-Arcos, 2013). Estos datos ponen de manifiesto la importancia de los aspectos cinéticos, dependientes del tamaño de partícula y del proceso de hidratación.

En la *Tabla 5-2* se recogen los resultados obtenidos para las muestras *P-4FMA-I* y *P-4FMA-U* a la edad de curado de 7 y 28 días.

Tabla 5-2: Resultados ATG/ATD para las muestras P-4FMA-I y P-4FMA-U

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-4FMA-I	7	12.301	3.096	4.963	5.115	65.8
	28	13.521	3.417	4.273	5.165	73.1
P-4FMA-U	7	11.708	4.637	5.597	6.927	64.1
	28	12.786	4.922	5.701	7.254	71.4

A la edad de 7 días de curado (*Tabla 5-2*) la muestra *P-4FMA-I* presenta mayores porcentajes de DHd y de H que la *P-4FMA-U*. Esto indica que la adición de microsílíce de manera

convencional sobre el cemento CEM I 52.5R da lugar a cantidades de gel C-S-H ligeramente mayores que la adición de este mismo porcentaje de microsílíce sobre el cemento ultraval a esta edad. Los aumentos del porcentaje de DHd y H para la muestra P-4FMA-I se cifran en un 0.6% y un 1.7%, respectivamente.

Cuando la edad de curado alcanza los 28 días continua la misma tendencia descrita anteriormente, manteniéndose aproximadamente las mismas diferencias.

En la *Tabla 5-3* se recogen los resultados obtenidos para las muestras *P-10FMA-I* y *P-10FMA-U* a la edad de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-3: Resultados ATG/ATD para las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-10FMA-I	7	13.206	2.416	6.607	5.119	76.6
	28	14.404	2.634	6.851	5.437	85.3
P-10FMA-U	7	12.340	4.124	5.378	6.324	71.1
	28	13.390	4.392	5.066	6.464	78.4

Atendiendo a estos resultados se puede observar de nuevo a la edad de 7 días de curado cómo la muestra preparada sobre el cemento anhidro CEM I 52.5 R, es decir la muestra P-10FMA-I, presenta mayores porcentajes de DHd y H que la muestra P-10FMA-U. Otra vez se encuentra que el empleo de microsílíce en sustitución de cemento anhidro da lugar a mayores contenidos de gel para la muestra preparada sobre un cemento anhidro CEM I 52.5 R. A esta edad de curado el incremento de los porcentajes de DHd y H para la muestra P-10FMA-I respecto de la muestra P-10FMA-U es de 1.2% y 5.5%, respectivamente. Para la edad de 28 días encontramos un escenario similar, el incremento del porcentaje de DHd de la muestra P-10FMA-I respecto de la muestra P-10FMA-U ronda el 1%. En este caso, el incremento del grado de hidratación llega hasta el 6.9%.

A tenor de estos resultados podemos concluir que la disposición de manera convencional de microsílíce en sustitución de cemento anhidro, tanto en un 4% como en un 10%, ha dado mejores resultados para las muestras en las que se empleó cemento anhidro CEM I 52.5R, puesto que éstas desarrollan una mayor cantidad de geles C-S-H, que es la fase que más contribuye a la resistencia del material. Este resultado es contrario al esperado a la edad de curado de 28 días, dado que la pasta de referencia P-REF-U presentaba a esa edad mayores valores de porcentaje de DHd y H. Este hecho puede deberse a que en este tipo de cemento las partículas componentes son de menor tamaño, y al tener mayor superficie específica demandan más agua, al adsorber mayor cantidad que en el CEM I 52.5R; de este modo queda menor contenido de agua libre para la hidratación de las fases anhidras, provocando una menor cantidad de gel C-S-H.

En las *Fig. 5-1*, *Fig. 5-2*, *Fig. 5-3* y *Fig. 5-4* se recogen los porcentajes de DHd y H para las muestras. P-REF-I, P-REF-U, P-4FMA-I, P-4FMA-U, P-10FMA-I y P-10FMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado. En ellas se puede observar cómo la sustitución de microsílíce por cemento anhidro de modo convencional es sensiblemente más eficaz cuando se emplea como base CEM I 52.5R.

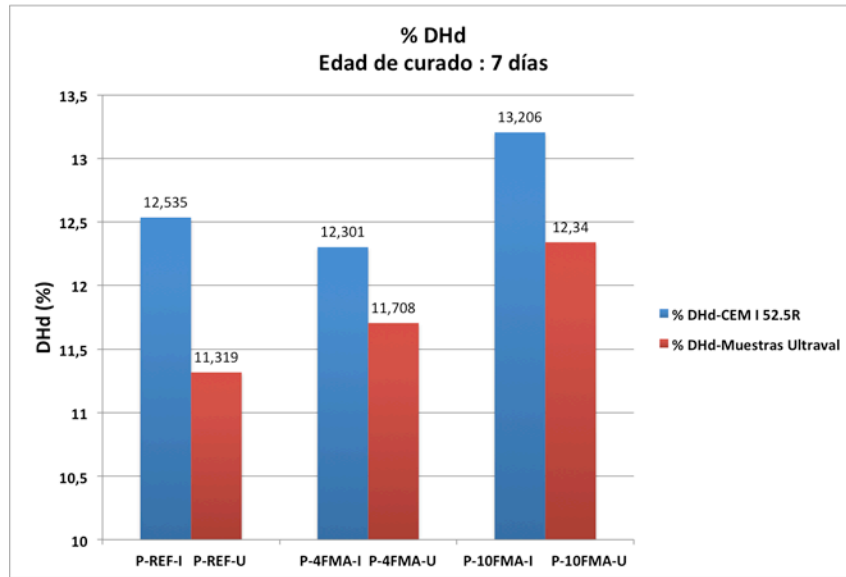


Fig. 5-1: DHd (%) a la edad de 7 días de curado para las muestras P-REF-I, P-REF-U, P-4FMA-I, P-4FMA-U, P-10FMA-I y P-10FMA-U

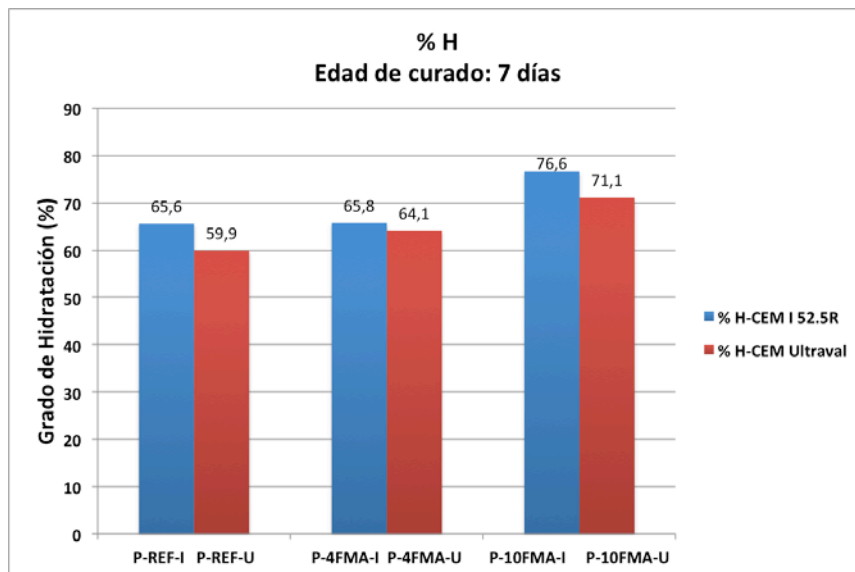


Fig. 5-2: H(%) a la edad de 7 días de curado para las muestras P-REF-I, P-REF-U, P-4FMA-I, P-4FMA-U, P-10FMA-I y P-10FMA-U

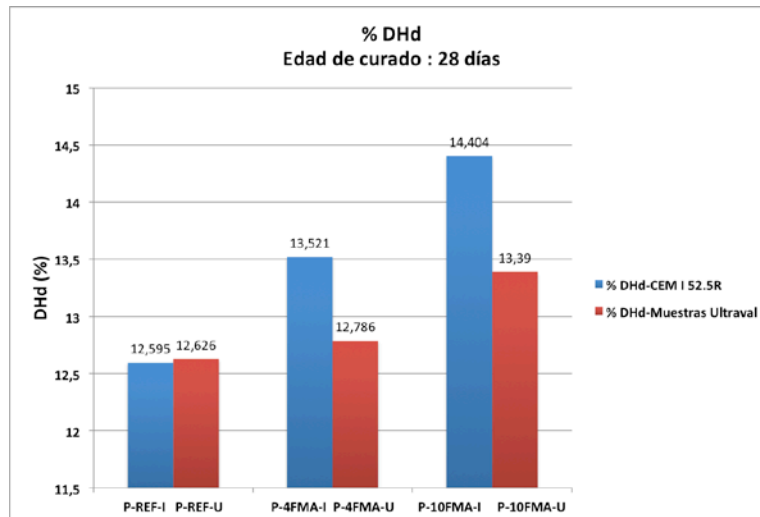


Fig. 5-3: DHd (%) a la edad de 28 días de curado para las muestras P-REF-I, P-REF-U, P-4FMA-I, P-4FMA-U, P-10FMA-I y P-10FMA-U

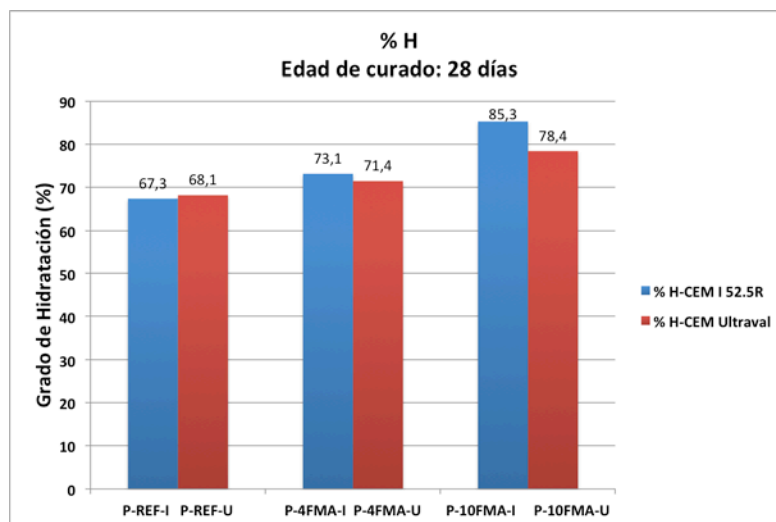


Fig. 5-4: H(%) a la edad de 28 días de curado para las muestras P-REF-I, P-REF-U, P-4FMA-I, P-4FMA-U, P-10FMA-I y P-10FMA-U

Por último, se discuten los resultados del par de muestras preparadas con un 4% de nanosílice, es decir las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U. En la *Tabla 5-4* se muestran los resultados obtenidos para las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-4: Resultados ATG/ATD para las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-4NMA-I	7	9.578	2.349	6.941	5.172	51.2
	28	11.268	2.248	7.324	5.244	61.1
P-4NMA-U	7	12.879	4.214	5.459	6.447	71.0
	28	14.040	3.934	4.269	5.680	77.0

Analizando los datos de la **Tabla 5-4** se observa que la adición nanosílice sobre el cemento ultraval conlleva mejores prestaciones. De nuevo parece constatar que la homogeneidad, en el sentido de continuidad en la graduación del tamaño de partícula del tándem cemento-adición, favorece la incorporación de dicha adición. Así, tanto a 7 como a 28 días de edad se encontraron mayores porcentajes de DHd y H para la muestra P-4NMA-U. A diferencia de los tres casos anteriores, en este caso cabe destacar que el aumento en los porcentajes de DHd y H de la muestra P-4NMA-U respecto de la muestra P-4NMA-I es sensiblemente mayor. De este modo encontramos a la edad de 7 días de curado un incremento del porcentaje de DHd y H del 3.3% y del 19.8%, respectivamente. Para la edad de 28 días la situación es similar, pero en este caso el aumento de los porcentajes de DHd y H de la muestra P-4NMA-U es del 2.8% y del 15.9%, respectivamente.

Atendiendo a estos resultados parece bastante claro que la sustitución de cemento anhidro por partículas de nanosílice de modo convencional da lugar a una mayor cantidad de gel C-S-H en la muestra preparada sobre cemento ultraval (Kontoleontos, 2012), lo que nos indica que esta muestra tendría mejores prestaciones en lo que se refiere a resistencia y durabilidad. Mención especial se debe hacer de la gran diferencia entre el grado de hidratación de la muestra P-4NMA-U y P-4NMA-I, que a la edad de curado de 28 días se sitúa en torno al 16%. Una posible explicación, es la mala dispersión de las nanopartículas sobre la muestra P-4NMA-I, ya que en ésta el porcentaje de H a 28 días de edad de curado apenas alcanza el 61%. Una mala dispersión de las nanopartículas provoca una acumulación de las mismas en una misma zona de la probeta. Este hecho no solo da lugar a heterogeneidades en la superficie de dicha probeta sino que además estas nanopartículas, al presentar una relación superficie/volumen muy elevada, tienden a reaccionar entre sí para minimizar esa elevada energía superficial, originando partículas de mayor tamaño en busca de mejorar la estabilidad.

A tenor de los resultados obtenidos, todo parece indicar que en la muestra preparada sobre cemento ultraval la dispersión de las nanopartículas es mucho más eficaz y, por lo tanto, también se hidratan en mayor medida las fases anhidras del cemento, dando lugar a contenidos de gel C-S-H y a valores del grado de hidratación sensiblemente mayores.

Como reflexión final podemos decir, tras la discusión de los datos recabados mediante esta técnica que, para las muestras donde la disposición de las adiciones se ha realizado de manera convencional sobre dos tipos de cemento anhidro distintos, la sustitución de microsílice por cemento anhidro en los porcentajes de 4% y 10% da mejores prestaciones cuando se realiza sobre el cemento CEM I 52.5 R. Sin embargo, cuando la adición es nanosílice, las mayores cantidades de gel C-S-H y el mayor grado de hidratación los encontramos en la muestra P-4NMA-U; es decir, la muestra que emplea como cemento anhidro cemento más fino, como el tipo ultraval. Además en este caso, como se mencionó anteriormente, el aumento tanto del porcentaje de H como de DHd experimentan un incremento considerablemente mayor.

5.1.1.2 Análisis comparativo entre los tipos de adición y porcentajes de óxido de silicio empleados para cada tipo de cemento anhidro

En este bloque se comparan los resultados de cada tipo de adición de óxido de silicio empleada para cada uno de los dos cementos anhidros utilizados para preparar las probetas de pasta de cemento. En primer lugar se comparan los resultados de ATG/ATD de las muestras preparadas sobre el cemento anhidro ultraval y, en segundo lugar, las preparadas sobre el CEM I 52.5 R.

5.1.1.2.1 Muestras preparadas sobre cemento anhidro ultraval

Sobre este tipo de cemento se prepararon las muestras empleando dos métodos diferentes de disposición de las adiciones: electrodeposición y el método convencional.

A) Muestras electrodepositadas sobre cemento ultraval

Dentro de este conjunto de muestras de pasta de cemento se discuten en primer lugar los resultados de las muestras que tienen como adición microsílíce. En segundo lugar, se discuten los resultados de las muestras que presentan nanosílíce y la muestra P-8F2N-U que presenta como adición la mezcla de micro y nanosílíce. En la **Tabla 5-5** se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras que contienen microsílíce electrodepositada en sustitución de cemento anhidro ultraval.

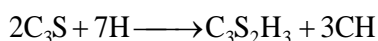
Tabla 5-5: Resultados ATG/ATD para las muestras con microsílíce electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-REF-U	7	11.319	5.143	5.233	7.284	59.9
	28	12.626	5.523	5.119	7.617	68.1
P-2.5F-U	7	11.337	3.904	6.242	6.457	61.0
	28	12.811	4.074	5.937	6.503	69.9
P-4F-U	7	13.281	4.490	4.830	6.466	73.1
	28	14.591	4.531	2.978	5.749	80.0
P-5F-U	7	11.944	3.769	6.488	6.423	66.1
	28	13.398	3.745	6.513	6.411	75.6
P-10F-U	7	14.270	3.792	4.851	5.776	83.9
	28	15.303	3.417	5.217	5.551	90.4

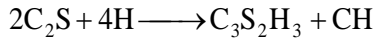
Se observa en la **Tabla 5-5** cómo, independientemente del porcentaje de sustitución de cemento ultraval por microsílíce, éste da lugar a mayores porcentajes de DHd y H para las dos edades de curado estudiadas que la muestra de referencia (P-REF-U). Este hecho nos indica que la adición de microsílíce mediante electrodeposición da lugar a mayores cantidades de gel C-S-H que la muestra P-REF-U (Lilkov, 2014). Además, en este caso donde el cemento anhidro es exactamente el mismo, es interesante fijarse en la variación de los porcentajes de DHx y CH equivalente. Se observa en la **Tabla 5-5** que los porcentajes de DHx y CH equivalente disminuyen respecto de la muestra empleada como referencia en todos los casos, de acuerdo con lo descrito en la bibliografía (Wei, 2012). Este descenso implica el aumento de la vida media esperable de las probetas frente a la muestra P-REF-U (Langan, 2002), debido a que una menor presencia de CH es compatible con una menor porosidad en la probetas, lo que a su vez dificulta el paso de iones agresivos que pueden mermar su capacidad resistente y durable. Además se trata del producto de hidratación del cemento más lixiviable, y por lo tanto fuente de problemas de durabilidad química.

Por otro lado, se puede establecer para este conjunto de muestras los porcentajes de gel C-S-H primario, es decir el procedente de la hidratación de las fases anhidras del cemento (principalmente alita y belita), y el porcentaje de C-S-H secundario, es decir el gel formado en las reacciones puzolánicas entre las adiciones de microsílíce y la portlandita libre de las muestras.

Para estimar la cantidad de gel C-S-H primario atendemos a las reacciones de hidratación de la alita y la belita que se describen en las **Ec. 5-2** y **5-3**, respectivamente.



Ec. 5-2



Ec. 5-3

Se puede establecer que el C-S-H primario en una pasta de cemento con adición es el que se forma para la cantidad total de CH equivalente considerando que la relación entre el gel C-S-H y la CH en la pasta de referencia se mantiene constante. Así, podemos calcular el contenido de C-S-H primario mediante el empleo de la *Ec. 5-4*.

$$C-S-H_{\text{primario}} (\%) = \frac{CH_{\text{eq/M}} \cdot DHd_{\text{P-REF-U}}}{CH_{\text{eq/P-REF-U}}} \quad \text{Ec. 5-4}$$

donde: $CH_{\text{eq/M}}$: porcentaje de portlandita equivalente de cada muestra

$DHd_{\text{P-REF-U}}$: porcentaje de DHd en la muestra empleada como referencia

$CH_{\text{eq/P-REF-U}}$: porcentaje de portlandita equivalente en la muestra de referencia

En la *Tabla 5-6* se recogen los porcentajes de C-S-H primario para las muestras de pasta de cemento con adiciones dispuestas sobre cemento anhidro ultraval por el método de electrodeposición.

Tabla 5-6: Resultados de porcentaje de C-S-H primario para las muestras con microsílíce electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval

Muestra	Edad de Curado (días)	C-S-H primario (%)
P-REF-U	7	11.319
	28	12.626
P-2.5F-U	7	10.034
	28	10.779
P-4F-U	7	10.048
	28	9.529
P-5F-U	7	9.981
	28	10.627
P-10F-U	7	8.976
	28	9.201

Una vez estimada la cantidad de gel C-S-H primario en cada una de las muestras con adición de microsílíce debemos establecer la cantidad formada de gel C-S-H secundario debido a la microsílíce. Para obtener dicha cantidad basta con aplicar la *Ec. 5-5*.

$$C-S-H_{\text{Secundario}} (\%) = CSH_{\text{Total}} - CSH_{\text{primario}} \quad \text{Ec. 5-5}$$

donde: CSH_{total} : porcentaje de DHd para cada muestra

$CSH_{primario}$: porcentaje de gel formado a partir del porcentaje de CH equivalente de cada muestra

En la **Tabla 5-7** se recogen los porcentajes de C-S-H secundario para las muestras de pasta de cemento con adiciones dispuestas sobre cemento anhidro ultraval por el método de electrodeposición.

Tabla 5-7: Resultados de porcentaje de C-S-H primario para las muestras con microsílíce electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval

Muestra	Edad de Curado (días)	C-S-H secundario (%)
P-2.5F-U	7	1.303
	28	2.032
P-4F-U	7	3.233
	28	5.062
P-5F-U	7	1.963
	28	2.771
P-10F-U	7	5.294
	28	6.102

En la **Tabla 5-7**, se observa que las muestras con porcentajes de 4 y 10 de adición de microsílíce son las que mayores contenidos de gel C-S-H secundario generaron, tanto a 7 como a 28 días de edad de curado. Este resultado es compatible con el aporte de las mejores prestaciones durables y resistentes, dado que son los más eficaces para fijar la portlandita (CH) (Massazza, 1993). Por ello, de este conjunto de muestras se eligieron las P-4F-U y P-10F-U para preparar los correspondientes morteros normalizados, por presentar las condiciones más prometedoras.

De una manera análoga se estudian las muestras que presentan como adición nanosílíce y la mezcla de micro y nanosílíce de este conjunto de muestras. En la **Tabla 5-8** se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras que contienen nanosílíce y mezcla de nano y microsílíce electrodepositada en sustitución de cemento anhidro ultraval.

Tabla 5-8: Resultados ATG/ATD para las muestras con nanosílíce electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-REF-U	7	11.319	5.143	5.233	7.284	59.9
	28	12.626	5.523	5.119	7.617	68.1
P-4N-U	7	13.874	3.519	5.740	5.867	77.0
	28	14.655	3.642	6.109	6.141	82.6
P-8N-U	7	13.272	2.756	6.085	5.245	69.6
	28	---	--	--	--	--
P-10N-U	7	14.867	2.226	6.861	5.033	88.1
	28	15.755	2.156	7.043	5.037	94.5
P-8F2N-U	7	14.200	3.934	5.139	6.036	83.5
	28	15.779	4.027	4.408	5.830	93.6

Se observa en la **Tabla 5-8** un escenario similar al encontrado en las muestras con adiciones de microsílice electrodepositadas sobre cemento anhidro ultraval. Así también para el caso de las muestras con nanosílice y la muestra P-8F2N-U se observa cómo, independientemente del porcentaje utilizado de adición, se obtienen mayores porcentajes de DHd y H para las dos edades de curado estudiadas que en la muestra de referencia (P-REF-U). De nuevo se obtuvieron mayores porcentajes de gel C-S-H para las muestras con adición que en la muestra P-REF-U (Stefanidou, 2012; Abd-El-Aleem, 2014).

Por otro lado, y también como en el caso de las adiciones de microsílice, nos encontramos con un descenso de los porcentajes de DHx y CH equivalente respecto de la muestra de referencia a las dos edades de curado estudiadas, por lo que es esperable que presenten mejoras en durabilidad y resistencia (Sobolev, 2005; Du, 2014). Como en el caso anterior podemos distinguir dos tipos de geles formados, el gel C-S-H primario y el gel C-S-H secundario. Dichos porcentajes de gel se calculan mediante las **Ec. 5-4** y **Ec. 5-5**. En la **Tabla 5-9** se recogen los porcentajes calculados para este tipo de muestras.

Tabla 5-9: Resultados de los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras con nanosílice y mezcla de nano y microsílice electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval

Muestra	Edad de Curado (días)	C-S-H primario (%)	C-S-H secundario (%)
P-REF-U	7	11.319	---
	28	12.626	---
P-4N-U	7	9.117	4.757
	28	10.179	4.476
P-8N-U	7	8.150	5.122
	28	---	---
P-10N-U	7	7.281	7.586
	28	8.349	7.406
P-8F2N-U	7	9.380	4.820
	28	9.664	6.115

Se observa en la **Tabla 5-9** cómo las muestras P-10N-U y P-8F2N-U son las que presentan mayores contenidos de gel C-S-H secundario a las edades estudiadas. Este hecho indica que son las muestras con mayor actividad puzolánica. En este caso, además de preparar morteros con las muestras P-10N-U y P-8F2N-U, también se preparó el mortero con un 4% de nanosílice, con objeto de compararlo con el mortero que contiene un 4% en microsílice.

Por último, sería interesante establecer qué tipo de adición bajo este método de disposición de las adiciones da lugar a las muestras con las propiedades más interesantes y prometedoras. Para ello se comparan los pares de muestras:

- **P-4F-U** y **P-4N-U**

- **P-10F-U** y **P-10N-U**

En la **Tabla 5-10** se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras P-4F-U, P-4N-U, P-10F-U y P-10N-U a la edad de curado de 7 y 28 días.

Tabla 5-10: Resultados ATG/ATD para las muestras P-4F-U, P-4N-U, P-10F-U y P-10N-U a la edad de 7 y 28 días de curado.

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-4F-U	7	13.281	4.490	4.830	6.466	73.1
	28	14.591	4.531	2.978	5.749	80.0
P-4N-U	7	13.874	3.519	5.740	5.867	77.0
	28	14.655	3.642	6.109	6.141	82.6
P-10F-U	7	14.270	3.792	4.851	5.776	83.9
	28	15.303	3.417	5.217	5.551	90.4
P-10N-U	7	14.867	2.226	6.861	5.033	88.1
	28	15.755	2.156	7.043	5.037	94.5

A tenor de los resultados que muestra la *Tabla 5-10*, se puede establecer que los mayores porcentajes de DHd y H se encontraron en las muestras con un 10% de adición; y dentro de estas son superiores los encontrados en la muestra P-10N-U, tanto a 7 como a 28 días de edad de curado (Qing, 2007; Oltulu, 2011). Por tanto, finalmente, las muestras P-10F-U y P-10N-U dan lugar a los mayores contenidos de gel C-S-H, lo que nos indica que estas probetas presumiblemente presentarán las mayores resistencias mecánicas y al ataque de los agentes químicos agresivos que comprometen la durabilidad de los especímenes.

Además, se observa para ambos porcentajes, 4 y 10 %, que las muestras con adiciones de nanosílice presentan porcentajes de deshidratación y grado de hidratación más elevados (Yu, 2014), lo que indica que dan lugar a mayores porcentajes de gel C-S-H e hidratan en mayor medida las probetas. Así, en las muestras con un 4% de adición el incremento de los porcentajes de H para la muestra P-4N-U respecto de la muestra P-4F-U se cifra en 3.9% a la edad de 7 días y en un 2.6% a la edad de 28 días.

En los especímenes con un 10% de adición dichos incrementos del porcentaje de H se sitúan en un 4.2% y en un 4.1%, a la edad de curado de 7 y 28 días, respectivamente.

Por otro lado, las muestras con un 4% y un 10% en nanosílice presentan un menor porcentaje de DHx a las edades de curado estudiadas. Esta situación vuelve a indicar que en estas probetas es esperable mejor comportamiento durable y resistente que en las probetas con microsílice, P-4F-U y P-10F-U, dado que al fijar mayor cantidad de CH la porosidad de las mismas desciende y por lo tanto es más complicado que penetren en ellas agentes agresivos externos.

Por otra parte, es importante establecer qué tipo de adición por este método de electrodeposición da lugar a un mayor contenido de gel C-S-H secundario. Un mayor contenido de este tipo de gel indica unas mejores prestaciones en las probetas dado que existe un menor contenido de DHx en los especímenes. En la *Tabla 5-11* se muestran los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras con un 4% y un 10% en microsílice y nanosílice electrodepositadas sobre cemento anhidro ultraval a las edades de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-11: Resultados de los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras con nanosílice y mezcla de nano y microsílice electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval

Muestra	Edad de Curado (días)	C-S-H primario (%)	C-S-H secundario (%)
P-4F-U	7	10.048	3.233
	28	9.529	5.062
P-4N-U	7	9.117	4.757
	28	10.179	4.476
P-10F-U	7	8.976	5.294
	28	9.201	6.102
P-10N-U	7	7.281	7.586
	28	8.349	7.406

En la **Tabla 5-11** se observa, como tendencia general, que las muestras con adición nanosílice dan lugar a mayores cantidades de gel C-S-H secundario; lo cual indica que la actividad puzolánica de la nanosílice es mayor que la de la microsílice (Hou, 2015).

No obstante, a la edad de 28 días la muestra P-4F-U da lugar a un mayor contenido de gel C-S-H secundario que P-4N-U; esta situación puede ser causada por la alta carbonatación de la muestra P-4N-U que conduce a un mayor contenido de CH equivalente y por lo tanto a menores cantidades de C-S-H secundario. A pesar de esto el contenido de gel C-S-H total es más elevado que el de la muestra P-4F-U y por lo tanto no es esperable que su resistencia y durabilidad se vean comprometidas.

En las **Fig. 5-5** y **Fig. 5-6** se muestran gráficamente los contenidos de gel C-S-H total y secundario para las distintas adiciones de micro y nanosílice electrodepositadas sobre cemento anhidro ultraval, a la edad 7 y 28 días de curado, respectivamente.

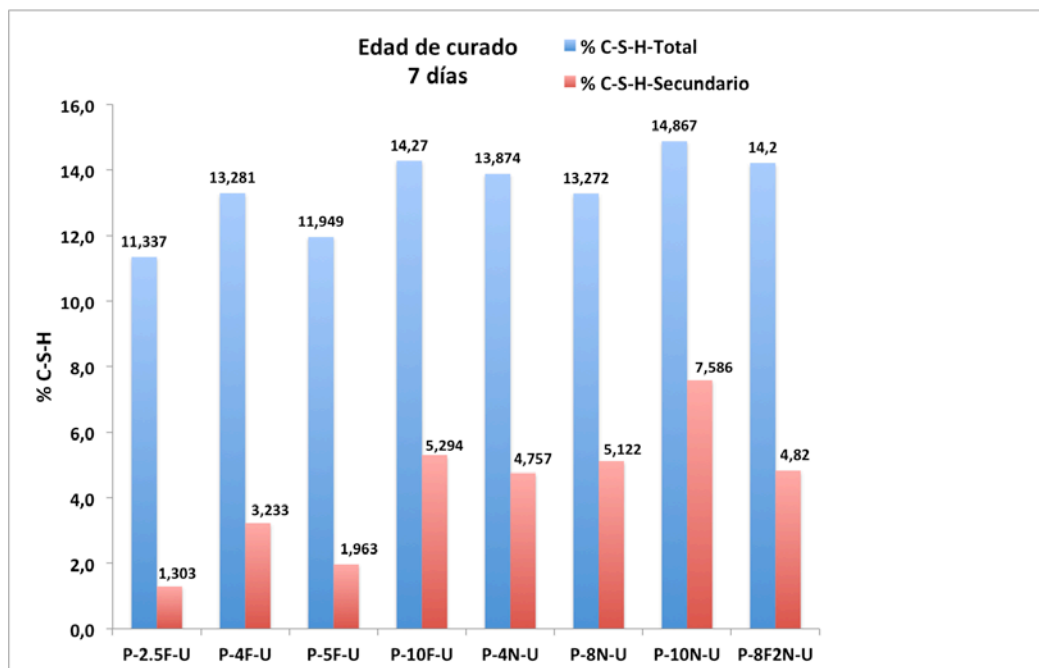


Fig. 5-5: Contenido (%) en gel C-S-H total y secundario para las adiciones de micro y nano sílice electrodepositadas sobre cemento anhidro ultraval a la edad de 7 días de curado

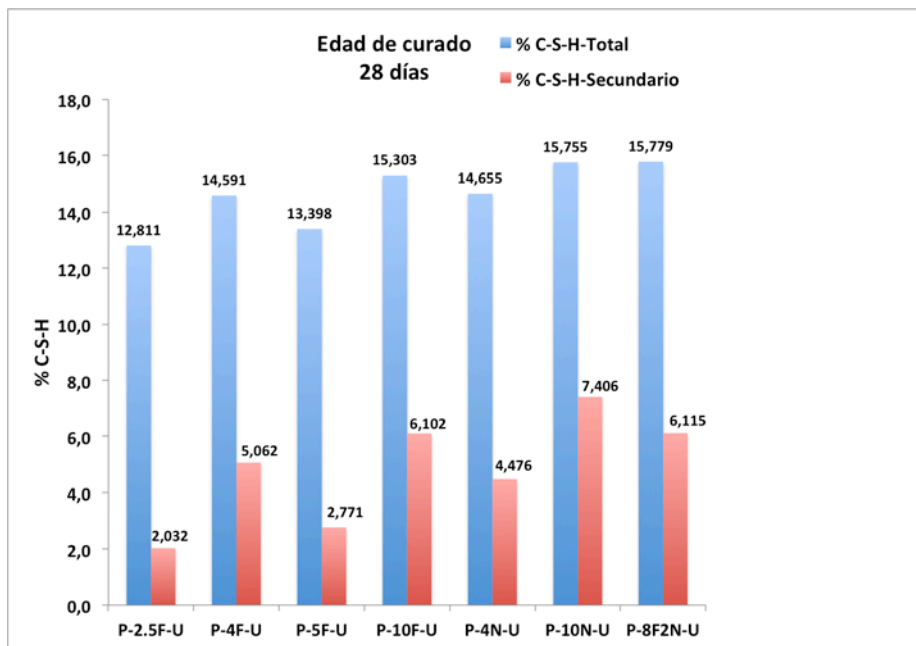


Fig. 5-6: Contenido (%) en gel C-S-H total y secundario para las adiciones de micro y nanosílice electrodepositadas sobre cemento anhidro ultraval a la edad de 28 días de curado

En las *Fig. 5-5* y *Fig. 5-6* se observa que en el caso de las muestras donde la adición es microsíllice siempre se produce un aumento del porcentaje de gel C-S-H secundario de 7 a 28 días de edad (incluso en la muestra P8F2N-U, en la que se incorpora, además, nanosílice). Sin embargo, en las muestras con adiciones de nanosílice se produce un descenso de dicho porcentaje. Esto se debe a una densificación de los geles y a un probable cambio en la estequiometría de los mismos. Además la nanosílice es más reactiva que la microsíllice y por lo tanto presenta el cenit de su actividad puzolánica antes de los 7 días de curado. La microsíllice, por el contrario, presenta una actividad puzolánica más lenta, alcanzando su máximo en torno a los 14 días de edad de curado.

B) Muestras con método de adición convencional sobre cemento ultraval

En la *Tabla 5-12* se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras con microsíllice y nanosílice dispuesta de modo convencional en sustitución de cemento anhidro ultraval.

Tabla 5-12: Resultados ATG/ATD para las muestras con microsíllice y nanosílice dispuesta de modo convencional sobre cemento anhidro ultraval

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-REF-U	7	11.319	5.143	5.233	7.284	59.9
	28	12.626	5.523	5.119	7.617	68.1
P-4FMA-U	7	11.708	4.637	5.597	6.927	64.1
	28	12.786	4.922	5.701	7.254	71.4
P-10FMA-U	7	12.340	4.124	5.378	6.324	71.1
	28	13.390	4.392	5.066	6.464	78.4
P-4NMA-U	7	12.879	4.214	5.459	6.447	71.0
	28	14.040	3.934	4.269	5.680	77.0

Se observa que todas las muestras con adiciones de nano y microsíllice presentan, a cualquiera de las dos edades de curado estudiadas, mayores porcentajes de DHd y H que la muestra empleada como referencia. Estas mejoras indican que se genera un mayor porcentaje de gel C-S-H, y que por lo tanto en las muestras con adiciones son esperables mejores prestaciones (Gaitero, 2008; Siddique, 2011). Dentro de este conjunto de muestras, son P-10FMA-U y P-4NMA-U las que presentan los mayores porcentajes de DHd y H.

Atendiendo a los valores de H, se observa que las muestras P-10FMA-U y P-4NMA-U presentan unos valores similares del grado de hidratación tanto a 7 como a 28 días de edad de curado; sin embargo, hay un ligero aumento de gel C-S-H para la muestra P-4NMA-U. Con estos datos se puede establecer que, un 4% de nanosíllice es equiparable a disponer un 10% de microsíllice. Cuando el porcentaje de adición es el mismo (4%), se observa que la nanosíllice mejora considerablemente la producción de gel C-S-H, dado que aumentan considerablemente los porcentajes de DHd y H, cifrándose estos aumentos a la edad de 7 días en 1.2% y 6.9%, respectivamente y a la edad de curado de 28 días en 1.2% y 5.6%, respectivamente.

Por otro lado, se observa un descenso de los porcentajes de DHx y de CH equivalente para cualquier muestra con adición respecto de la muestra empleada como referencia, tanto a 7 como a 28 días de edad de curado. El descenso del porcentaje de DHx indica que en las muestras con adiciones de nano y microsíllice presentan una menor cantidad de CH libre, lo que indica que la durabilidad de estas probetas frente a la probeta P-REF-U es potencialmente más alta.

Los mayores descensos de DHx respecto de la muestra de referencia se obtiene para las muestras P-10FMA-U y P-4NMA-U tanto a 7 como a 28 días de edad de curado. Para la muestra P-10FMA-U los descensos de dicho porcentaje para 7 y 28 días de edad de curado son de 1.0% y 1.1%, respectivamente. Para la muestra P-4NMA-U dichos descensos son de 0.9% a 7 días y 1.6% a 28 días.

Además, como se ha mencionado anteriormente, también se produce un descenso del porcentaje de CH total equivalente para las muestras con adiciones respecto de la muestra P-REF-U. Este descenso da información acerca de la producción de gel C-S-H secundario. Así, en la **Tabla 5-13** se recogen las cantidades de gel C-S-H primario y secundario.

Tabla 5-13: Resultados de los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras con nanosíllice y microsíllice depositada de modo convencional sobre cemento ultraval anhidro

Muestra	Edad de Curado (días)	C-S-H primario (%)	C-S-H secundario (%)
P-4FMA-U	7	10.764	0.944
	28	12.024	0.762
P-10FMA-U	7	9.827	2.513
	28	10.715	2.675
P-4NMA-U	7	10.018	2.861
	28	9.415	4.625

Se observa en dicha tabla que la muestra P-4NMA-U da lugar a mayores porcentajes de gel C-S-H secundario. Este hecho concuerda con los porcentajes de DHx dado que este porcentaje se refiere a la reacción de CH libre con la adición; y se puede, por tanto, establecer que un 4% de nanosíllice da lugar a mayores cantidades de gel C-S-H secundario que un 10% de microsíllice. Estos resultados indican que la adición de nanosíllice en un porcentaje de un 4% permite obtener muestras con unas potencialmente mejores prestaciones durables y resistentes que las muestras con microsíllice, ya que da lugar a mayores contenidos de gel C-S-H y menores porcentajes de DHx (Byung-Wan, 2007).

En las *Fig. 5-7* y *Fig. 5-8* se muestran los contenidos de gel C-S-H total y el secundario para las adiciones de micro y nanosílice dispuestas de modo convencional sobre cemento anhidro ultraval, a la edad de curado 7 y 28 días, respectivamente.

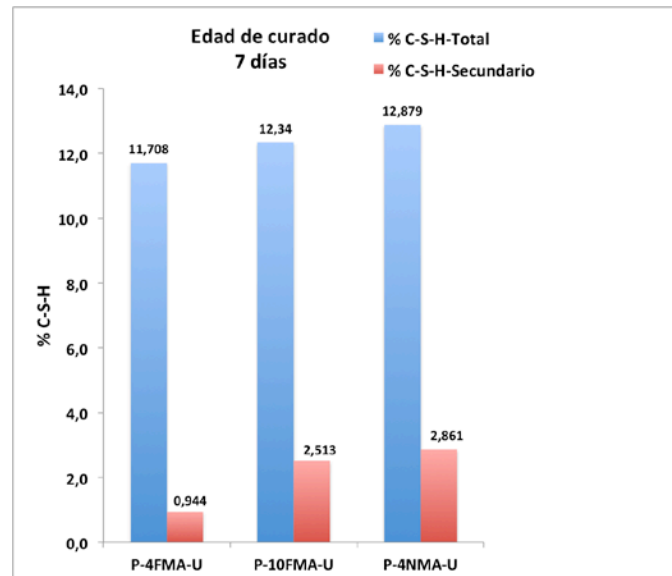


Fig. 5-7: Contenido (%) en gel C-S-H total y secundario para las adiciones de micro y nanosílice dispuestas de modo convencional sobre cemento anhidro ultraval a la edad de 7 días de curado

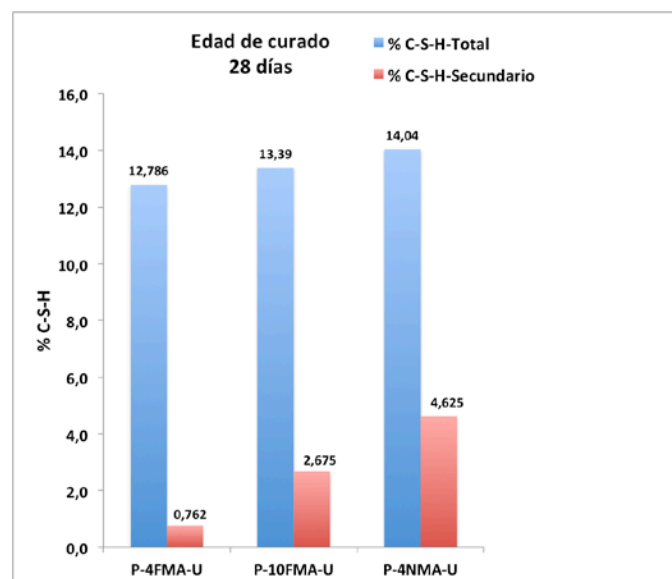


Fig. 5-8: Contenido (%) en gel C-S-H total y secundario para las adiciones de micro y nanosílice dispuestas de modo convencional sobre cemento anhidro ultraval a la edad de 28 días de curado

5.1.1.2.2 Muestras con método de adición convencional sobre CEM I 52.5 R

Dentro de este conjunto de muestras de pasta de cemento se discuten en primer lugar los resultados de las muestras que tienen como adición microsílíce. En segundo lugar se discutirán los resultados de las muestras que presentan nanosílice. En la *Tabla 5-14* se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras con microsílíce dispuesta de modo convencional en sustitución de cemento anhidro tipo I 52.5 R.

Tabla 5-14: Resultados ATG/ATD para las muestras con microsílíce dispuesta de modo convencional sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-REF-I	7	12.535	3.593	4.883	5.603	65.6
	28	12.595	3.045	6.867	5.892	67.3
P-2.5FMA-I	7	10.424	2.672	6.462	5.315	54.6
	28	11.485	2.763	7.205	5.710	61.4
P-4FMA-I	7	12.301	3.096	4.963	5.115	65.8
	28	13.521	3.417	4.273	5.165	73.1
P-5FMA-I	7	11.837	2.769	6.905	5.594	65.2
	28	12.542	2.693	5.557	4.966	68.2
P-10FMA-I	7	13.206	2.416	6.607	5.119	76.6
	28	14.404	2.634	6.851	5.437	85.3

Se observa en la **Tabla 5-14** que a la edad de 7 días de curado tan solo la muestra con un 10% de microsílíce da lugar a un mayor porcentaje de DHd y H que la muestra empleada como referencia. En contra de lo esperado, la adición de microsílíce en otros porcentajes sobre este cemento anhidro no aporta mayores contenidos de gel C-S-H ni mejora la hidratación de las fases anhidras de la muestra P-REF-I. A la edad de 28 días de curado se observa una situación similar, pero en este caso además de producir mayor porcentaje de DHd y H la muestra P-10FMA-I también lo hace la muestra P-4FMA-I. Estos resultados indican que, salvo la muestra P-10FMA-I y la muestra P-4FMA-I, el resto de dosificaciones no produce previsiblemente una mejora en los aspectos durables y resistentes del material, dado que no aportan mayores cantidades de gel C-S-H que la muestra P-REF-I.

Sin embargo, si se atiende a los porcentajes de DHx y CH equivalente, sí que se encuentra como tendencia general un descenso de ambos porcentajes respecto de la muestra P-REF-I (Appa, 2003). La reducción del porcentaje de DHx, como en los casos anteriores, indica un descenso de la portlandita libre presente en la probeta y, presumiblemente, una reducción en su porosidad y una mejora de las propiedades durables y resistentes de la muestra.

Como en el caso de los otros conjuntos de muestras de pasta de cemento, también es posible establecer qué cantidad del gel C-S-H obtenido en las muestras se corresponde con gel C-S-H primario y qué parte se corresponde con gel C-S-H secundario. En la **Tabla 5-15** se recogen los resultados de C-S-H primario y secundario en porcentaje para las muestras con adiciones de microsílíce dispuesta de modo convencional sobre cemento anhidro CEM I 52.5 R.

Tabla 5-15: Resultados de los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras microsílíce depositada de modo convencional sobre CEM I 52.5R

Muestra	Edad de Curado (días)	C-S-H primario (%)	C-S-H secundario (%)
P-2.5FMA-I	7	11.891	-1.467
	28	12.205	-0.721
P-4FMA-I	7	11.443	0.858
	28	11.041	2.480
P-5FMA-I	7	12.515	-0.678
	28	10.615	1.927
P-10FMA-I	7	11.452	1.754
	28	11.622	2.782

En dicha tabla se observan cómo las dosificaciones con 2.5% y 5% de microsílíce dan lugar a valores negativos de gel C-S-H secundario; esto implica que tengamos más porcentaje de gel primario que porcentaje de gel total. Ese valor de porcentaje negativo indicaría que estas muestras no han generado gel secundario; esta situación no se debe a la ausencia de reactividad de esos porcentajes de microsílíce, sino que se debe a un cambio en la estequiometría del gel C-S-H formado que lleva a un ajuste diferente al del gel C-S-H de la muestra empleada como referencia. Este tipo de situaciones ya fue descrita por Taylor, que encontró geles C-S-H con diferente estequiometría en su matriz en función del tipo de hidratación y la adición y porcentaje de la misma empleado (Taylor, 2003).

Por otro lado, como en los casos anteriores, se observa para este tipo de cemento anhidro que las dosificaciones que dan lugar a mayores contenidos de gel C-S-H secundario y primario son las que tienen un 4% y un 10% de microsílíce como adición. Estas muestras retiran una mayor cantidad de CH libre dando por tanto lugar a probetas con menor porosidad y con mayores cantidades de gel C-S-H, lo que las hace presumiblemente más resistentes y durables.

En la *Tabla 5-16* se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras con nanosílíce dispuesta de modo convencional en sustitución de cemento anhidro tipo I 52.5 R.

Tabla 5-16: Resultados ATG/ATD para las muestras con nanosílíce dispuesta de modo convencional sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-REF-I	7	12.535	3.593	4.883	5.603	65.6
	28	12.595	3.045	6.867	5.892	67.3
P-4NMA-I	7	9.578	2.349	6.941	5.172	51.2
	28	11.268	2.248	7.324	5.244	61.1
P-8NMA-I	7	10.743	2.334	6.449	4.972	59.2
	28	12.212	2.038	7.082	4.935	68.7
P-10NMA-I	7	8.313	1.538	6.903	4.362	45.4
	28	9.328	1.343	7.396	4.369	51.8

Atendiendo a los resultados de la *Tabla 5-16*, se observa que a las edades de curado objeto de estudio ninguna de las muestras que presentan como adición nanosílíce dan lugar a mayores porcentajes de DHd que la muestra empleada como referencia, es decir la adición de nanosílíce de modo convencional sobre este tipo de cemento anhidro no mejora la hidratación de las pastas, dado que proporcionan menores contenidos de gel C-S-H. Este hecho previsiblemente conduciría a muestras con una menor resistencia mecánica y durabilidad.

Tan solo la muestra que presenta un 8% de adición a la edad de 28 días de curado da lugar a porcentajes similares a los de la pasta P-REF-I, en lo que se refiere a DHd y H.

Por el contrario, en estas muestras sí encontramos una reducción de la portlandita libre y de la portlandita equivalente, dicha reducción es mayor cuanto mayor es el porcentaje de adición de nanosílice, con lo que se discutirán los valores de gel C-S-H secundario, dado que su formación se encuentra estrechamente vinculada a la reducción de la portlandita libre y equivalente. Así en la **Tabla 5-17** se recogen los valores de C-S-H primario y secundario para todas las muestras con adiciones de nanosílice.

Tabla 5-17: Resultados de los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras microsílíce depositada de modo convencional sobre CEM I 52.5 R

Muestra	Edad de Curado	C-S-H primario (%)	C-S-H secundario (%)
P-4NMA-I	7	11.570	-1.992
	28	11.210	0.058
P-8NMA-I	7	11.123	-0.380
	28	10.549	1.663
P-10NMA-I	7	9.759	-1.446
	28	9.339	-0.011

En la **Tabla 5-17** se observa un escenario similar al encontrado en las muestras con adiciones de microsílíce; es decir, nos encontramos con valores negativos de gel C-S-H para todas las muestras a la edad de curado de 7 días, mientras que a 28 días tan solo para P-10NMA-I. Como en el caso de las muestras en las que la adición empleada sobre este cemento anhidro fue microsílíce, este hecho puede interpretarse en términos de una modificación de la estequiometría del gel C-S-H en las muestras con adiciones de nanosílice respecto de los geles C-S-H de la muestra de referencia.

Algunos otros autores relacionan este descenso en las cantidades de gel C-S-H respecto a las esperadas con otros factores como:

- Una mala dispersión de la nanosílice sobre las probetas que se acrecienta a medida que aumenta el porcentaje de la misma. Esta mala dispersión puede dar lugar a una aglomeración de nanopartículas, y dificultan enormemente la hidratación de las muestras (Ji, 2005; Chaichana, 2007; Singh, 2013).
- La gran capacidad de absorción de agua de la nanosílice, debido a su elevada superficie específica, puede originar una falta de agua para la hidratación de las fases anhidras conduciendo esto a menores cantidades de gel C-S-H de las esperadas. (Quercia, 2012).
- La cantidad de nanosílice presente en la mezcla es superior a la requerida para combinarse con la cantidad de portlandita liberada durante el proceso de hidratación. (Nazari, 2011).

A pesar de ello, todo parece indicar que es más plausible la opción del cambio estequiométrico en el seno del gel C-S-H a medida que se hidrata, debido a que las muestras con adiciones de nanosílice producen una reducción del contenido de CH de las probetas.

Por último, sería interesante establecer qué tipo de adición bajo este método da lugar a las muestras con las propiedades más interesantes y prometedoras. Para ello compararemos los pares de muestras:

- *P-4FMA-I* y *P-4NMA-I*

- *P-10FMA-I* y *P-10NMA-I*

En la *Tabla 5-18* se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras *P-4FMA-I*, *P-4NMA-I*, *P-10FMA-I* y *P-10NMA-I* a la edad de curado de 7 y 28 días.

Tabla 5-18: Resultados de ATG/ATD para las muestras *P-4FMA-I*, *P-4NMA-I*, *P-10FMA-I* y *P-10NMA-I*

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-4FMA-I	7	12.301	3.096	4.963	5.115	65.8
	28	13.521	3.417	4.273	5.165	73.1
P-4NMA-I	7	9.578	2.349	6.941	5.172	51.2
	28	11.268	2.248	7.324	5.244	61.1
P-10FMA-I	7	13.206	2.416	6.607	5.119	76.6
	28	14.404	2.634	6.851	5.437	85.3
P-10NMA-I	7	8.313	1.538	6.903	4.362	45.4
	28	9.328	1.343	7.396	4.369	51.8

Según los resultados mostrados en la *Tabla 5-18*, las muestras con potencialmente mejores prestaciones tanto a 7 como a 28 días de edad de curado son las que presentan como adición microsílíce, puesto que dan lugar a mayores porcentajes de DHd y H. Este hecho nos indica que las cantidades de gel C-S-H de las muestras con microsílíce son sensiblemente mayores que las de las muestras que presentan nanosílíce como adición sustituyendo al cemento anhidro tipo I 52.5 R. Por ello las dosificaciones de las pastas *P-4FMA-I* y *P-10FMA-I* son las seleccionadas para la preparación de morteros.

Por último, es interesante comparar los métodos mediante los cuales se han dispuesto las adiciones. Este análisis comparativo se realizará para las muestras preparadas con cemento anhidro ultraval, ya que se eligió éste cemento anhidro para testar frente al método convencional de disposición de adiciones, el nuevo método que utiliza la electrodeposición.

5.1.1.3 Análisis comparativo de los métodos de disposición de las adiciones sobre cemento anhidro ultraval

En esta sección finalmente se discute qué método de disposición de las adiciones da lugar a mejores resultados. Con objeto de facilitar su comparación, se agrupan en los siguientes pares de muestras:

- *P-4F-U* y *P-4FMA-U*
- *P-10F-U* y *P-10FMA-U*
- *P-4N-U* y *P-4NMA-U*

En la *Tabla 5-19* se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras *P-4F-U* y *P-4FMA-U*.

Tabla 5-19: Resultados de ATG/ATD para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-4F-U	7	13.281	4.490	4.830	6.466	73.1
	28	14.591	4.531	2.978	5.749	80.0
P-4FMA-U	7	11.708	4.637	5.597	6.927	64.1
	28	12.786	4.922	5.701	7.254	71.4

Se observa que la disposición electrostática del 4% de microsílíce sobre el cemento anhidro ultraval da lugar a mayores porcentajes de DHd y H a las dos edades de curado estudiadas. Para 7 días los incrementos en los porcentajes de DHd y H son del 1.6% y del 9%, respectivamente. Estos resultados indican con claridad que el método de electrodeposición de la microsílíce da lugar a mayores cantidades de gel C-S-H que el método convencional.

Para la edad de curado de 28 días se encuentra una situación análoga; es decir, el método de disposición electrostática de la microsílíce origina mayores porcentajes de DHd y H que el convencional. En este caso, dichas mejoras se cifran en un 1.8% para la deshidratación, y en un 8.6% para el porcentaje de H.

Por otro lado, se obtienen menores porcentajes de DHx y CH total equivalente para la muestra P-4F-U, a las edades de curado estudiadas. Este hecho indica que en esta muestra hay un menor contenido de CH y, por lo tanto, que la porosidad de esta probeta es presumiblemente inferior.

Con objeto de evaluar qué método de disposición de la microsílíce da en mayor extensión la reacción puzolánica entre la CH y la adición, se comparan los porcentajes de C-S-H secundario en ambas muestras. En la **Tabla 5-20** se recogen los porcentajes de C-S-H primario y secundario de las muestras P-4F-U y P-4FMA-U.

Tabla 5-20: Resultados de los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestra	Edad de Curado (días)	C-S-H primario (%)	C-S-H secundario (%)
P-4F-U	7	10.048	3.233
	28	9.529	5.062
P-4FMA-U	7	10.764	0.944
	28	12.024	0.762

Puede observarse que la muestra P-4F-U, además de generar mayor porcentaje de gel C-S-H total, da lugar a un 2.3% y un 4.3% más de gel C-S-H secundario a 7 y 28 días, respectivamente, que la muestra P-4FMA-U. A tenor de estos resultados se puede establecer que el método de disposición electrostático aumenta considerablemente la reactividad puzolánica, dado que produce mayores contenidos de gel C-S-H de carácter secundario que la muestra P-4FMA-U, donde la sustitución se realizó de manera convencional. En definitiva, el método de adición electrostático para un 4% de microsílíce es sensiblemente más eficaz que el método de adición convencional.

En la **Tabla 5-21** se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U. En ella puede observarse que para un 10% de sustitución de microsílíce vuelve a ponerse de manifiesto que el método electrostático de disposición de dicha adición es

sensiblemente más eficaz, dado que origina mayores porcentajes de DHd y H que la muestra P-10FMA-U a las edades de curado estudiadas.

Tabla 5-21: Resultados de ATG/ATD para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-10F-U	7	14.270	3.792	4.851	5.776	83.9
	28	15.303	3.417	5.217	5.551	90.4
P-10FMA-U	7	12.340	4.124	5.378	6.324	71.1
	28	13.390	4.392	5.066	6.464	78.4

Así, a la edad de 7 días de curado las mejoras de los porcentajes de DHd y grado de hidratación alcanzan el 1.9 % y el 12.8%, respectivamente. A 28 días el escenario es muy similar pero en este caso dichas mejoras alcanzan el 1.9% para el DHd, y el 12% para el H.

Por tanto, los resultados recogidos en las *Tablas 5-20 y 5-21* indican que a medida que aumenta el porcentaje de microsílíce mejora la hidratación y la formación de gel C-S-H, por lo que podemos establecer que el método de disposición electrostática se hace más eficaz.

En cuanto a los porcentajes de DHx y CH total equivalente, también en este caso, con 10 % de microsílíce, se observa un descenso para la muestra P-10F-U respecto de la muestra con adición convencional.

En la *Tabla 5-22* se recogen los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U.

Tabla 5-22: Resultados de los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestra	Edad de Curado (días)	C-S-H primario (%)	C-S-H secundario (%)
P-10F-U	7	8.976	5.294
	28	9.201	6.102
P-10FMA-U	7	9.827	2.513
	28	10.715	2.675

Se observa una situación muy similar a la encontrada para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U. De nuevo para este porcentaje de adición de microsílíce se observa cómo tanto a 7 como a 28 días de edad de curado el método de disposición electrostático da lugar no solo mayores cantidades de gel C-S-H total sino que también da lugar a mayores porcentajes de gel C-S-H secundario que la muestra P-10FMA-U. Este hecho indica que el método de deposición electrostático mejora la eficacia de las reacciones puzolánicas, lo que lleva a su vez a una potencial mejora de las propiedades del material debido a que se retira una mayor cantidad de portlandita.

Lo discutido en los anteriores párrafos se recoge a modo de resumen en las *Fig. 5-9 y Fig. 5-10* donde se muestran los porcentajes de gel C-S-H total y secundario para muestras P-4F-U, P-4FMA-U, P-10F-U y P-10FMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado.

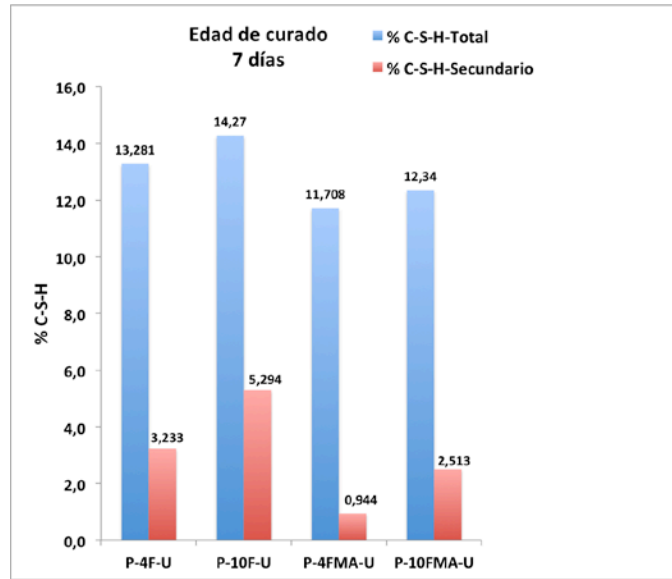


Fig. 5-9: Contenido (%) en gel C-S-H total y secundario para las adiciones de microsílice por ambos métodos de deposición, a la edad de 7 días de curado

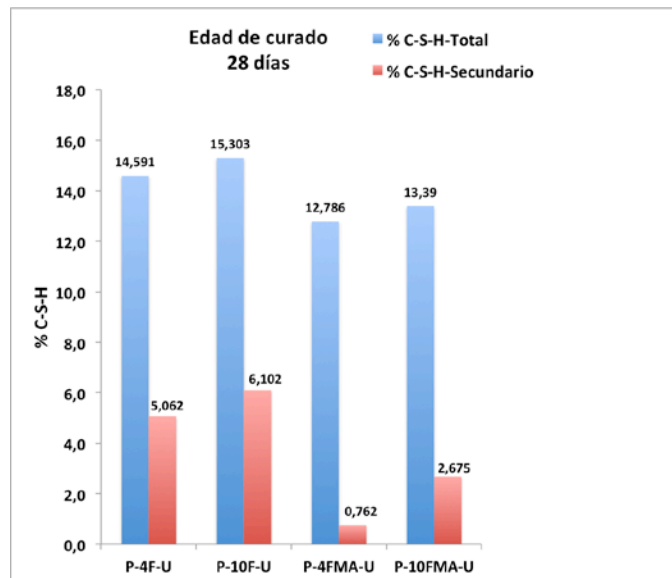


Fig. 5-10: Contenido (%) en gel C-S-H total y secundario para las adiciones de microsílice por ambos métodos de deposición, a la edad de 28 días de curado

Por último, se discute qué método de disposición es más eficaz y da lugar a las muestras con mejores prestaciones cuando se emplea como adición nanosílice.

En la **Tabla 5-23** se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U.

Tabla 5-23: Resultados de ATG/ATD para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
P-4N-U	7	13.874	3.519	5.740	5.867	77.0
	28	14.655	3.642	6.109	6.141	82.6
P-4NMA-U	7	12.879	4.214	5.459	6.447	71.0
	28	14.040	3.934	4.269	5.680	77.0

Puede apreciarse que las probetas preparadas con un 4% de nanosílice mediante el método de electrodeposición dan lugar a mayores porcentajes de DHd y H, a las dos edades de curado objeto de estudio. Para la edad de curado de 7 días, el aumento de los porcentajes de DHd y H se sitúa en un 1.0% y un 6%, respectivamente; a 28 días dichos aumentos se cifran en un 0.6% y un 5.6%, respectivamente. Además, de forma similar a lo encontrado para las fases con adiciones de microsílice, en este caso también se produce una reducción de los porcentajes de CH libre y CH total equivalente para la muestra con nanosílice electrodepositada respecto de la preparada por el método convencional, para las dos edades estudiadas.

Con objeto de evaluar cuál de los dos métodos de disposición de la adición de nanosílice es más eficaz en la mejora de las reacciones puzolánicas, se recogen en la **Tabla 5-24** los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U.

Tabla 5-24: Resultados de los porcentajes de C-S-H primario y secundario para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U, a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestra	Edad de Curado (días)	C-S-H primario (%)	C-S-H secundario (%)
P-4N-U	7	9.117	4.757
	28	10.179	4.476
P-4NMA-U	7	10.018	2.861
	28	9.415	4.625

Puede observarse que a los 28 días ambas muestras presentan un porcentaje similar de gel C-S-H de carácter secundario y, en este sentido, no parece muy decisivo el método de disposición de la nanosílice para el desarrollo a largo plazo de las reacciones puzolánicas. Sin embargo, sí parece más favorable el método de disposición electrostática de la nanosílice a edades tempranas, teniendo en cuenta que la muestra P-4N-U presenta un 1.9% más de gel C-S-H secundario que la muestra P-4NMA-U, a la edad de 7 días. Todo ello indica que el método de disposición electrostática para la adición de nanosílice tan solo acelera las reacciones puzolánicas a edades de curado bajas.

En la **Fig. 5-11** y **Fig. 5-12** se recogen los porcentajes de C-S-H total y C-S-H secundario para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado, respectivamente.

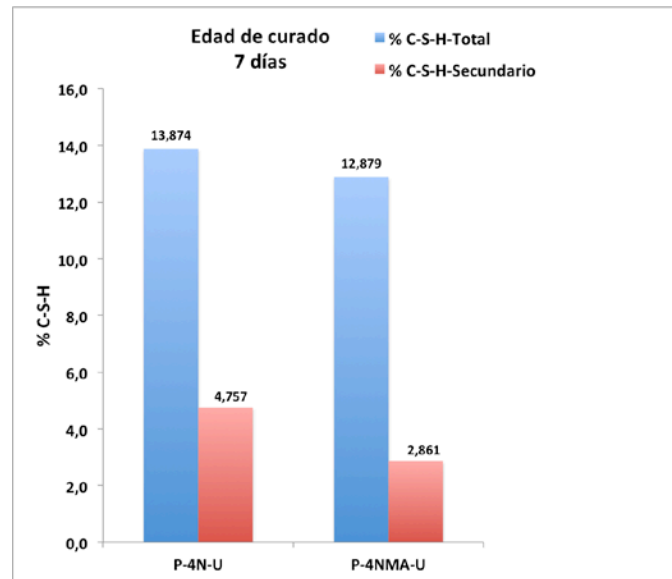


Fig. 5-11: Contenido (%) en gel C-S-H total y secundario para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U a la edad de 7 días de curado

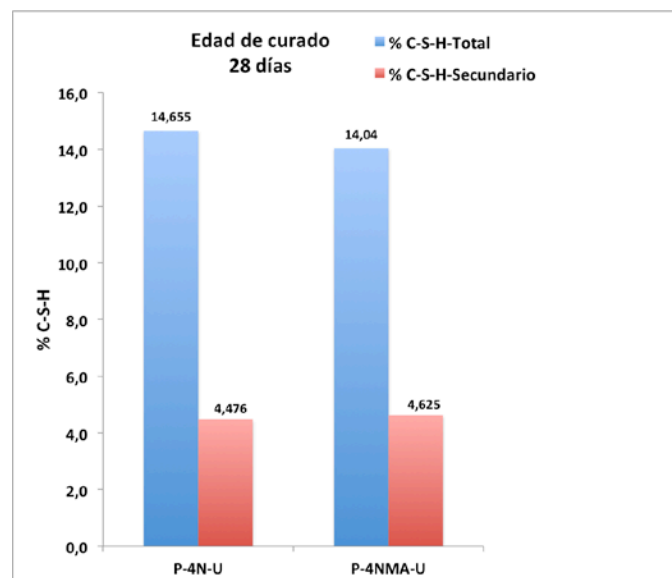


Fig. 5-12: Contenido (%) en gel C-S-H total y secundario para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U a la edad de 28 días de curado

5.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si (^{29}Si -MAS-RMN)

Mediante el empleo de ^{29}Si -MAS-RMN se obtienen parámetros importantes acerca de los tres conjuntos de muestras de pasta de cemento objeto de estudio en esta tesis doctoral, tales como la longitud media de las cadenas de gel C-S-H (MCL), la polimerización lineal de las mismas (P), o la relación entre el Ca y el Si en las cadenas de los geles C-S-H formados. Dichos

parámetros nos dan información relevante sobre la composición y estructura de los geles C-S-H y sobre la cantidad de fases anhidras presentes en las muestras.

Como en el caso anterior, la discusión de los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN se dividirá en tres bloques, en los que se analizará comparativamente la influencia de los distintos parámetros implicados.

5.1.2.1 Análisis comparativo entre los tipos de cemento empleado

En este epígrafe se discutirán los resultados obtenidos en las muestras preparadas sobre los dos tipos de cemento con disposición convencional de las adiciones, ya que sobre el CEM I 52.5 R no se usó el método de electrodeposición. Para hacer la discusión más sencilla, esta se realizará por pares de muestras, siguiendo este orden:

- *P-REF-I* y *P-REF-U*
- *P-4FMA-I* y *P-4FMA-U*
- *P-10FMA-I* y *P-10FMA-U*
- *P-4NMA-I* y *P-4NMA-U*

En primer lugar, se analizarán los resultados obtenidos en las muestras empleadas como referencia. En la *Tabla 5-25* se recogen los correspondientes a las muestras *P-REF-I* y *P-REF-U* a la edad de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-25: Valores de porcentaje de integral de las señales del espectro, MCL, relación Ca/Si y P para las muestras P-REF-I y P-REF-U

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-REF-I	7	54.6	23.8	21.5	--	---	3.81	T=1.06; J=1.89	45.4
	28	33.8	30.8	35.4	--	---	4.30	T=1.03; J=1.85	66.2
P-REF-U	7	40.0	31.3	28.7	--	---	3.83	T=1.05; J=1.89	60.0
	28	27.1	37.3	35.6	---	---	3.91	T=1.05; J=1.88	72.9

*T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

Puede observarse que a la edad de 7 días de curado ambas muestras presentan una longitud de cadena media muy similar y próxima a 3.8, lo que indica que a esta edad los geles C-S-H formados están constituidos por cadenas cortas de silicatos. En cuanto al reparto de áreas se observa en ambos casos que la principal contribución al porcentaje total de área viene dada por la señal Q⁰, la cual hace referencia a las fases anhidras del cemento, alita y belita (Poulsen, 2009). Sin embargo, se encuentran diferencias sustanciales entre ambas muestras en los porcentajes de señal Q⁰. Así, se observa cómo la muestra P-REF-U presenta un 14.6% menos de señal Q⁰ que la muestra P-REF-I, lo que sugiere una mayor polimerización en la muestra P-REF-U, dado que este parámetro indica la cantidad de fases hidratadas presentes en la muestra (Dolado, 2007).

El valor de P para la muestra P-REF-U concuerda con el valor de H procedente de los análisis de ATG/ATD, siendo prácticamente coincidente (H = 59.9%). Sin embargo, hay una clara discordancia entre los valores de P y H en la muestra P-REF-I, para la que la diferencia entre ambos valores es de un 20.2% a favor de H. La diferencia entre ambos porcentajes podría explicarse por una sobreestimación del valor de H en este caso, dado que en el porcentaje de DHd en ocasiones intervienen otras fases como AFm, AFt, yeso o aluminatos cálcicos hidratados de estructura cúbica, que también se deshidratan en el mismo rango de temperaturas

(Rivera-Lozano, 2004). Esta situación no se registra en RMN dado que dichas fases al no presentar Si en su estructura, no dan ningún tipo de señal.

A la edad de 28 días de curado se encuentran en ambas muestras valores de P próximos a los obtenidos en los análisis de ATG/ATD; además, también los resultados obtenidos por esta técnica indican un menor porcentaje de fases anhidras para la muestra P-REF-U. Se observa una mayor longitud de cadena media para la muestra P-REF-I, a pesar de estar esta muestra menos polimerizada, lo que puede explicarse teniendo en cuenta el porcentaje de áreas que representan cada una de las señales de los espectros de las muestras P-REF-I y P-REF-U. Así, ambas muestras presentan un valor muy similar en los porcentajes de señal Q^2 , pero hay un 6.5% más de señal Q^1 en la muestra P-REF-U que en la muestra P-REF-I. Esta situación hace que la muestra P-REF-U presente un valor de MCL más bajo que la muestra P-REF-I, este tipo de situaciones donde la polimerización más baja conduce a mayores valores de MCL ya fue descrita por Dolado y col. (Dolado, 2007).

A pesar de que la muestra P-REF-U presente geles C-S-H con una cadena media de silicatos más corta, ésta representa a un mayor porcentaje de muestra hidratada dado que la suma de Q^1 y Q^2 (que marca la cantidad de gel C-S-H), en la muestra P-REF-U es más alta que en la muestra P-REF-I.

En lo referente a la relación Ca/Si, tal y como apuntan algunos autores su valor desciende a medida que aumenta el valor de MCL (Cong, 1996; Chen, 2004). En este caso, ambas muestras presentan un valor de MCL muy similar. Atendiendo a esos precedentes bibliográficos, el valor de la relación Ca/Si de los geles de las muestras estudiadas estaría más próximo al de la estructura jenita, dado que las muestras presentan un valor de MCL en torno a cuatro eslabones.

En la **Fig. 5-13** se recogen las variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 y Q^2 para las muestras P-REF-I y P-REF-U a las edades de curado objeto de estudio. Puede observarse que el porcentaje de área correspondiente a Q^0 es claramente superior para la muestra P-REF-I que para la muestra P-REF-U. Esta situación indica que el porcentaje de fases anhidras presentes es mayor y, por lo tanto, esta muestra se hidrata en menor medida que la muestra P-REF-U. Sin embargo, eso no se traduce en un aumento del valor de MCL para la muestra P-REF-U, (de hecho este valor es inferior para esta muestra a la edad de curado de 28 días), debido a que la hidratación de las fases anhidras conduce a unidades Q^1 , que representan unidades de silicato terminales en las cadenas de gel; es decir, la hidratación tiene lugar implicando la formación de dímeros.

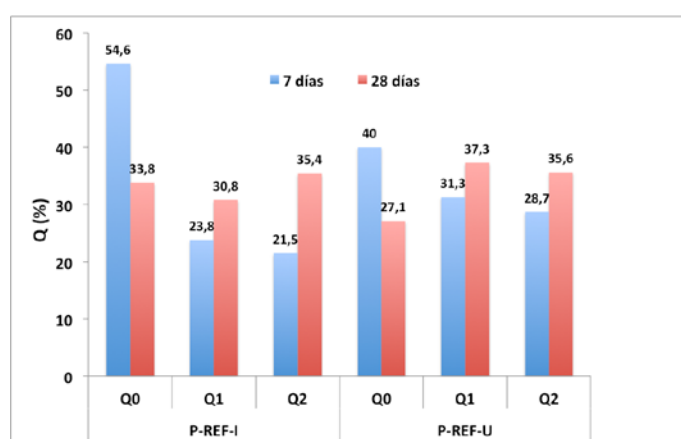


Fig. 5-13: Variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 y Q^2 para las muestras P-REF-I y P-REF-U a las edades de curado objeto de estudio

En la **Tabla 5-26** se muestran los resultados obtenidos para las muestras **P-4FMA-I** y **P-4FMA-U** a la edad de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-26: Valores de porcentaje de integral de las señales del espectro, MCL, relación Ca/Si y P para las muestras P-4FMA-I y P-4FMA-U

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-4FMA-I	7	44.1	33.7	22.2	--	3.32	T=1.09; J=1.95	55.9
	28	43.7	32.3	23.9	--	3.48	T=1.08; J=1.93	56.3
P-4FMA-U	7	36.5	31.3	28.3	3.5	3.81	T=1.05; J=1.89	63.5
	28	32.5	33.7	30.9	2.9	3.83	T=1.05; J=1.89	67.5

(*)T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

Se observan en la **Tabla 5-26** notables diferencias entre las muestras P-4FMA-I y P-4FMA-U. Para 7 días de curado, se obtiene un 7.6 % menos de unidades Q⁰ para la muestra P-4FMA-U. Dado que esta señal hace referencia a la cantidad de fases anhidras presentes en la probeta, un menor porcentaje indica que dicha muestra se encuentra mejor hidratada; sin embargo, esta situación no concuerda con la encontrada en los análisis de ATG/ATD para dichas muestras, que arrojaron valores de H y de porcentaje de DHd mayores para P-4FMA-I que para P-4FMA-U. Esta diferencia puede explicarse teniendo en cuenta la presencia o no de la señal Q⁴. Así, mientras que para la muestra P-4FMA-I toda la microsílíce ha reaccionado, para la muestra P-4FMA-U no sucede lo mismo. La aparición de esta señal conduce a un menor valor de Q⁰, haciendo pensar que la muestra se encuentra más hidratada de lo que realmente está. Dicha situación también influye en el valor de P, encontrándose esas diferencias entre los valores de las dos muestras. Además, a esta edad de curado se observa un mayor valor de MCL para la muestra P-4FMA-U, debido principalmente a que en esta muestra la hidratación de las fases anhidras conduce a un mayor porcentaje de unidades de silicato centrales en la cadena. En la muestra P-4FMA-I el valor de MCL indica que la mayoría de las cadenas de gel C-S-H se encuentra formada por 3 eslabones; en la muestra P-4FMA-U sin embargo, dicho valor se aproxima más a 4, por lo que podemos establecer que la adición de microsílíce sobre el cemento anhidro ultraval conduce a cadenas de gel C-S-H de mayor longitud media.

A la edad de 28 días de curado se encuentra un escenario similar, pero en este caso se observa un mayor crecimiento de cadena para la muestra P-4FMA-I aunque sigue siendo su valor medio inferior a de la muestra P-4FMA-U, lo cual se explica por el cambio en la proporción entre las unidades Q² y Q¹ en la muestra P-4FMA-I. Dicho cambio no se produce en la muestra P-4FMA-U donde las proporciones entre las señales de unidades de cadena terminal y central se mantienen.

En lo referente a la relación Ca/Si, la muestra P-4FMA-U presenta un valor inferior, debido a que su valor de MCL es superior al de la muestra P-4FMA-I. En ambos casos los valores de MCL, poco elevados, indican que la estructura del gel se compone principalmente de dímeros.

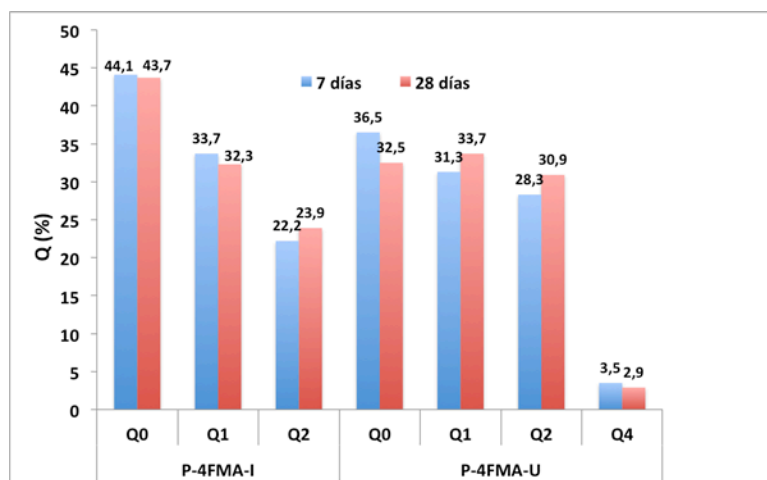


Fig. 5-14: Variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 y Q^4 para las muestras P-4FMA-I y P-4FMA-U a las edades de curado.

En la **Fig. 5-14** se recogen las variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 y Q^4 para las muestras P-4FMA-I y P-4FMA-U a las edades de curado objeto de estudio. En dicha figura pueden observarse las diferencias de porcentaje Q^0 , debidas principalmente a la aparición en la muestra P-4FMA-U de la señal Q^4 a ambas edades de curado. También se observa el mayor porcentaje Q^2 presente en la misma muestra, lo que da lugar a una longitud de las cadenas superior que en la muestra P-4FMA-I, aunque no tanto como cabría esperar dado que en esta muestra parte de las fases anhidras se hidratan dando lugar a unidades de silicato terminal, lo que motiva la aparición de dímeros en detrimento de cadenas más largas.

En la **Tabla 5-27** se muestran los resultados obtenidos para las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-27: Valores de porcentaje de integral de las señales del espectro, MCL, relación Ca/Si y P para las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-10FMA-I	7	47.1	26.0	13.3	2.9	10.6	3.02	T=1.12;J=2.00	52.9
	28	35.3	24.0	31.7	--	9.0	4.64	T=1.02;J=1.82	64.7
P-10FMA-U	7	31.3	31.8	26.5	--	10.4	3.67	T=1.06;J=1.91	68.7
	28	25.3	34.3	31.9	--	8.5	3.86	T=1.05; J=1.89	74.7

(*) T: Tobermorita (Ec. 5-4); J: Jenita (Ec. 5-3)

Se observa a 7 días que la muestra P-10FMA-U presenta mayor valor de MCL que la muestra P-10FMA-I; para la muestra donde la adición de microsíllice se realizó sobre el cemento ultraval el valor de MCL está en torno a 3.7 y, sin embargo este valor desciende casi un punto para la muestra P-10FMA-I. Este hecho indica que en la muestra P-10FMA-I a 7 días de curado las fases anhidras que se han hidratado dan lugar a dímeros preferentemente, mientras que en la muestra P-10FMA-U se originan dímeros y unidades intermedias de cadena de forma más equilibrada, lo que provoca mayor crecimiento de cadenas de silicato en este caso. A 28 días tiene lugar un cambio de escenario: así, se observa que la muestra P-10FMA-I presenta un valor de MCL superior en 0.8 puntos al de la muestra P-10FMA-U, lo que puede relacionarse principalmente con el incremento de unidades Q^2 en esta última. Ambas muestras presentan valores de MCL muy cercanos a 4 puntos (P-10FMA-U) o superiores a ellos (P-10FMA-I), lo

que sugiere que en ellas las cadenas de gel C-S-H presentan una media próxima a 4 eslabones o superior; o lo que es lo mismo, que dichos geles presentan una estructura con un número de pentámeros elevado, esta situación a su vez provoca un descenso de la relación Ca/Si.

En la **Fig. 5-15** se recogen las variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 para las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U a las edades de curado objeto de estudio. Se puede observar que en la muestra P-10FMA-I se produce un aumento de unidades intermedias de cadena de 7 a 28 días del 18.4% lo que conduce a cadenas de gel C-S-H notablemente más largas. Dicho aumento se debe a que las fases anhidras a 28 días se hidratan principalmente como unidades Q^2 , mientras que en la muestra P-10FMA-U la hidratación de las fases anhidras a 28 días de curado se reparte entre unidades Q^1 y Q^2 , lo que conlleva a una menor elongación media de las cadenas de su gel C-S-H.

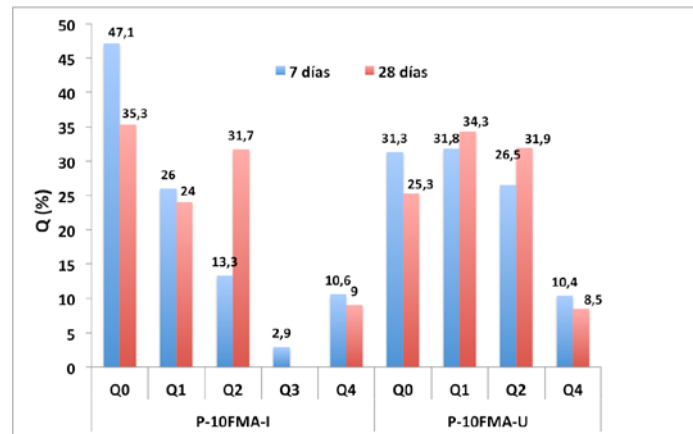


Fig. 5-15: Variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 para las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U a las edades de curado

Por último, se analizarán los resultados obtenidos en las muestras con un 4% de adición de nanosílice. En la **Tabla 5-28** se muestran los resultados obtenidos para las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-27: Valores de porcentaje de integral de las señales del espectro, MCL, relación Ca/Si y P para las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U

Muestras	Edad (días)	Q^0 (%)	Q^1 (%)	Q^2 (%)	Q^4 (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-4NMA-I	7	45.8	30.3	15.7	8.2	3.04	T=1.12; J=1.99	54.2
	28	46.8	30.7	22.5	---	3.46	T=1.08; J=1.93	53.2
P-4NMA-U	7	35.9	36.0	28.1	--	3.56	T=1.07; J=1.92	64.1
	28	28.0	38.6	33.3	---	3.72	T=1.06; J=1.90	71.9

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

Puede observarse que, tanto a 7 como a 28 días, la muestra P-4NMA-U presenta mayores valores de MCL y P que la muestra P-4NMA-I. Además, en este caso se produce un descenso drástico del porcentaje de Q^0 para la muestra P-4NMA-U, lo que indica como en casos anteriores que hay un menor porcentaje de fases anhidras y, por lo tanto, un mayor contenido de gel en esta muestra que en la P-4NMA-I. Además se observan en ella mayores porcentajes de

Q^2 lo que indica que no solo hay mayores contenidos de gel, sino que las cadenas de dicho gel son más largas. En este caso, de acuerdo con los valores de MCL y la relación Ca/Si de ambas muestras a 7 y 28 días, se encuentran notables diferencias; así, se puede establecer que en la muestra P-4NMA-U la estructura del gel C-S-H se compone de un mayor número de pentámeros que la estructura del gel de la muestra P-4NMA-I, dadas las diferencias entre los valores de MCL y la relación Ca/Si de ambas muestras. Esta situación indica que la disposición de nanosílice de modo convencional ha sido efectiva, alargando las cadenas de silicato del gel C-S-H sobre el cemento anhidro ultraval.

En la **Fig. 5-16** se recogen las variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 y Q^4 para las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U a las edades de curado objeto de estudio. En esta figura se observa que en ningún momento aparece señal Q^4 para la muestra P-4NMA-U, lo que indica que la incorporación de la nanosílice en el seno del material se produce en mayor medida en ella que en la muestra P-4NMA-I. Así, a la edad de 7 días de curado la señal correspondiente a la nanosílice que queda sin reaccionar es de un 8.2% para la muestra P-4NMA-I, mientras que a los 28 días desaparece dicha señal, indicando que toda la nanosílice se incorpora al gel en dicha muestra.

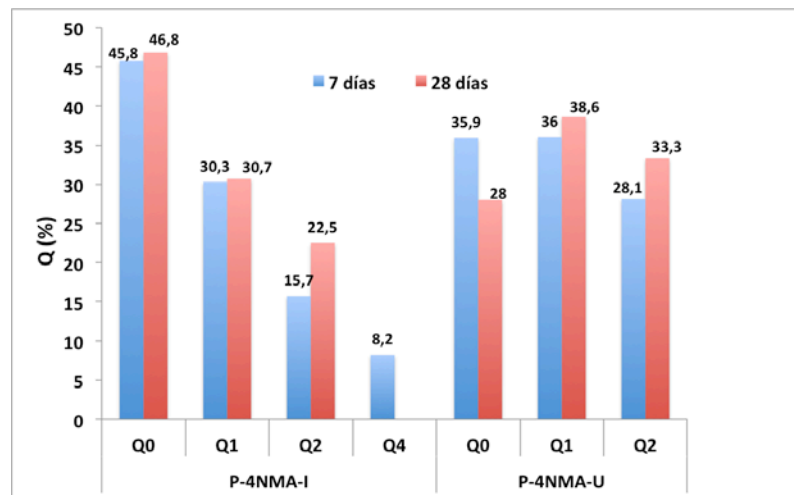


Fig. 5-16: Variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 para las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U a las edades de curado

5.1.2.2 Análisis comparativo entre los tipos de adición y porcentajes de óxido de silicio empleados para cada tipo de cemento anhidro

En este bloque se discuten y comparan los resultados de cada tipo de adición de óxido de silicio empleada para cada uno de los dos cementos anhidros utilizados para preparar las probetas de pasta de cemento. En primer lugar se abordan los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN de las muestras preparadas sobre el cemento anhidro ultraval y en segundo lugar las preparadas sobre el CEM I 52.5 R.

5.1.2.2.1 Muestras preparadas sobre cemento anhidro ultraval

Sobre este tipo de cemento se prepararon las muestras empleando dos métodos diferentes de disposición de las adiciones: electrodeposición y el método convencional.

A) Muestras electrodepositadas sobre cemento ultraval

Dentro de este conjunto de muestras de pasta de cemento, se discutirán en primer lugar los resultados de las muestras que tienen como adición microsílice. Y en segundo lugar, los de las que presentan nanosílice y la muestra P-8F2N-U, que presenta como adición la mezcla de micro

y nanosílice. En la **Tabla 5-28** se recogen los resultados obtenidos para las muestras con adiciones de microsíllice electrodepositada sobre cemento ultraval.

Tabla 5-28: Valores de porcentaje de integral de las señales del espectro, MCL, relación Ca/Si y P para las muestras de microsíllice electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-REF-U	7	40.0	31.3	28.7	--	---	3.83	T=1.05; J=1.89	60.0
	28	27.1	37.3	35.6	---	---	3.91	T=1.05; J=1.88	72.9
P-2.5F-U	7	37.3	35.4	27.3	--	--	3.54	T=1.05; J=1.88	62.7
	28	25.3	33.0	41.7	---	---	4.52	T=1.02; J=1.83	74.7
P-4F-U	7	25.7	34.4	33.9	0.7	5.3	3.97	T=1.05; J=1.88	74.3
	28	14.1	40.9	44.6	0.4	---	4.18	T=1.04; J=1.86	85.9
P-5F-U	7	35.6	32.8	20.9	--	10.6	3.27	T=1.10; J=1.96	64.4
	28	32.1	38.4	29.5	--	--	3.54	T=1.08; J=1.92	67.9
P-10F-U	7	32.3	27.2	29.4	--	11.1	4.16	T=1.04; J=1.86	67.7
	28	23.5	30.1	39.9	--	6.5	4.65	T=1.02; J=1.82	76.5

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

En la **Tabla 5-28** se observa que a la edad de curado de 7 días todas las muestras con adiciones de microsíllice se encuentran más polimerizadas que la muestra empleada como referencia y que en ellas se produce un descenso del porcentaje de Q⁰ a medida que la cantidad de adición aumenta. Tanto el aumento de P como el descenso de Q⁰ indican que todas estas muestras se encuentran más hidratadas que la muestra empleada como referencia, situación concordante con los resultados obtenidos en ATG/ATD. En cuanto al valor de MCL, no se obtiene una tendencia clara en su variación. Por un lado, a 7 días, para las muestras P-4F-U y P-10F-U se encuentran cadenas de silicatos con un mayor número de eslabones que la muestra empleada como referencia (es decir, no solo tenemos mayor cantidad de gel C-S-H sino que las cadenas de este crecen de tamaño en mayor medida) (Porteneuve, 2001), por lo que estas probetas son potencialmente prometedoras en lo que se refiere a la mejora de sus propiedades respecto de la muestra empleada como referencia. Sin embargo, para las muestras P-2.5F-U y P-5F-U las mejoras mencionadas en cuanto al valor de MCL no se producen, encontrándose en estos casos cadenas de silicatos más cortas que en la muestra empleada como referencia. Por otro lado, a la edad de 28 días de curado todas las muestras, a excepción de P-5F-U, presentan un valor mayor de MCL y P que la muestra P-REF-U. Aunque la mayor mejora se encuentra en la muestra con el mayor porcentaje de microsíllice, es decir la muestra P-10F-U, no es posible establecer una relación clara entre el aumento de MCL y el aumento del porcentaje de microsíllice. Lo que se observa es que a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de cemento anhidro por microsíllice también lo hace la dificultad para incorporar la adición a las cadenas de gel C-S-H a edades tempranas de curado, dado que se produce un aumento de porcentaje de microsíllice sin reaccionar, es decir de señal Q⁴. Teniendo en cuenta globalmente los resultados obtenidos mediante esta técnica y ATG/ATD, parece claro que las muestras que dan los mejores resultados son las muestras P-10F-U y P-4F-U.

En cuanto a las relaciones Ca/Si, dados los valores de MCL obtenidos, se puede concluir que la mayoría de las muestras presentan una estructura de gel C-S-H más próxima a la jenita dado que dicha estructura se compone principalmente de dímeros y que los valores de MCL en el mejor de los casos no llegan a 5 unidades.

En la **Fig. 5-17** se recogen las variaciones en los porcentajes de Q⁰, Q¹ y Q² para las muestras con adiciones electrodepositadas de microsíllice sobre cemento anhidro ultraval a las edades de

curado objeto de estudio. En dicha figura se observa que de 7 a 28 días se produce un aumento de las unidades Q^2 , lo que da lugar a cadenas de silicatos de mayor longitud en los geles (Al-Dulaijan, 1995). Además, se observa con el paso del tiempo un descenso de las unidades Q^0 , lo que indica que no solo crecen las cadenas del gel C-S-H sino que aumenta la cantidad de gel. En cuanto a las unidades Q^1 , se produce, salvo en la muestra P-2.5F-U, un aumento en todos los casos, lo que indica que también aumenta el número de dímeros en las probetas con el tiempo.

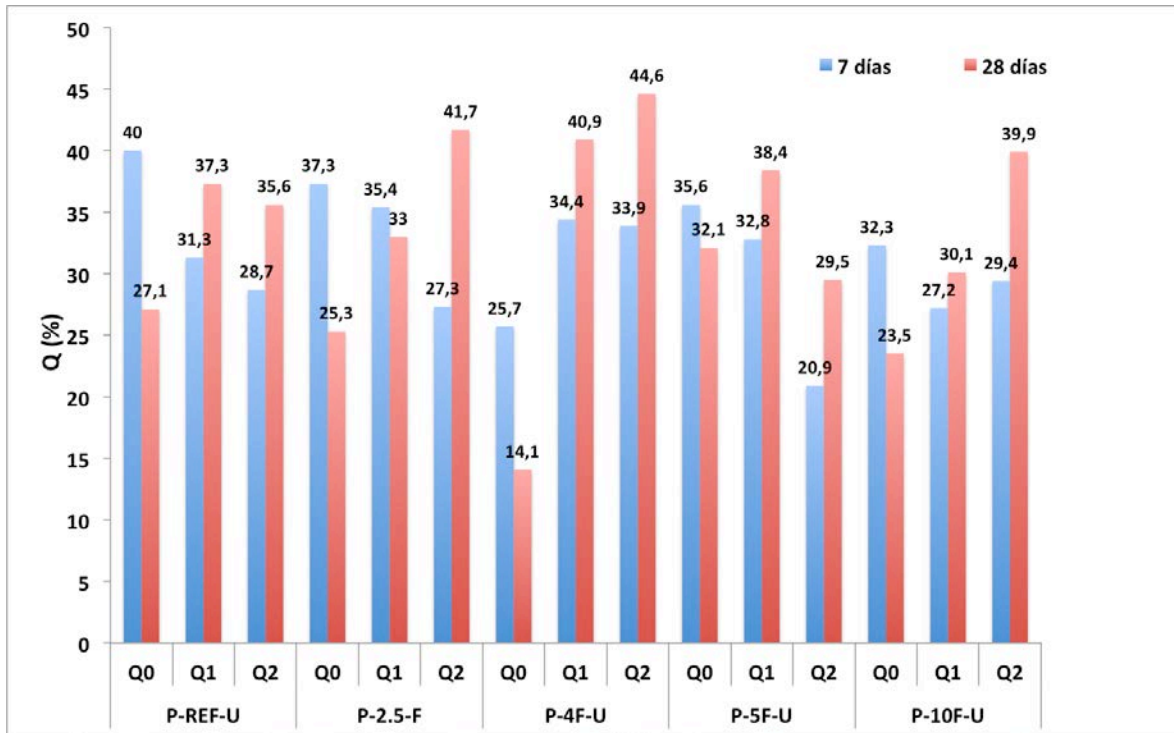


Fig. 5-17: Variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 y Q^2 para las muestras con adiciones de microsílíce electrodepositadas sobre cemento ultraval

Por último, en la *Fig. 5-18 (a) y (b)* se recogen los perfiles de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras con adiciones de microsílíce electrodepositadas a 7 y 28 días de curado, respectivamente. En dicha figura se aprecia la evolución de las distintas señales del espectro, observándose el gran aumento en la señal Q^2 en la muestra P-10F-U con el aumento de la edad de curado.

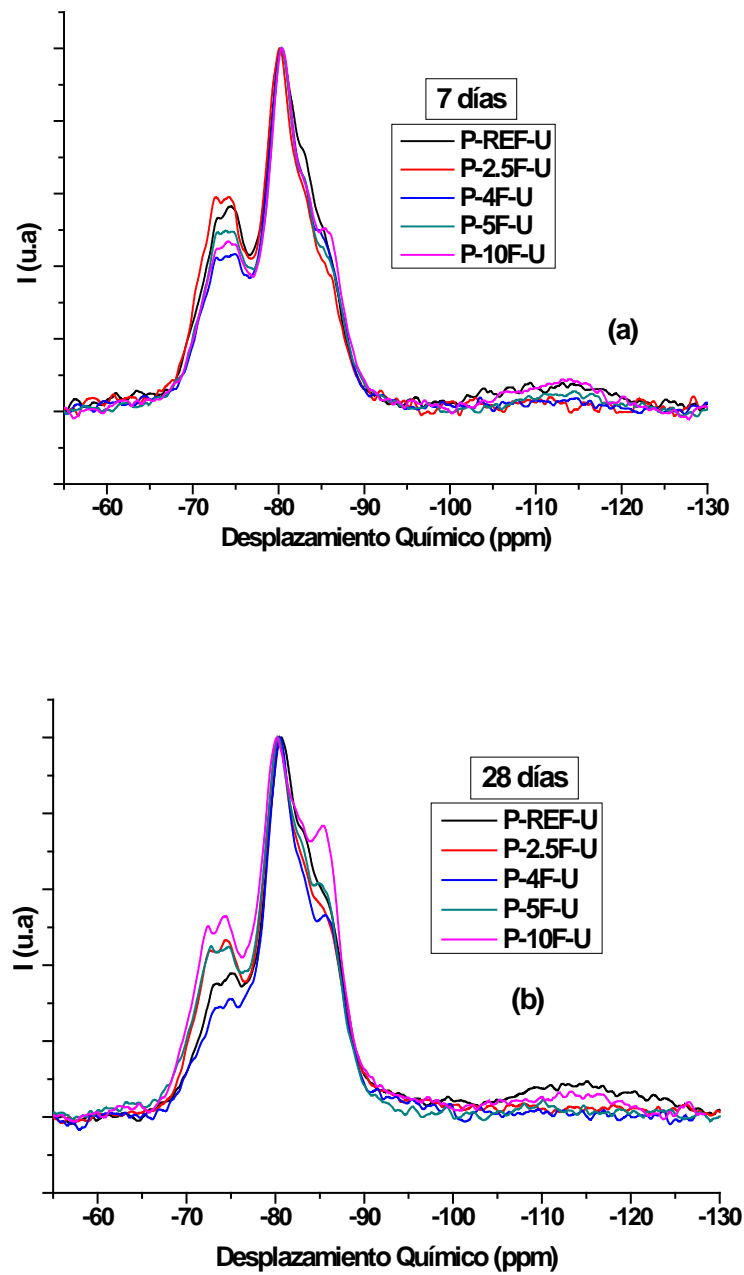


Fig. 5-18: Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN a 7 (a) y 28 (b) días de curado.

De una manera análoga, se estudiarán a continuación las muestras que presentan como adición nanosílice y la mezcla de micro y nanosílice, electrodepositada en sustitución de cemento anhidro ultraval, cuyos resultados de ^{29}Si -MAS-RMN se recogen en la **Tabla 5-29**.

Tabla 5-29: Valores de porcentaje de integral de las señales del espectro, MCL, relación Ca/Si y P para las muestras de nanosílice y mezcla de nano y microsílice electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-REF-U	7	40.0	31.3	28.7	---	3.83	T=1.05; J=1.89	60.0
	28	27.1	37.3	35.6	---	3.91	T=1.05; J=1.88	72.9
P-4N-U	7	29.5	37.3	33.1	--	3.77	T=1.06; J=1.90	70.4
	28	29.3	33.8	36.9	--	4.18	T=1.04; J=1.86	70.7
P-8N-U	7	33.2	36.7	30.0	--	3.63	T=1.07; J=1.91	66.8
	28	31.6	33.2	35.1	--	4.11	T=1.04; J=1.86	68.3
P-10N-U	7	28.7	36.8	34.8	--	3.89	T=1.05; J=1.88	71.2
	28	22.2	39.7	38.1	---	3.92	T=1.05; J=1.88	77.8
P-8F2N-U	7	23.3	43.7	23.1	9.9	3.05	T=1.11; J=1.99	76.6
	28	24.4	39.1	36.5	--	3.87	T=1.06; J=1.89	75.6

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

En la **Tabla 5-29** se observa que todas las muestras presentan un mayor valor de P y, por tanto, menor porcentaje de Q⁰ que la muestra empleada como referencia, a la edad de 7 días de curado, lo que puede relacionarse con la actividad puzolánica de la nanosílice. Este crecimiento de P no lleva consigo un aumento del valor de MCL respecto de la muestra P-REF-U, lo que se debe a que las fases anhidras en su hidratación dan lugar principalmente a unidades Q¹, es decir, a que el gel a esta edad se compone principalmente de dímeros. A 28 días de curado se observa que tan solo las muestras con un 10% de adición dan lugar a menores contenidos de fases anhidras y mayores valores de P que la muestra de referencia y, por otra parte, que el valor de MCL es superior al de la referencia en todas las muestras (salvo en la muestra P-8F2N-U); lo que permite decir que la adición electrostática de nanosílice da lugar a la elongación de las cadenas del gel C-S-H formado.

Atendiendo a los resultados previos de ATG/ATD y a estos de RMN, se puede considerar muy interesante la muestra que presenta la mezcla de micro y nanosílice electrodepositada, P-8F2N-U, ya que presenta la mayor producción de gel C-S-H y un elevado grado de hidratación. Atendiendo a la evolución de las unidades Q² en esta muestra, se observa que se produce un incremento del 13.4%, de 7 a 28 días de curado, indicativo de que a edades de curado mayores pueden aparecer más unidades de este tipo y las cadenas de gel se alargan. Además, esta muestra presenta una elevada polimerización, por lo que su valor de MCL representa a una mayor parte del conjunto de la probeta. La muestra P-10N-U presenta un comportamiento semejante, como puede deducirse de los valores incluidos en la **Tabla 5-29**; por tanto, se puede decir que las muestras P-8F2N-U, P10N-U y P-4N-U son las que presentan propiedades más prometedoras de este grupo.

Como en el caso de las adiciones de microsílice, si se atiende a las relaciones Ca/Si y al valor de MCL, se puede determinar que este tipo de muestras presentarán una estructura más próxima a la jenita dado que, por término medio, las cadenas de los geles presentan unos 4 eslabones.

En la **Fig. 5-19** se recogen las variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 y Q^2 para las muestras con adiciones electrodepositadas de nanosílice y mezcla de nano y microsílice sobre cemento anhidro ultraval, a las edades de curado objeto de estudio. En dicha figura, como en el caso de las adiciones electrodepositadas de microsílice sobre cemento ultraval, se observa un aumento de las unidades Q^2 de 7 a 28 días.

El mayor incremento se obtiene para la muestra P-8F2N-U, lo que puede relacionarse con la incorporación de la adición sin reaccionar que a la edad de 7 días de curado suponía casi un 10% del porcentaje total de las áreas de todas las señales. En cuanto a la señal Q^1 , la tendencia general es un descenso de este tipo de unidades a medida que aumenta la edad de curado, lo que unido al crecimiento de las unidades Q^2 , parece indicar la conversión de dímeros en unidades de cadena intermedia, aunque eso no se traduzca en crecimientos de longitud de cadena media debido al mantenimiento de la relación Q^2/Q^1 .

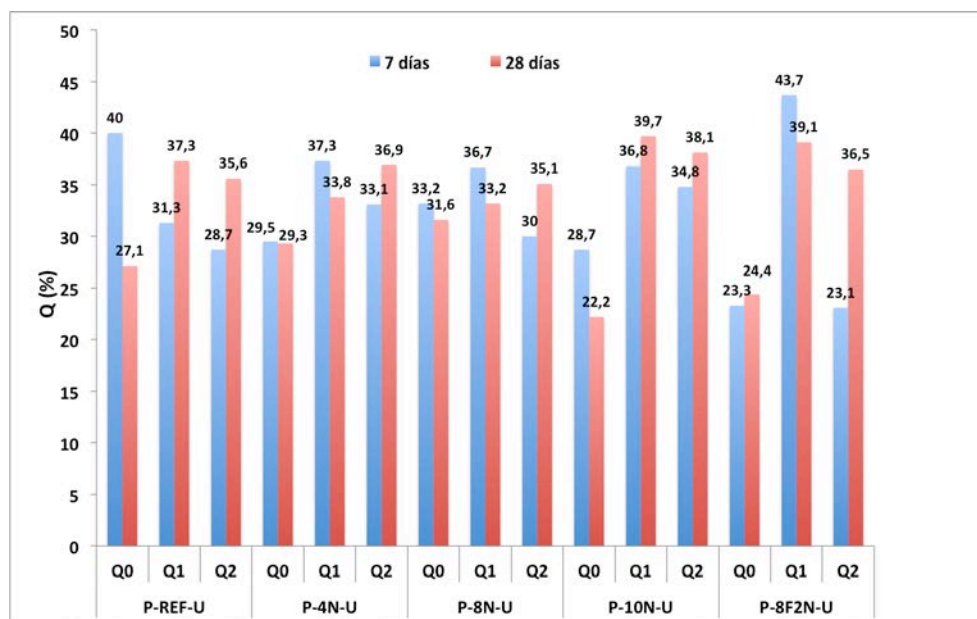


Fig. 5-19: Variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 y Q^2 para las muestras con adiciones de nano y mezcla de micro y nanosílice electrodepositadas sobre cemento ultraval

En la **Fig. 5-20 (a) y (b)** se muestran los perfiles de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras con adiciones de nano y mezcla de nano y microsílice electrodepositadas, a 7 y 28 días de curado, respectivamente. En dicha figura se observa la evolución de las distintas señales del espectro, apreciándose el gran incremento en la señal Q^2 en la muestra P-8F2N-U con el aumento de la edad de curado.

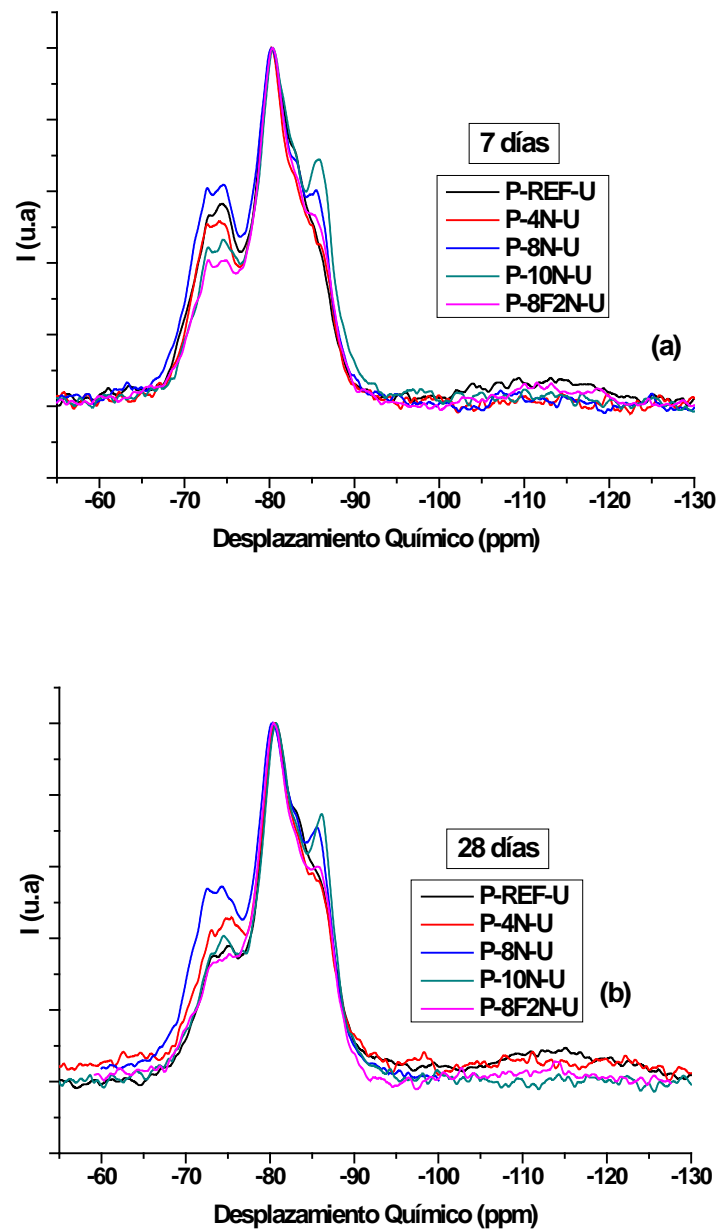


Fig. 5-20: Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN a 7 (a) y 28 (b) días de curado

Por último, sería interesante establecer qué tipo de adición bajo este método de disposición de da lugar a las muestras con las propiedades más prometedoras. Para ello se compararán los pares de muestras:

- *P-4F-U* y *P-4N-U*

- *P-10F-U* y *P-10N-U*

En la **Tabla 5-30** se recogen los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras *P-4F-U*, *P-4N-U*, *P-10F-U* y *P-10N-U*, a la edad de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-30: Resultados ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-4F-U, P-4N-U, P-10F-U y P-10N-U a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-4F-U	7	25.7	34.4	33.9	0.7	5.3	3.97	T=1.05; J=1.88	74.3
	28	14.1	40.9	44.6	0.4	---	4.18	T=1.04; J=1.86	85.9
P-4N-U	7	29.5	37.3	33.1	--	--	3.77	T=1.06; J=1.90	70.4
	28	29.3	33.8	36.9	--	--	4.18	T=1.04; J=1.86	70.7
P-10F-U	7	32.3	27.2	29.4	--	11.1	4.16	T=1.04; J=1.86	67.7
	28	23.5	30.1	39.9	--	6.5	4.65	T=1.02; J=1.82	76.5
P-10N-U	7	28.7	36.8	34.8	--	--	3.89	T=1.05; J=1.88	71.2
	28	22.2	39.7	38.1	---	---	3.92	T=1.05; J=1.88	77.8

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

Se observa que a 7 días, independientemente del porcentaje de adición, se encuentran valores de MCL mayores para las muestras con adiciones electrodepositadas de microsílíce. Además, se observa que a medida que aumenta el porcentaje de adición también lo hace el valor de MCL. A la edad de 28 días, se observa que cuando el porcentaje de adición es del 4% tanto la nano como la microsílíce originan cadenas de gel con un mismo valor de MCL. Sin embargo, para la adición de microsílíce ese valor de MCL representa a un mayor porcentaje de muestra hidratada, dado que el valor de P es un 15.2% mayor. Cuando el porcentaje de adición es del 10%, se observa que la microsílíce da lugar a valores más altos de MCL que la nanosílíce y, además, los valores de P de ambas muestras son muy similares. Con todo ello se puede decir que, con los resultados obtenidos mediante esta técnica, la electrodeposición de microsílíce sobre cemento anhidro ultraval conduce a probetas con mejores propiedades que la electrodeposición de nanosílíce sobre este mismo tipo de cemento anhidro.

B) Muestras con método de adición convencional sobre cemento ultraval

En la **Tabla 5-31** se recogen los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras con microsílíce y nanosílíce dispuestas de modo convencional en sustitución de cemento anhidro ultraval.

Tabla 5-31: Resultados ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras con microsílíce y nanosílíce dispuesta de modo convencional sobre cemento anhidro ultraval

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-REF-U	7	40.0	31.3	28.7	---	3.83	T=1.05; J=1.89	60.0
	28	27.1	37.3	35.6	---	3.91	T=1.05; J=1.88	72.9
P-4FMA-U	7	36.5	31.3	28.3	3.5	3.81	T=1.05; J=1.89	63.5
	28	32.5	33.7	30.9	2.9	3.83	T=1.05; J=1.89	67.5
P-10FMA-U	7	31.3	31.8	26.5	10.4	3.67	T=1.06; J=1.91	68.7
	28	25.3	34.3	31.9	8.5	3.86	T=1.05; J=1.89	74.7
P-4NMA-U	7	35.9	36.0	28.1	--	3.56	T=1.07; J=1.92	64.1
	28	28.0	38.6	33.3	---	3.72	T=1.06; J=1.90	71.9

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

Atendiendo a estos resultados, se puede establecer que todas las muestras presentan mayor porcentaje de polimerización que la muestra empleada como referencia a 7 días de curado; sin embargo, cuando la edad de curado alcanza los 28 días, solo aumenta este parámetro para la muestra P-10FMA-U. Por otra parte, el porcentaje de Q⁴ aumenta con el porcentaje de adición de microsílíce, alcanzándose el 8.5% de esta señal a la edad de 28 días de curado para la muestra P-10FMA-U. En cuanto a los valores de MCL, se observa que ninguna de las muestras en las que se ha dispuesto adiciones de micro y nanosílíce de manera convencional ha dado lugar a cadenas con mayor longitud media que la referencia, por lo que este método de disposición de las adiciones sobre el cemento anhidro ultraval no parece ser efectivo para incrementar el número de eslabones de las cadenas de gel C-S-H.

En la **Fig. 5-21** se recogen las correspondientes variaciones en los porcentajes de Q⁰, Q¹, Q² y Q⁴ para estas muestras. En dicho gráfico se observa la dificultad de incorporación de las adiciones de microsílíce a las cadenas de gel C-S-H al ser dispuestas en el cemento anhidro por el método convencional, dada la aparición de señales Q⁴. Además, puede apreciarse que se complica la incorporación de microsílíce a medida que aumenta el porcentaje de adición, dado que aumenta considerablemente el porcentaje de área que representa la señal Q⁴ en la muestra P-10FMA-U respecto al correspondiente a la muestra P-4FMA-U.

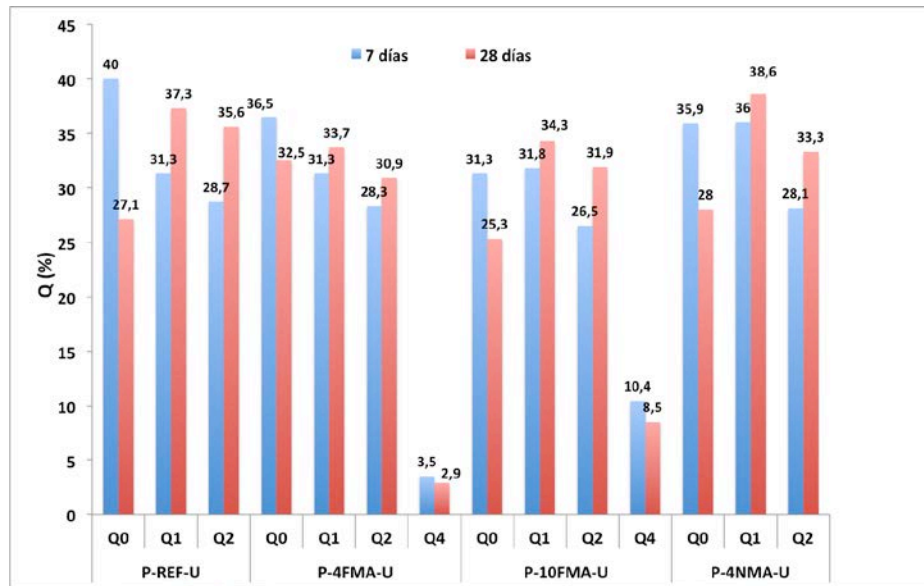


Fig. 5-21: Variaciones en los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 y Q^4 para las muestras con adiciones de micro y nanosílice dispuestas de modo convencional sobre cemento anhidro ultraval

5.1.2.2.2 Muestras preparadas con método de adición convencional sobre CEM I 52.5R

Dentro de este conjunto de muestras de pasta de cemento se discutirán, en primer lugar, los resultados de las muestras que tienen como adición microsíllice y, en segundo lugar, los de las muestras con nanosíllice.

En la *Tabla 5-32* se recogen los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras con microsíllice dispuesta de modo convencional en sustitución de cemento anhidro tipo I 52.5 R.

Tabla 5-32: Resultados ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras con microsíllice dispuesta de modo convencional sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R.

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-REF-I	7	54.6	23.8	21.5	--	---	3.81	T=1.06; J=1.89	45.4
	28	33.8	30.8	35.4	--	---	4.30	T=1.03; J=1.85	66.2
P-2.5FMA-I	7	54.5	29.6	15.9	--	---	3.07	T=1.11; J=1.99	45.5
	28	---	---	---	---	---	---	---	---
P-4FMA-I	7	44.1	33.7	22.2	--	--	3.32	T=1.09; J=1.95	55.9
	28	43.7	32.3	23.9			3.48	T=1.08; J=1.93	56.3
P-5FMA-I	7	56.1	29.8	14.0	--	--	2.93	T=1.12; J=2.01	43.9
	28	39.9	36.1	24.0	--	--	3.33	T=1.09; J=1.95	60.1
P-10FMA-I	7	47.1	26.0	13.3	2.9	10.6	3.02	T=1.12; J=2.00	52.9
	28	35.3	24.0	31.7	--	9.0	4.64	T=1.02; J=1.82	64.7

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

En la **Tabla 5-32** se observa cómo los valores de MCL para las muestras con adiciones de microsílíce dispuestas sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R son menores que para la muestra empleada como referencia, a la edad de curado de 7 días. Esta situación indica que la disposición de la microsílíce de manera convencional no alarga las cadenas de silicatos de los geles C-S-H de las muestras respecto de la muestra P-REF-I. Además, se observan unos valores muy bajos de polimerización, indicativos de grandes porcentajes de unidades Q^0 y por tanto de fases anhidras presentes, tales como la alita y la belita. En definitiva, este cemento presenta mayor dificultad para hidratarse y por tanto los valores de MCL obtenidos en ninguno de los casos representan a más del 60% del material. Cabe destacar que a esta edad de curado aparece un porcentaje de 2.9% de señal Q^3 , en la muestra P-10FMA-I indicativo de que en este caso el gel, además de crecer linealmente, se encuentra ramificado. Por otro lado, en esa misma muestra aparece una señal correspondiente a Q^4 que supone el 10.6% del área total, lo que indica que parte de la adición de microsílíce no reacciona.

A la edad de 28 días de curado se produce un escenario similar al descrito, destacando el crecimiento de las cadenas de gel C-S-H formado para la muestra P-10FMA-I, siendo el valor de MCL de 4.64, superior al de la muestra empleada como referencia. No obstante, debe mencionarse que dicho valor apenas representa a un 65% de la muestra, dado que aún a esta edad de curado el 35.3% del área total de la deconvolución del espectro se corresponde con señales del tipo Q^0 , es decir a fases anhidras del cemento tipo I 52.5 R.

En la **Fig. 5-22** se muestra la variación de las unidades Q^0 , Q^1 y Q^2 para las muestras con adiciones de microsílíce dispuesta de modo convencional sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R. Se observa en todos los casos que el descenso que experimenta en porcentaje la señal Q^0 con el aumento de la edad de curado conduce al aumento significativo del porcentaje de área de la señal Q^2 , lo que indica que las fases anhidras al hidratarse dan lugar a eslabones intermedios en las cadenas de gel C-S-H, produciéndose de hecho un aumento significativo en el valor de MCL, de 7 a 28 días de curado. La muestra que experimenta un mayor crecimiento de MCL es la muestra P-10FMA-I, para la que el incremento que experimenta el valor de MCL es de 1.62 puntos.

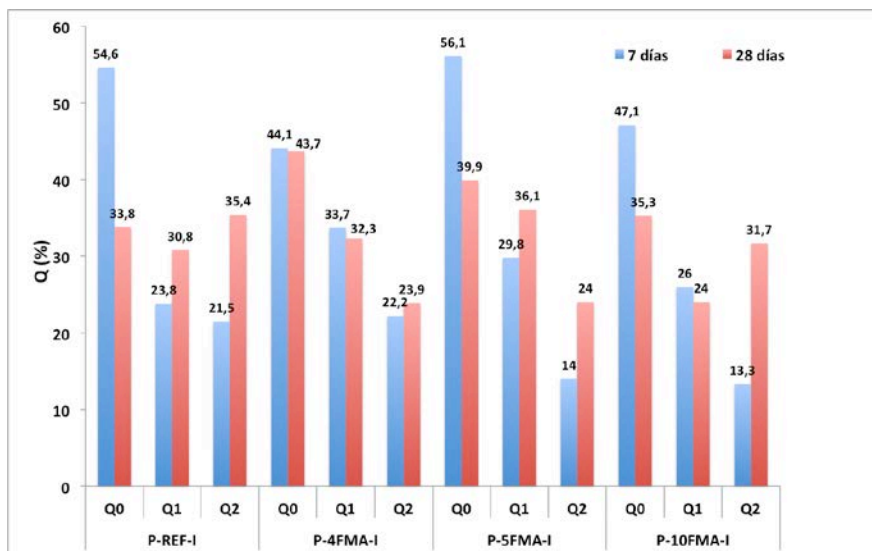


Fig. 5-22: Variaciones de los porcentajes de Q^0 , Q^1 y Q^2 para las muestras con adiciones de microsílíce dispuestas de modo convencional sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R

Por último, en la **Fig. 5-23, (a) y (b)**, se muestran los perfiles de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras con adiciones microsílíce dispuestas de modo convencional, a 7 y 28 días de curado, respectivamente. En dicha figura se observa la evolución de las distintas señales del espectro.

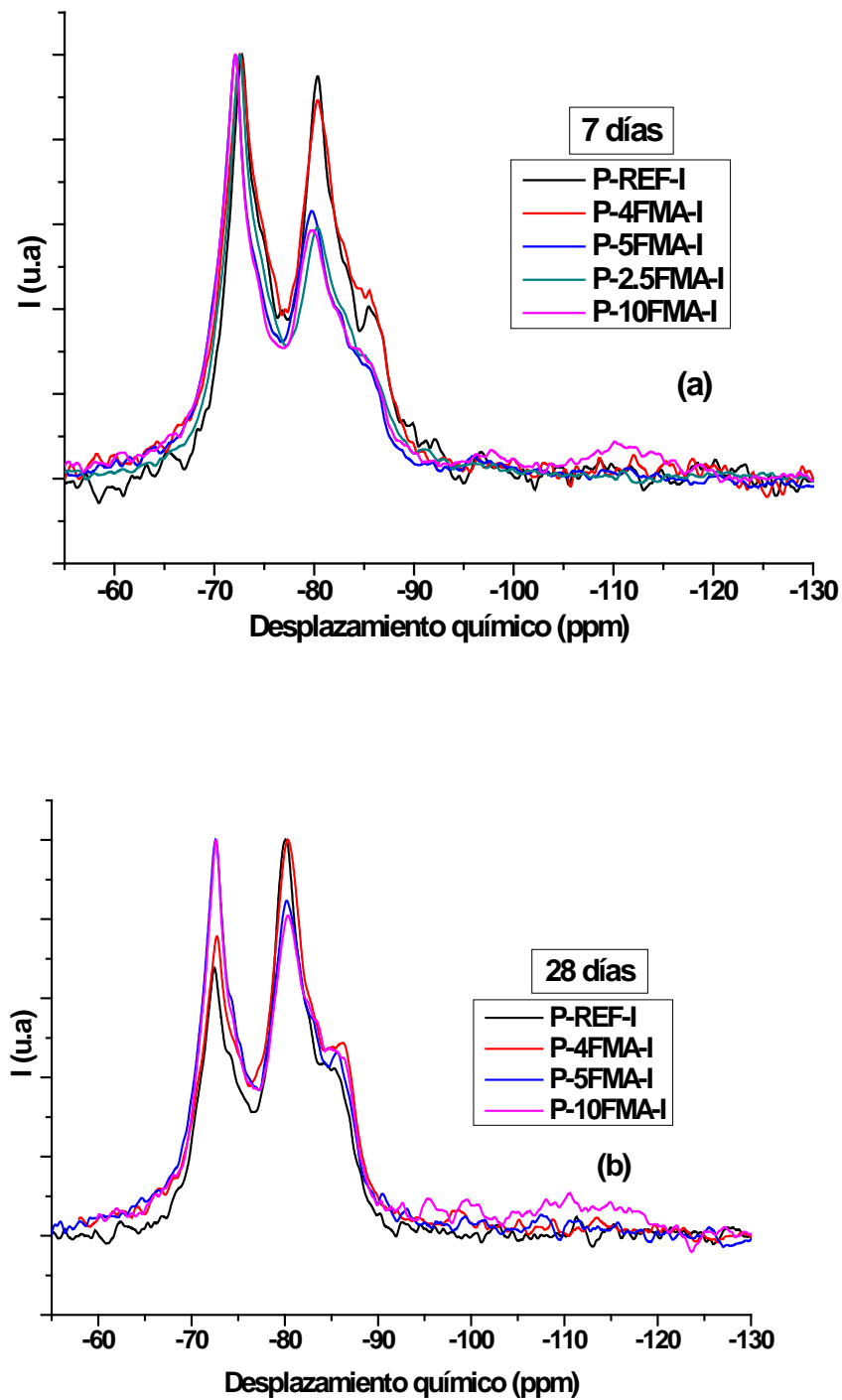


Fig.5-23: Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN a 7 (a) y 28 (b) días de curado.

Del mismo modo se analizan los resultados de las muestras con adiciones de nanosílice de modo convencional sobre el cemento anhidro tipo I 52.5 R. En la *Tabla 5-32* se recogen los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para dichas muestras.

Tabla 5-33: Resultados ²⁹Si-MAS-RMN para las muestras con nanosílice dispuesta de modo convencional sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-REF-I	7	54.6	23.8	21.5	---	3.81	T=1.06;J=1.89	45.4
	28	33.8	30.8	35.4	---	4.30	T=1.03; J=1.85	66.2
P-4NMA-I	7	45.8	30.3	15.7	8.2	3.04	T=1.12; J=1.99	54.2
	28	46.8	30.7	22.5	---	3.46	T=1.08; J=1.93	53.2
P-8NMA-I	7	47.9	19.2	20.8	12.1	4.17	T=1.04 J=1.86	52.1
	28	---	---	---	---	---	----	---
P-10NMA-I	7	58.8	12.2	10.7	18.3	3.75	T=1.06; J=1.90	41.1
	28	53.2	15.1	17.3	14.4	4.29	T=1.03; J=1.85	46.8

(*) *T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3).*

En la **Tabla 5-33** se observa cómo a medida que aumenta el porcentaje de nanosílice se produce un descenso en el porcentaje de P, tanto a 7 como a 28 días de curado. Esta situación indica que el aumento de nanosílice dispuesta manualmente influye de manera negativa en el proceso de hidratación de las fases anhidras y por lo tanto se ve dificultada la formación de grandes cantidades de gel C-S-H. Dicha dificultad de hidratación de las fases anhidras (concordante con lo encontrado en los análisis de ATG/ATD) puede deberse a la elevada capacidad de adsorción de agua de las nanopartículas de sílice como consecuencia de su elevada superficie específica (Shih, 2006; Berra, 2012). Por lo tanto, gran parte del agua destinada a la hidratación de las fases anhidras es adsorbida por la adición, conduciendo a bajos grados de P.

En cuanto a los valores de MCL a 7 días de curado, únicamente la muestra P-8NMA-I da mayores valores que la muestra empleada como referencia, aunque hay que destacar que ese valor de MCL tan solo representa al 52.1 % del material. A 28 días de curado ninguna de las muestras con adiciones de nanosílice da lugar a valores de MCL superiores a los de la muestra de referencia y, además, estos valores representan a una baja parte de material hidratado.

Por otro lado, se observa la tendencia a 7 días que a medida que aumenta el porcentaje de nanosílice, su incorporación al gel C-S-H es más costosa, habida cuenta del aumento del porcentaje que representa la señal Q⁴. De hecho, en la muestra P-10NMA-I, se encuentra que, incluso a la edad de 28 días de curado, la señal correspondiente a la nanosílice sin reaccionar aun representa el 14.4% del área total.

Por tanto, atendiendo a estos resultados no parece muy beneficiosa para las muestras preparadas sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R, la incorporación de manera convencional de la nanosílice.

En la **Fig. 5-24** se recoge comparativamente la variación de las unidades Q⁰, Q¹, Q² y Q⁴ para estas muestras. En ella se observan grandes incrementos de Q² con el aumento de la edad de curado, motivados principalmente por la incorporación total (P-4NMA-I) o parcial (P-10NMA-I) de la nanosílice que quedó sin reaccionar a la edad de 7 días de curado. Sin embargo, estos aumentos no resultan significativos para el conjunto de las probetas, dado que presentan elevados porcentajes de señal Q⁰, lo que indica que gran parte de la muestra no está hidratada o, al menos, no convenientemente.

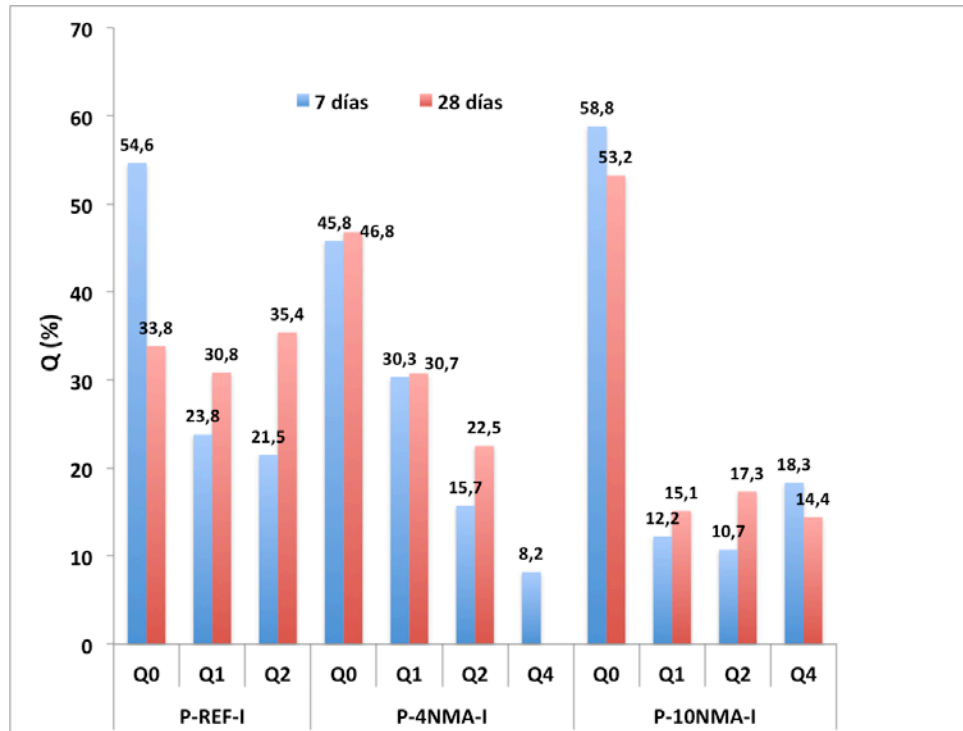


Fig. 5-24: Variaciones de los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 y Q^4 para las muestras con adiciones de nanosílice dispuestas de modo convencional sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R

La variación comentada en las diferentes señales se muestra en la **Fig. 5-25, (a) y (b)**, en la que se recogen los perfiles de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras con adición manual de nanosílice, a 7 y 28 días de curado, respectivamente.

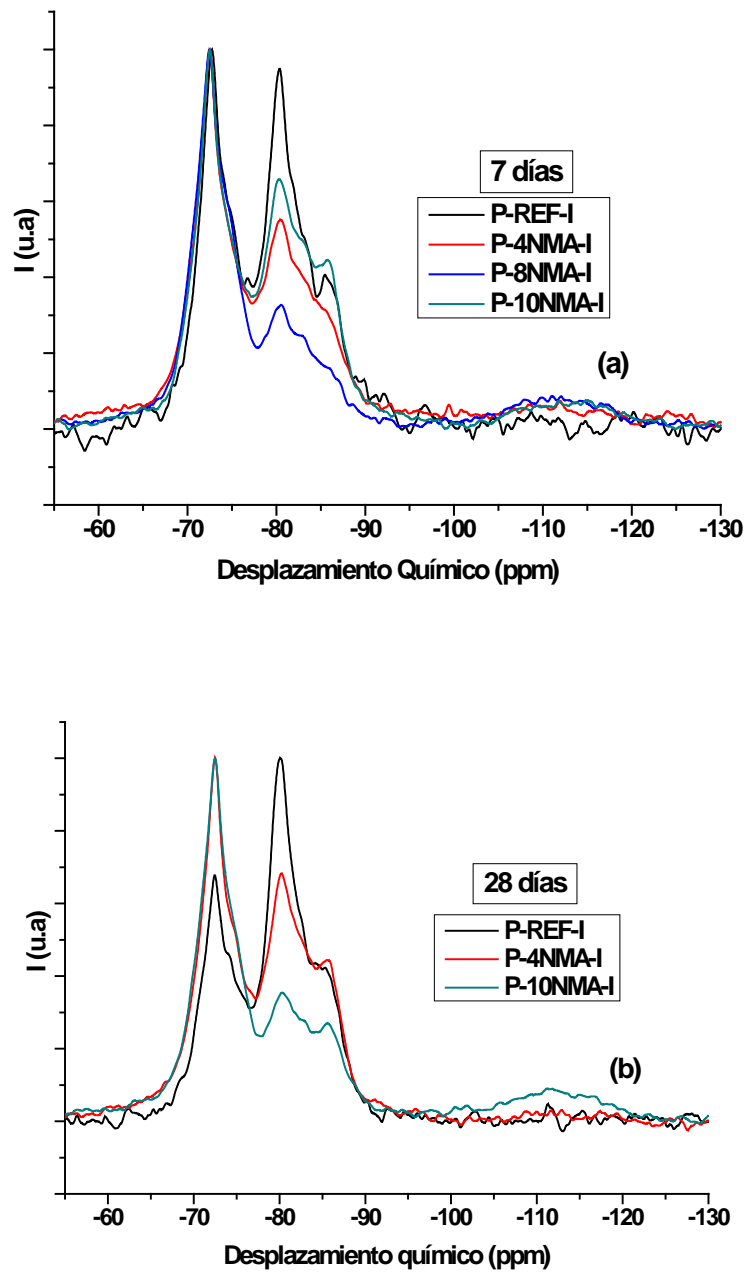


Fig. 5-25: Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN a 7 (a) y 28 (b) días de curado.

Por último, sería interesante establecer qué tipo de adición bajo este método de disposición da lugar a muestras con las propiedades más interesantes y prometedoras. Para ello se comparan los pares de muestras:

- *P-4FMA-I* y *P-4NMA-I*

- *P-10FMA-I* y *P-10NMA-I*

En la *Tabla 5-34* se recogen los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-4FMA-I, P-4NMA-I, P-10FMA-I y P-10NMA-I a la edad de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-34: Resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-4FMA-I, P-4NMA-I, P-10FMA-I y P-10NMA-I a la edad de 7 y 28 días de curado.

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-4FMA-I	7	44.1	33.7	22.2	--	--	3.32	T=1.09; J=1.95	55.9
	28	43.7	32.3	23.9	--	--	3.48	T=1.08; J=1.93	56.3
P-4NMA-I	7	45.8	30.3	15.7	--	8.2	3.04	T=1.12; J=1.99	54.2
	28	46.8	30.7	22.5	--	---	3.46	T=1.08; J=1.93	53.2
P-10FMA-I	7	47.1	26.0	13.3	2.9	10.6	3.02	T=1.12; J=2.00	52.9
	28	35.3	24.0	31.7	--	9.0	4.64	T=1.02; J=1.82	64.7
P-10NMA-I	7	58.8	12.2	10.7	--	18.3	3.75	T=1.06; J=1.90	41.1
	28	53.2	15.1	17.3	--	14.4	4.29	T=1.03; J=1.85	46.8

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

En la **Tabla 5-34** se observa, para las muestras con un 4% de adición a la edad de 7 días, que la muestra P-4FMA-I presenta mayor longitud de cadena media que la muestra P-4NMA-I. A la edad de 28 días de curado los valores de MCL para ambas muestras se igualan en gran parte gracias a la incorporación al gel C-S-H de la nanosílice que no había reaccionado a la edad de 7 días en la muestra P-4NMA-I. En cuanto al valor de P, se observa que las muestras P-4FMA-I y P-4NMA-I presentan a ambas edades de curado valores muy próximos, lo que indica que la hidratación de ambas es muy similar.

Cuando la adición es del 10% se observa a la edad de 7 días un valor mayor de MCL para la muestra P-10NMA-I que para la muestra P-10FMA-I; sin embargo, esta situación se invierte a la edad de 28 días. En lo que se refiere al valor de P, es sensiblemente mayor para la muestra P-10FMA-I, lo que significa que el valor de MCL es más representativo en este caso del conjunto de la muestra.

Además, en ambos casos se encuentra parte de la adición sin reaccionar tanto a 7 como a 28 días de curado, siendo mayor el porcentaje de señal Q⁴ para la muestra P-10NMA-I.

En resumen, de acuerdo con esta técnica resulta más prometedora la adición de microsílice. Debe, sin embargo, tenerse en cuenta que a pesar de sus buenos valores de MCL presentan bajos grados de polimerización, lo que indica que esa MCL representa a un porcentaje bajo de muestra hidratada.

5.1.2.3 Análisis comparativo de los métodos de disposición de adiciones sobre cemento anhidro ultraval

En esta sección se discutirá que método de disposición de las adiciones da lugar a mejores resultados. Con el objetivo de facilitar dicha discusión se ha realizado por pares de muestras:

- P-4F-U y P-4FMA-U
- P-10F-U y P-10FMA-U
- P-4N-U y P-4NMA-U

En la **Tabla 5-35** se recogen los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U.

Tabla 5-35: Resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-4F-U	7	25.7	34.4	33.9	0.7	5.3	3.97	T=1.05; J=1.88	74.3
	28	14.1	40.9	44.6	0.4	---	4.18	T=1.04; J=1.86	85.9
P-4FMA-U	7	36.5	31.3	28.3	--	3.5	3.81	T=1.05; J=1.89	63.5
	28	32.5	33.7	30.9	--	2.9	3.83	T=1.05; J=1.89	67.5

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

En la **Tabla 5-35** se observa que a ambas edades de curado la muestra P-4F-U (para la que la adición de microsíllice se realiza por electrodeposición) presenta mayores valores de MCL que la muestra P-4FMA-U, lo que se traduce en cadenas de gel con mayores longitudes medias. Además, se observa en la muestra P-4F-U que los porcentajes de Q⁰ y P son menores y mayores que en la muestra P-4FMA-U, respectivamente. Dicha situación indica que esta fase tiene un mayor porcentaje de muestra hidratada y que, por lo tanto, los valores de MCL en este caso representan a un mayor porcentaje de muestra. Estos resultados concuerdan con los valores de H obtenidos mediante los análisis de ATG/ATD tanto a 7 como a 28 días ($H_{\text{P-4F-U}[7\text{días}]} = 73.1$; $H_{\text{P-4F-U}[28\text{días}]} = 80.0$; $H_{\text{P-4FMA-U}[7\text{días}]} = 64.1$; $H_{\text{P-4FMA-U}[28\text{días}]} = 71.4$).

Por otro lado, al analizar la evolución de las señales Q⁴ con el tiempo de curado para ambas muestras, se observa que a 7 días un mayor porcentaje de microsíllice queda sin reaccionar en la muestra P-4F-U respecto a la muestra P-4FMA-U, concretamente un 1.8% más. Sin embargo, se observa que, a pesar de existir más porcentaje de microsíllice sin reaccionar a 7 días en P-4F-U que en P-4FMA-U, esta consigue incorporar esa microsíllice por completo a las cadenas cuando avanza el curado de las muestras, mientras que en la muestra P-4FMA-U la incorporación se frena, quedando sin reaccionar un 2.9% del área total del espectro. Todo ello indica con claridad que la disposición electrostática de la adición sobre el cemento anhidro ultraval facilita en mayor medida la incorporación de la microsíllice al seno de la matriz del gel C-S-H. En la **Fig. 5-26** se recoge la variación del porcentaje de las señales Q¹, Q², Q³ y Q⁴ de las muestras P-4F-U y P-4FMA-U para las edades de 7 y 28 días de curado. En esta figura puede apreciarse el aumento de la señal Q² para la muestra P-4F-U al pasar de 7 a 28 días de curado. Dicho aumento se cifra en un 10.7% mientras que para la muestra P-4FMA-U solo en un 2.6%. Otro dato interesante es la aparición, en la muestra P-4F-U, de unidades tipo Q³, indicativas de que las cadenas de gel en esta muestra no solo crecen de manera lineal sino que también se ramifican en el plano.

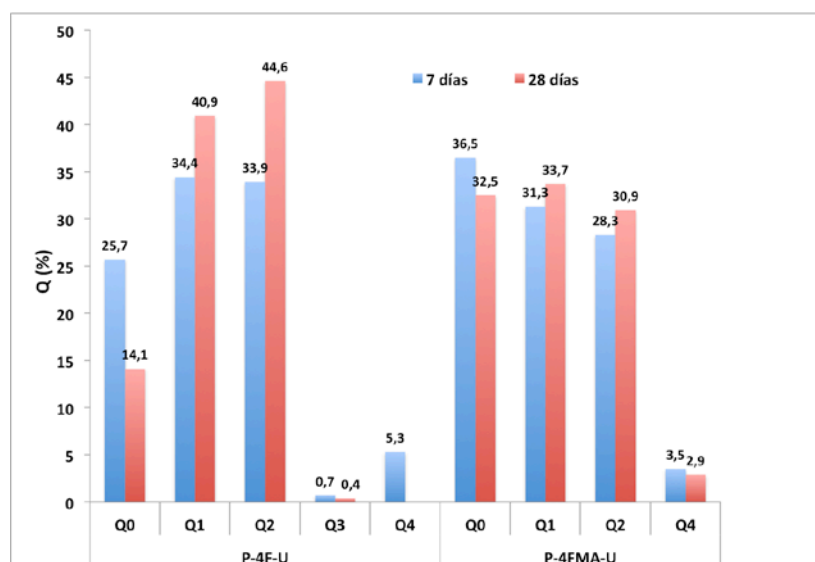


Fig. 5-26: Variaciones de los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 y Q^4 para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U

En la *Tabla 5-36* se recogen los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U

Tabla 5-36: Resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestras	Edad (días)	Q^0 (%)	Q^1 (%)	Q^2 (%)	Q^4 (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-10F-U	7	32.3	27.2	29.4	11.1	4.16	T=1.04; J=1.86	67.7
	28	23.5	30.1	39.9	6.5	4.65	T=1.02; J=1.82	76.5
P-10FMA-U	7	31.3	31.8	26.5	10.4	3.67	T=1.06; J=1.91	68.7
	28	25.3	34.3	31.9	8.5	3.86	T=1.05; J=1.89	74.7

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

En la *Tabla 5-36* se observa, como en el caso anterior, que la muestra donde la adición de microsílice se electrodeposita presenta mayor valor de MCL que la muestra P-10FMA-U, a las dos edades de curado estudiadas. Además, en este caso los valores son superiores a 4, lo que nos permite establecer que a medida que aumenta el porcentaje de microsílice también aumenta el número de eslabones presentes en las cadenas de gel C-S-H. En lo que se refiere al grado de polimerización, se obtienen valores muy similares a ambas edades de curado para las dos muestras. Así, aunque en las muestras queda adición sin reaccionar a 7 y 28 días, se observa de nuevo que la electrodeposición mejora la reactividad de la microsílice a 28 días de curado, dado que en la muestra P-10F-U queda un 2.0% menos de adición inactiva que en la muestra P-10FMA-U.

En la *Fig. 5-27* se recoge la variación del porcentaje de las señales Q^1 , Q^2 y Q^4 de las muestras P-10F-U y P-10FMA-U para las edades de 7 y 28 días de curado. Se puede observar un aumento de la señal Q^2 para la muestra P-10F-U (10.5%), al pasar de 7 a 28 días de curado, mucho mayor que el correspondiente a P-10FMA-U (5.4%).

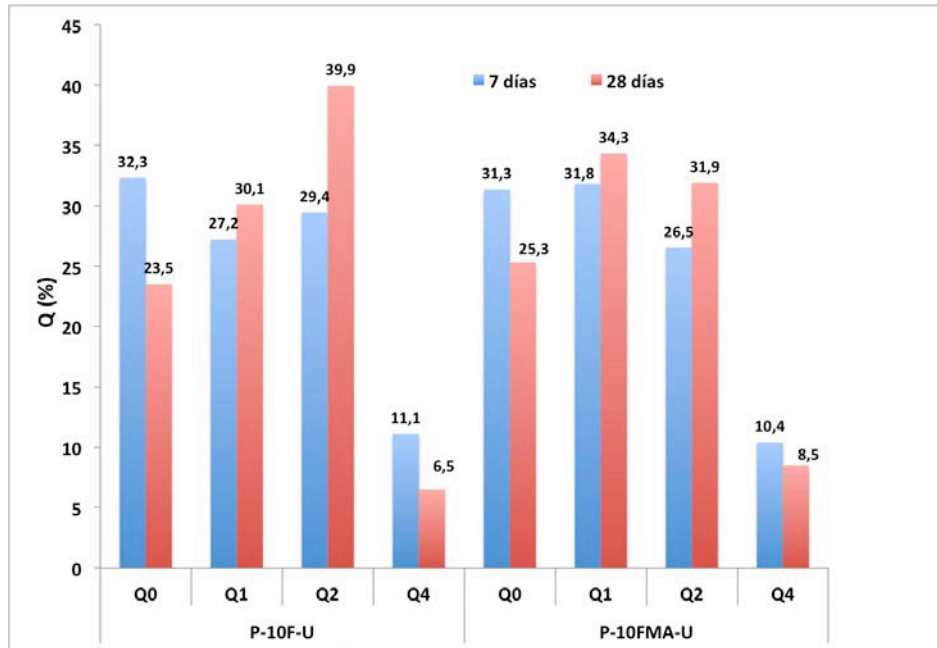


Fig. 5-27: Variaciones de los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 y Q^4 para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U.

Por último, en la **Tabla 5-38** se recogen los resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras a las cuales se adicionó nanosílice: P-4N-U y P-4NMA-U.

Tabla 5-38: Resultados de ^{29}Si -MAS-RMN para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U a la edad de 7 y 28 días de curado

Muestras	Edad (días)	Q ⁰ (%)	Q ¹ (%)	Q ² (%)	MCL	Ca/Si (*)	P (%)
P-4N-U	7	29.5	37.3	33.1	3.77	T=1.06; J=1.90	70.4
	28	29.3	33.8	36.9	4.18	T=1.04; J=1.86	70.7
P-4NMA-U	7	35.9	36.0	28.1	3.56	T=1.07; J=1.92	64.1
	28	28.0	38.6	33.3	3.72	T=1.06; J=1.90	71.9

(*) T: tobermorita (Ec. 5-4); J: jenita (Ec. 5-3)

Se observa que, a ambas edades de curado, se encuentran valores de MCL superiores en la muestra P-4N-U que en la P-4NMA-U, con lo que parece claro que la disposición electrostática de la nanosílice sobre el cemento anhidro ultraval da lugar a cadenas de gel C-S-H más largas linealmente que la muestra P-4NMA-U. En cuanto al valor de P, resulta un valor más alto para la muestra P-4NMA-U que para P-4N-U, aunque ambos valores se encuentran muy próximos entre sí.

En la **Fig. 5-28** se recoge la variación del porcentaje de las señales Q^0 , Q^1 y Q^2 de las muestras P-4N-U y P-4NMA-U, para las edades de 7 y 28 días de curado. Puede observarse que en ambas muestras, al pasar de 7 a 28 días de edad de curado, apenas se produce un descenso en el porcentaje de la señal Q^0 , lo que puede relacionarse con la elevada actividad puzolánica de la nanosílice que da lugar a la mayor parte del gel C-S-H a edades de curado tempranas.

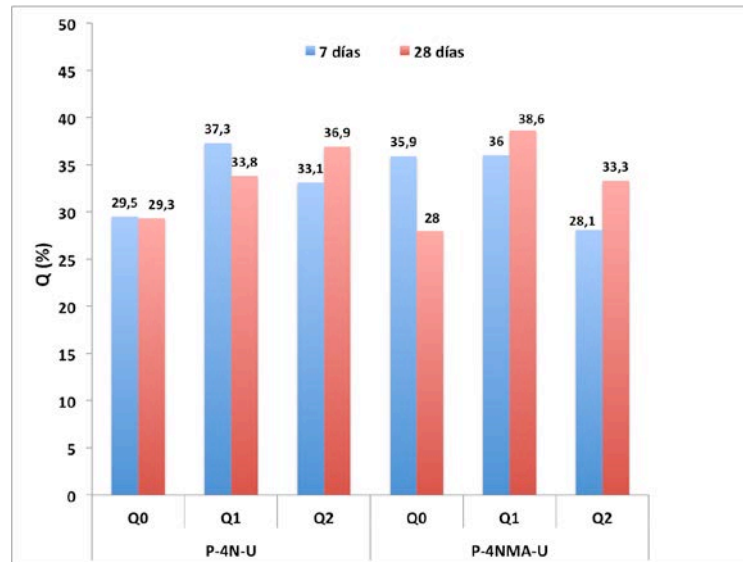


Fig. 5-28: Variaciones de los porcentajes de Q^0 , Q^1 , Q^2 para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U

Parece claro, pues que el método de electrodeposición de las adiciones mejora considerablemente la reactividad de las mismas, tal y como muestran los resultados de ATG/ATD y ^{29}Si -MAS-RMN.

5.1.3 Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM)

5.1.3.1 Análisis comparativo entre los tipos de cemento empleado

En este epígrafe se discutirán los resultados obtenidos en las muestras preparadas sobre los dos tipos de cemento con disposición convencional de las adiciones, ya que sobre el CEM I 52.5 R no se usó el método de electrodeposición de las adiciones. Para hacer la discusión más sencilla esta se realizará por pares de muestras, siguiendo este orden:

- P-REF-I y P-REF-U
- P-4FMA-I y P-4FMA-U
- P-10FMA-I y P-10FMA-U
- P-4NMA-I y P-4NMA-U

En primer lugar, se analizarán los resultados obtenidos en las muestras empleadas como referencia. En las *Tablas 5-39* y *5-40* se muestran los resultados obtenidos para las muestras P-REF-I y P-REF-U a la edad de curado de 28 días.

Tabla 5-39: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras P-REF-I y P-REF-U

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-REF-I	0.063	0.148	0.053	15.5	0.086
P-REF-U	0.033	0.077	0.031	13.5	0.075

En la *Tabla 5-39* se observa que la muestra P-REF-U tiene valores inferiores de porosidad total, volumen total intruido y radio medio que la muestra P-REF-I. Este hecho es indicativo de que la muestra P-REF-U presenta una estructura porosa más refinada que la muestra P-REF-I (Kontoleontos, 2012) con lo cual presumiblemente tendrá mejor comportamiento ante la penetración de agentes agresivos, lo que se traduce en una mayor durabilidad. Además, se observa tanto en esta tabla como en la *Fig. 5-29 (a)* y *(b)* que la muestra P-REF-U presenta un

menor diámetro crítico y diámetro umbral, lo que concuerda con una microestructura porosa más refinada

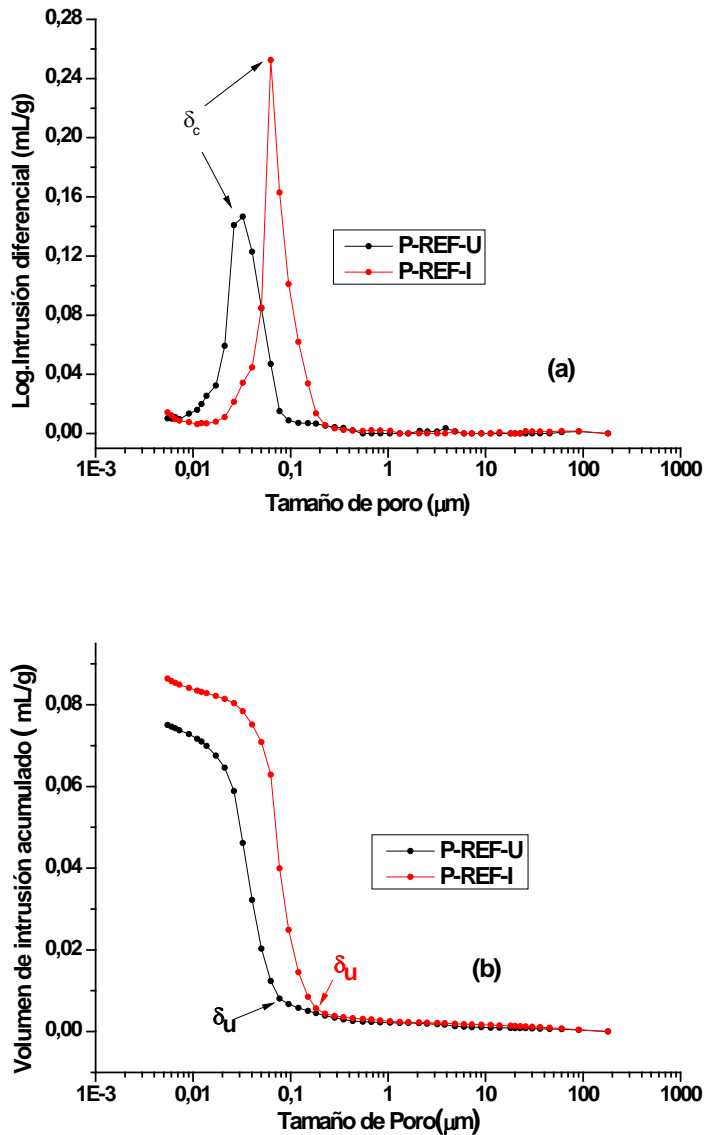


Fig. 5-29: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro, para las muestra P-REF-U y P-REF-I a la edad de 28 días de curado

Tabla 5-40: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-REF-I y P-REF-U

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-REF-I	3.42	14.56	80.07	1.94
P-REF-U	4.49	68.44	25.70	1.37

En la **Tabla 5-40** se muestra la distribución porcentual del tamaño de los poros presentes en las muestras P-REF-I y P-REF-U. Se puede observar cómo la muestra P-REF-U presenta un porcentaje que es un 0.6% y un 54.3% inferior de macroporos y poros capilares grandes, respectivamente. Además su microestructura porosa está constituida por una mayor proporción, de 1.1% y un 53.9% de poros capilares pequeños y poros capilares medianos, respectivamente. Estos datos muestran una estructura porosa desplazada hacia tamaños de poro mucho más pequeños de la muestra P-REF-U.

En la **Tabla 5-41** y la **Tabla 5-42** se muestran los resultados obtenidos para las muestras **P-4FMA-I** y **P-4FMA-U** a la edad de 28 días.

Tabla 5-41: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras P-REF-I y P-REF-U

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-4FMA-I	0.062	0.120	0.044	16.7	0.093
P-4FMA-U	0.032	0.280	0.033	15.1	0.086

En la **Tabla 5-41** se observa que la muestra P-4FMA-U tiene valores inferiores de porosidad total, volumen total intruido y radio medio que a la muestra P-4FMA-I, siendo esto indicativo de que presenta una estructura porosa más refinada. Puede por tanto establecerse que la adición de un 4% de microsílíce de modo convencional sobre el cemento anhidro ultraval da lugar a muestras presumiblemente más resistentes y durables. Además, se observa tanto en esta tabla como en la **Fig. 5-30 (a)** que la muestra P-4FMA-U presenta un menor diámetro crítico, concretamente se reduce a la mitad respecto a la muestra P-4FMA-I. En este caso el diámetro umbral de la muestra preparada sobre cemento anhidro ultraval, es considerablemente mayor que el de la muestra P-4FMA-I; en la **Fig. 5-30 (b)** se observa cómo en la muestra P-4FMA-U comienza a penetrar mercurio de forma apreciable a tamaños de poro mayores, sin embargo el volumen total intruido de Hg es considerablemente menor que en la muestra P-REF-I.

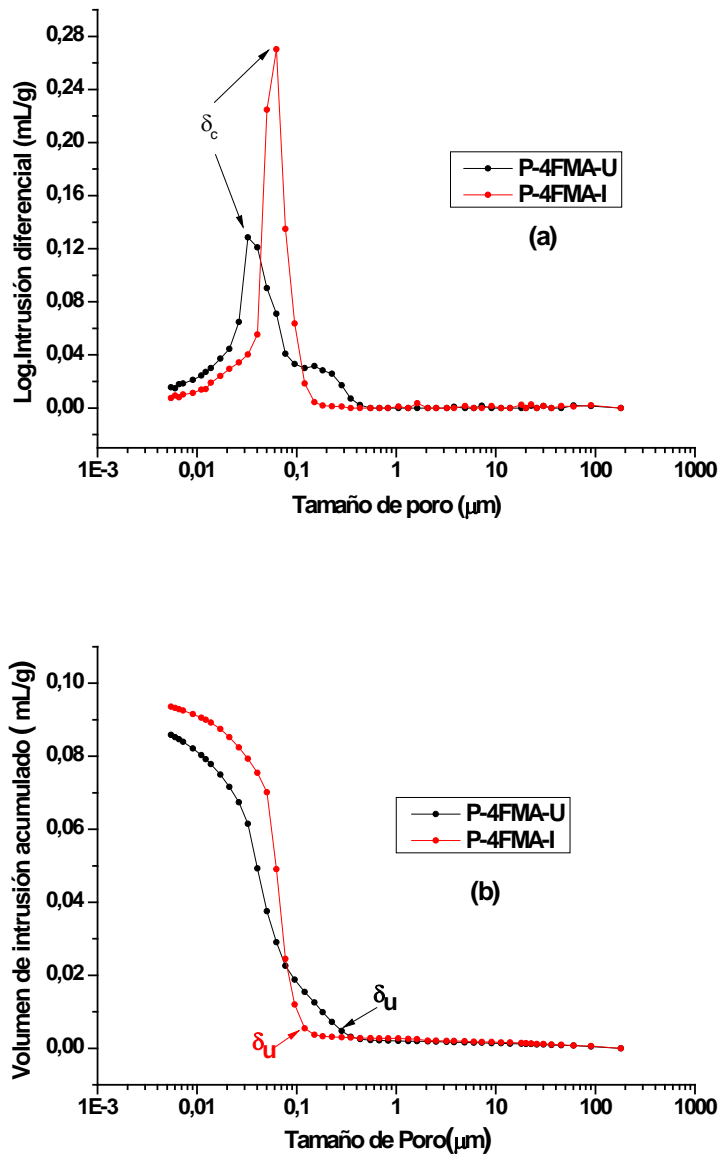


Fig. 5-30: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestra P-4FMA-U y P-4FMA-I a la edad de 28 días de curado

Tabla 5-42: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-4FMA-I y P-4FMA-U

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-4FMA-I	3.17	21.88	73.11	1.84
P-4FMA-U	6.50	49.83	42.07	1.60

En la **Tabla 5-42** se muestra la distribución porcentual del tamaño de los poros presentes en las muestras P-4FMA-I y P-4FMA-U. Se observa que la muestra P-4FMA-U presenta un valor un 0.2% y un 31.0% inferior de macroporos y poros capilares grandes, respectivamente, que la muestra P-4FMA-I. Además, la microestructura porosa de la muestra P-4FMA-U está constituida por un valor un 3.3% y un 28.0% superior de poros capilares pequeños y poros capilares medianos, respectivamente, que la muestra P-4FMA-I. Todos estos datos de la muestra P-4FMA-U son coherentes con una estructura porosa desplazada hacia tamaños de poro mucho más pequeños que la de la muestra P-4FMA-I.

En la **Tabla 5-43** y la **Tabla 5-44** se muestran los resultados obtenidos para las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U a la edad de curado de 28 días.

Tabla 5-43: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-10FMA-I	0.121	0.430	0.067	17.4	0.099
P-10FMA-U	0.040	0.232	0.032	15.5	0.090

En la **Tabla 5-43** se observa que la muestra P-10FMA-U, (como en el caso anterior donde la adición era del 4%), tiene valores inferiores de porosidad total, volumen total intruido y radio medio que a la muestra P-10FMA-I, por lo tanto de nuevo se encuentra en la muestra P-10FMA-U una estructura porosa más refinada que en la muestra preparada sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R.

Por otro lado, en este caso se aprecia, tanto en la **Tabla 5-43** como en la **Fig. 5-31 (a) y (b)**, que la muestra P-10FMA-U presenta un menor diámetro crítico y diámetro umbral que la muestra P-10FMA-I, indicando una microestructura porosa más refinada. Cuando el porcentaje de adición era del 4% el diámetro umbral para la muestra P-4FMA-U era mayor que para la muestra P-4FMA-I, lo que indica que al aumentar el porcentaje de microsílíce se reduce el volumen y la cantidad de poros en las muestras preparadas sobre cemento anhidro ultraval en ciertos diámetros de poro.

Tabla 5-44: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-10FMA-I	3.26	11.13	83.73	1.88
P-10FMA-U	6.69	50.85	41.20	1.25

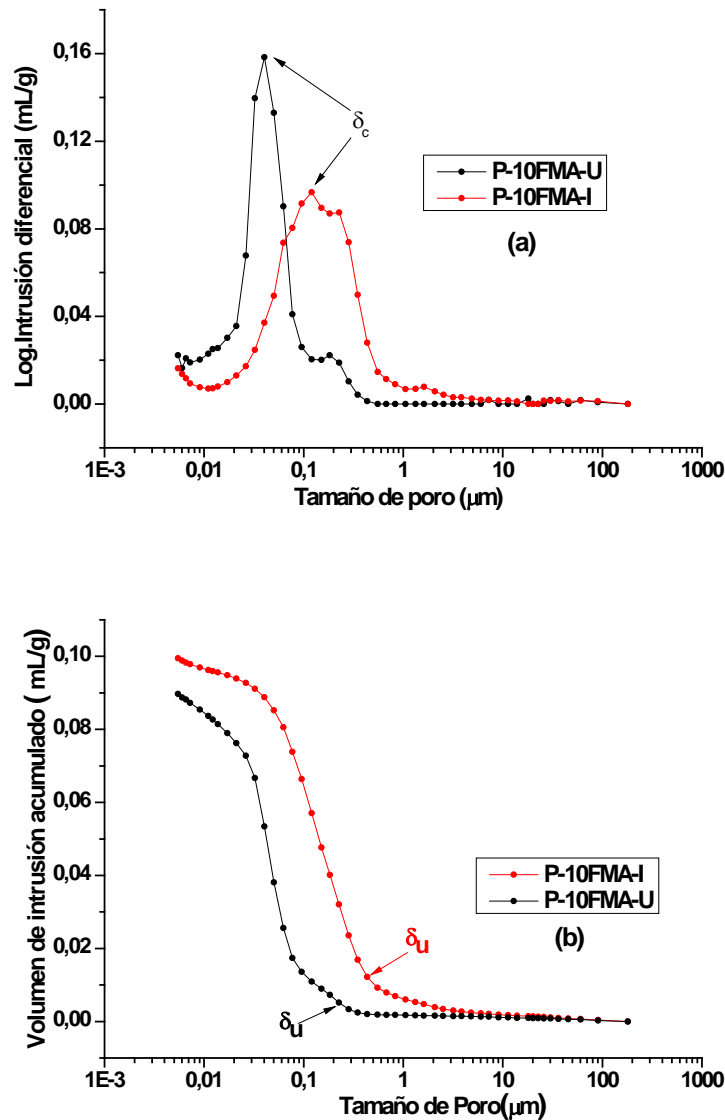


Fig. 5-31: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestra P-10FMA-U y P-10FMA-I a la edad de 28 días de curado

En la **Tabla 5-44** se muestra la distribución porcentual del tamaño de los poros presentes en las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U. Se observa que la situación es muy similar a la encontrada en las muestras con 4% de adición, de modo que para la muestra preparada sobre cemento anhidro ultraval (P-10FMA-U) se aprecian grandes descensos en los porcentajes de poro correspondientes a los macroporos y a los poros capilares grandes (0.6% y 42.5%, respectivamente).

Por último, en la **Tabla 5-45** y la **Tabla 5-46** se muestran los resultados obtenidos para las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U a la edad de curado de 28 días.

Tabla 5-45: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-4NMA-I	0.121	0.351	0.045	18.0	0.101
P-4NMA-U	0.020	0.050	0.023	13.7	0.077

De nuevo puede apreciarse que la muestra P-4NMA-U presenta menores valores de porosidad total, volumen total intruido y radio medio que la muestra P-4NMA-I, lo que indica que no solo la adición de microsílíce sobre cemento anhidro ultraval da lugar a microestructuras porosas más cerradas que la adición de microsílíce sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R, sino que cuando la adición es de nanosílíce también se produce esta situación. Para este caso encontramos un importante descenso de la porosidad total de la muestra P-4NMA-U respecto de la muestra P-4NMA-I, superando el 4% y siendo el radio medio de todos los poros estudiados la mitad que en la muestra P-4NMA-I. Esto indica que la microestructura porosa se encuentra mucho más refinada, con poros más pequeños y por lo tanto el avance de agentes agresivos al interior de esas probetas se verá previsiblemente más dificultado. Por otra parte, en esta tabla y en la **Fig. 5-32 (a) y (b)** puede apreciarse que la muestra P-4NMA-U presenta un menor diámetro crítico y diámetro umbral que la muestra P-4NMA-I. Es destacable que en la muestra P-4NMA-U la intrusión comienza ser apreciable a un diámetro siete veces inferior que en la muestra P-4NMA-I, lo que presumiblemente le aportará a esta muestra una elevada resistencia a la penetración de iones agresivos.

Tabla 5-46: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U a 28 días de curado.

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-4NMA-I	6.50	18.59	73.81	1.09
P-4NMA-U	6.88	78.44	13.65	1.03

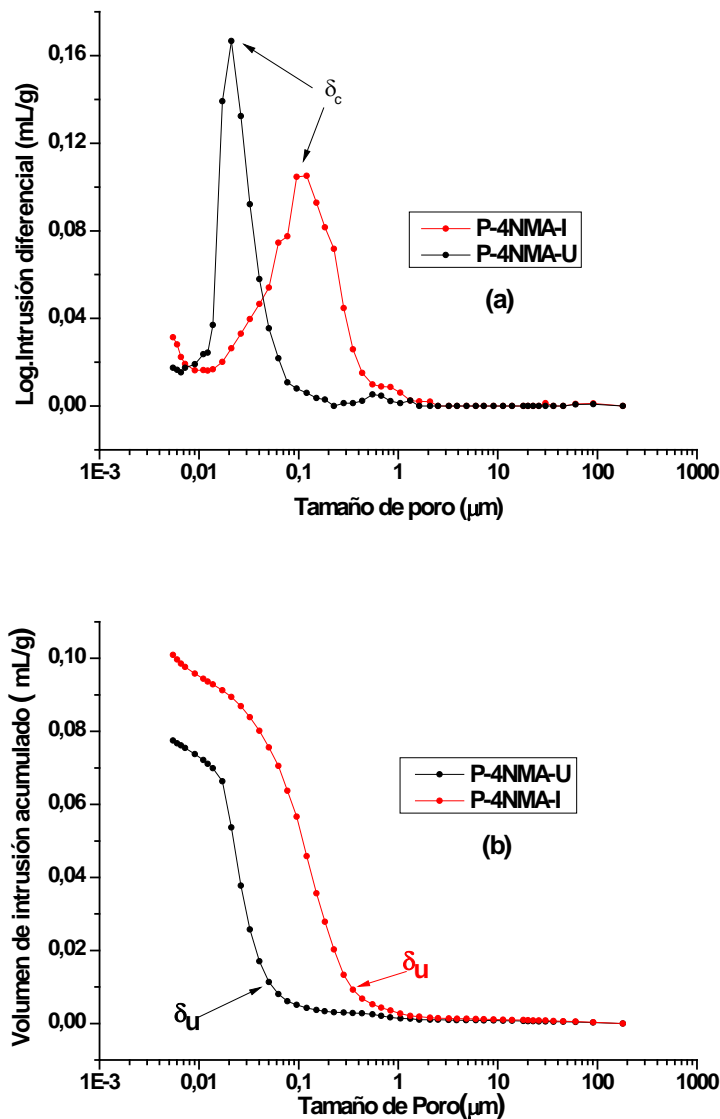


Fig. 5-32: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestra P-4NMA-U y P-4NMA-I a la edad de 28 días de curado

Los resultados recogidos en la **Tabla 5-46** indican que la muestra P-4NMA-U presenta una microestructura porosa más discreta que la muestra P-4NMA-I, es decir, descenso de macroporos y aumento de poros medianos y pequeños, lo que presumiblemente conducirá a muestras con mejores propiedades durables y resistentes.

5.1.3.2 Análisis comparativo entre los tipos de adición y porcentajes de óxido de silicio empleadas para cada tipo de cemento anhidro

Como en el caso de los ensayos anteriores, en este bloque se discuten y comparan los resultados de cada tipo de adición de óxido de silicio empleada para cada uno de los dos cementos anhidros utilizados para preparar las probetas de pasta de cemento.

En primer lugar se discutirán y compararán los resultados de PIM de las muestras preparadas sobre el cemento anhidro ultraval y en segundo lugar las preparadas sobre el CEM I 52.5 R.

5.1.3.2.1 Muestras preparadas sobre cemento anhidro ultraval

Sobre este tipo de cemento se prepararon las muestras empleando dos métodos diferentes de disposición de las adiciones: electrodeposición y el método convencional.

A) Muestras electrodepositadas sobre cemento ultraval

Dentro de este conjunto de muestras de pasta de cemento se discutirán en primer lugar los resultados de las muestras que tienen como adición microsílíce. En segundo lugar se discutirán los resultados de las muestras que presentan nanosílíce y la muestra P-8F2N-U que presenta como adición la mezcla de micro y nanosílíce.

En la *Tabla 5-47* se muestran los resultados obtenidos de PIM para las muestras con adiciones de microsílíce electrodepositada sobre cemento ultraval.

Tabla 5-47: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para el conjunto de muestras ultraval con microsílíce electrodepositada

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-REF-U	0.033	0.077	0.031	13.5	0.075
P-4F-U	0.026	0.061	0.023	11.4	0.062
P-5F-U	0.075	0.358	0.046	13.9	0.077
P-10F-U	0.062	0.286	0.043	12.0	0.068

Puede observarse que la muestra P-5F-U presenta la microestructura más deficitaria; mayor porosidad, y mayor radio medio de todo el conjunto y, por tanto, poros que de media presentan mayor diámetro. Este tipo de situaciones, donde la disposición de microsílíce no conduce a un refinamiento de la estructura porosa han sido descritas con anterioridad (Yajun, 2003).

Por otro lado, se encuentra una mejora en la estructura porosa de las muestras con porcentajes del 4% y del 10%, coherente con los resultados de los análisis previos de ATG/ATD y ^{29}Si -MAS-RMN, y con lo observado en la bibliografía (Kjellsen, 1999; Duan, 2013). En particular, la muestra con mejores prestaciones en este caso es la P-4F-U, dado que en ella la reducción de la porosidad total, del volumen total intruido y del radio medio de los poros presentes es mayor respecto de la referencia. En la *Fig. 5-33 (a)* y *(b)* se muestra la variación del valor de diámetro crítico y diámetro umbral para este conjunto de pastas de cemento, respectivamente. En la *Fig. 5-33 (a)* se observa que únicamente la muestra que presenta menor contenido en microsílíce, es decir P-4F-U, da lugar a un valor de diámetro crítico inferior que la referencia. Una situación análoga se encuentra en la variación del diámetro umbral, tal como muestra la *Fig. 5-33 (b)*. En el caso de la muestra P-10F-U se podría pensar que al tener un diámetro crítico y umbral mayor que la muestra P-REF-U, la adición del 10% de microsílíce sobre este cemento anhidro no da lugar a una estructura porosa más refinada, pero no es así: ya que presenta menores valores de volumen de intrusión total y porosidad total a los de la muestra P-REF-U, y además hay que hacer notar que en esta muestra se generan grandes porcentajes de gel C-S-H de carácter secundario, de manera que este gel rellena algunos espacios capilares disminuyendo el tamaño de poro.

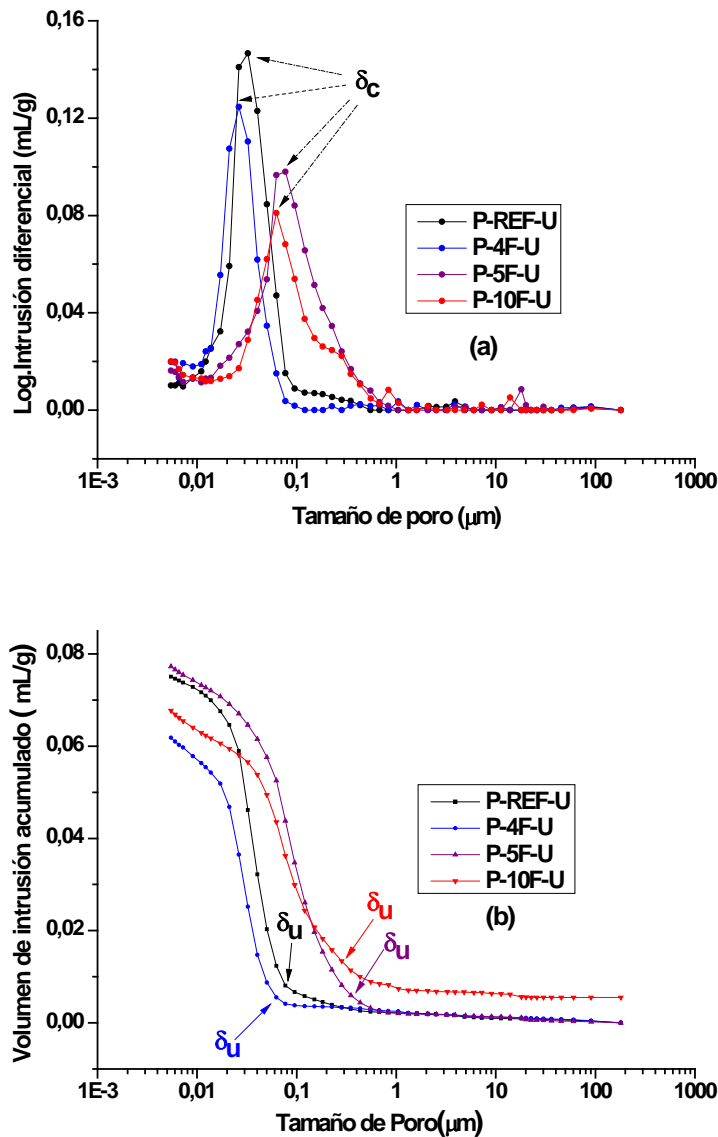


Fig. 5-33: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestra P-4NMA-U y P-4NMA-I a la edad de 28 días de curado

Tabla 5-48: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras con microsíllice electrodepositada sobre cemento ultraval a 28 días de curado

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-REF-U	4.49	68.44	25.70	1.37
P-4F-U	8.96	76.88	12.11	2.50
P-5F-U	5.28	20.20	72.76	1.77
P-10F-U	7.13	19.92	63.60	9.36

En la **Tabla 5-48** se observa que tan solo en el caso de la muestra P-4F-U se encuentran porcentajes mayores de poros capilares pequeños y poros capilares medianos que en la referencia. Así, para esta muestra hay un 4.5% más de poros capilares pequeños y un descenso importante en el porcentaje de poros capilares grandes respecto a la referencia. En la muestra P-10F-U a pesar de descender el porcentaje de poros capilares medianos y aumentar el porcentaje de poros capilares grandes respecto de la P-REF-U, sí se produce un refinamiento de la estructura porosa dado que hay un aumento considerable del porcentaje de capilares pequeños. Dicha situación es concordante con las grandes cantidades de gel C-S-H secundario que genera esta muestra, el cual precipita mejorando significativamente la microestructura porosa de la muestra P-10F-U.

En la **Tabla 5-49** se muestran los resultados obtenidos de PIM para las muestras con adiciones de nanosílice y mezcla de nano y microsílice electrodepositada sobre cemento ultraval.

Tabla 5-49: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para el conjunto de muestras ultraval con nanosílice y mezcla de nano y microsílice electrodepositada

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-REF-U	0.033	0.077	0.031	13.5	0.075
P-4N-U	0.040	0.358	0.047	14.2	0.079
P-10N-U	0.017//0.063	0.123	0.024	16.9	0.104
P-8F2N-U	0.017	0.040	0.021	11.7	0.065

En dicha tabla se observa que únicamente la muestra P-8F2N-U da lugar a una porosidad total y un volumen total intruido inferiores a los de la referencia; dicha situación fue observada previamente en la bibliografía (Oltulu, 2014). A su vez esa muestra P-8F2N-U da lugar a mejores valores de dichos parámetros, y a un menor diámetro crítico, que P-10F-U (ver **Tabla 5-47**), cuya composición se puede considerar similar. Esto parece indicar que la sustitución de un 2% de micro por nanosílice permite cerrar poros más pequeños y por lo tanto discretizar en mayor medida el tamaño de poro de las muestras. En este conjunto de muestras destaca la P-10N-U por su alto contenido en nanosílice. La **Fig. 5-34 (a) y (b)** muestra el logaritmo de intrusión diferencial y el volumen de intrusión acumulado, ambos frente al tamaño de poro. Por un lado la muestra P-10N-U da lugar a un descenso del radio medio respecto de la muestra P-REF-U, pero por otro origina un distribución de diámetro de poro bimodal, por lo que se encuentran dos diámetros críticos, tal y como se observa en la **Fig. 5-34 (a)**. El diámetro crítico más pequeño ($\delta_{c1} = 0.017$) muestra un refinamiento de la estructura porosa respecto de la muestra empleada como referencia pero el otro diámetro crítico muestra el efecto contrario. Además, sus valores de porosidad total y volumen total intruido son mayores que para la muestra P-REF-U. Una posible explicación a la distribución de tamaño de poro bimodal viene dada por las particulares propiedades de las nanopartículas, que presentan una superficie específica muy elevada y en ocasiones se unen entre sí para minimizar su elevada energía superficial; esta situación puede conducir a partículas de mayor tamaño y con ello a porosidad más alta, generándose un modo adicional de distribución de diámetro de poro.

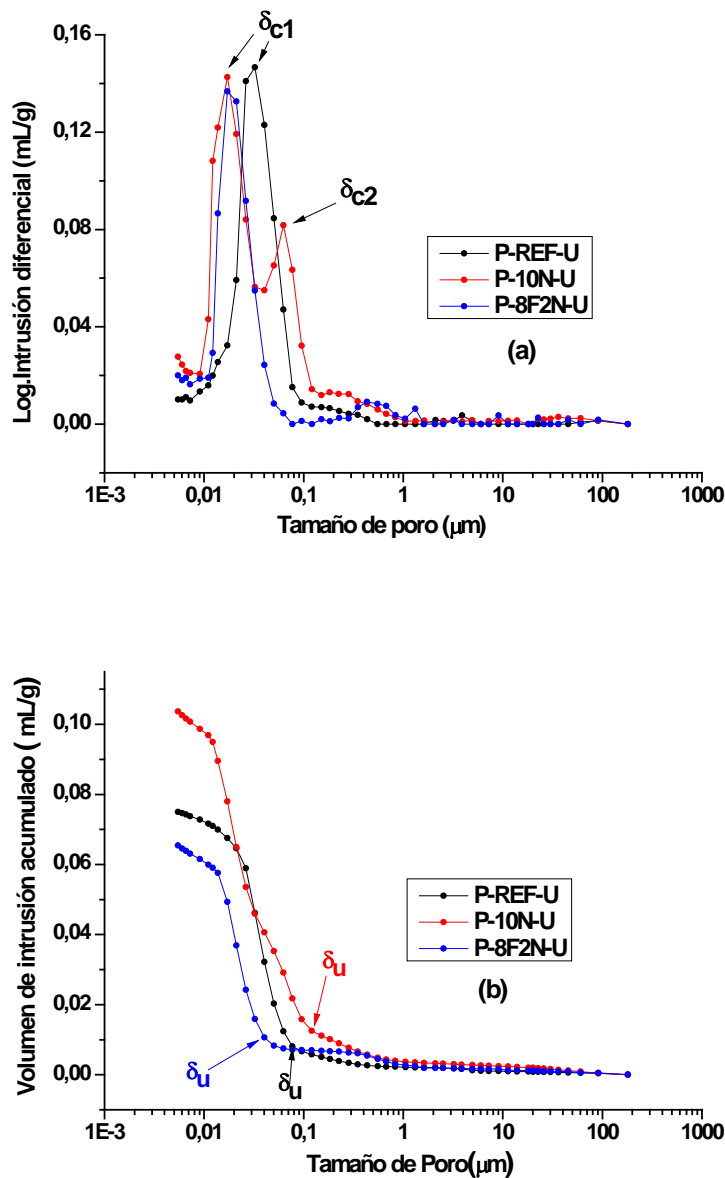


Fig. 5-34: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras P-REF-U, P-10N-U y P-8F2N-U a la edad de 28 días de curado

En la muestra P-4N-U se observan valores mayores de porosidad total, diámetro crítico, radio medio y volumen total de intrusión que en la muestra empleada como referencia, lo que indica que la disposición de nano de este modo no mejora la estructura porosa respecto de la muestra P-REF-U; una situación similar observaron Tobón y col. en muestras que contenían un 5% de nanosílice (Tobón, 2015). En la **Fig. 5-35 (a) y (b)** se aprecia dicho escenario.

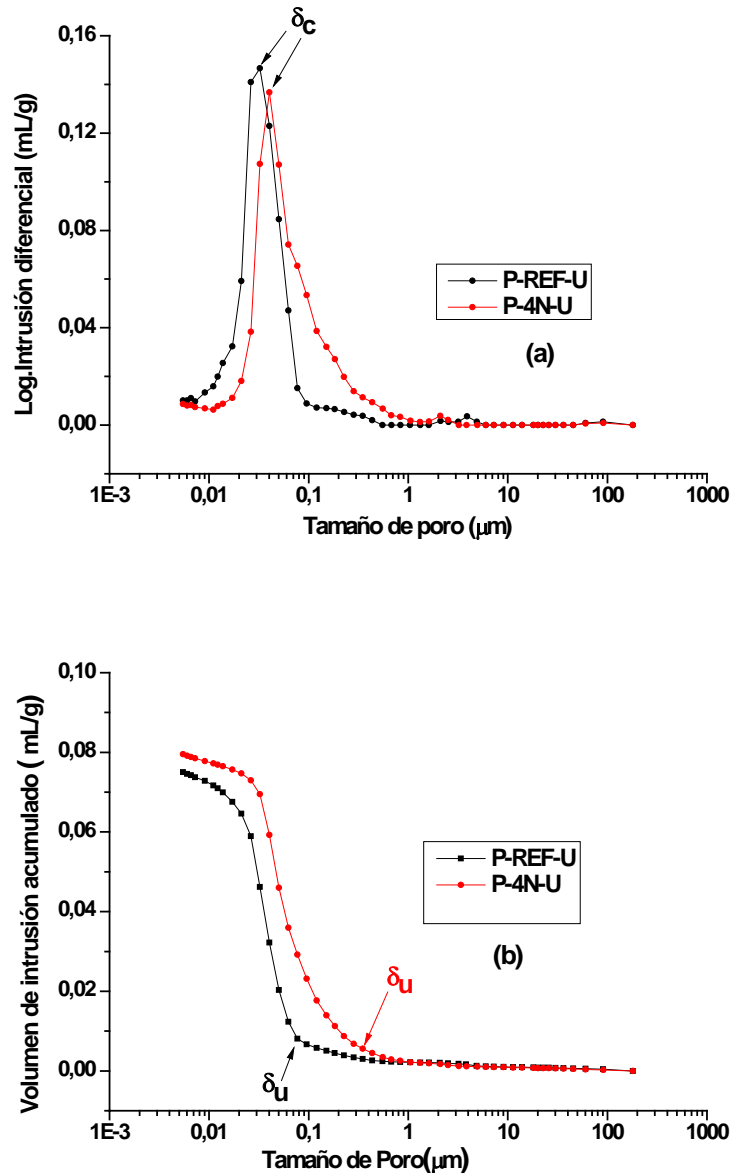


Fig. 5-35: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulada de Hg frente al tamaño de poro para las muestra P-REF-U y P-4N-U a la edad de 28 días de curado.

En la **Tabla 5-50** se observa que en este conjunto de muestras únicamente la P-8F2N-U da lugar a mayores porcentajes de poros capilares pequeños y medianos que la muestra empleada como referencia. Además, esta muestra también da lugar a un valor de poros capilares grandes un 15.4% inferior que la muestra de referencia; esta situación indica que la microestructura porosa de esta muestra se encuentra mucho más refinada.

Como se describe más arriba, la muestra P-10N-U es un caso particular. En esta distribución del tamaño de poro se observa con claridad la bimodalidad antes mencionada; así, por un lado presenta un aumento del 2.1% de poros capilares pequeños respecto de la muestra P-REF-U, lo que indicaría un refinamiento de la microestructura porosa (Tobón, 2015), pero por otro lado se observa un aumento del 5.9% de los poros capilares grandes, lo que indicaría, junto con el descenso en porcentaje de los poros capilares medianos, un desplazamiento del diámetro de poro hacia valores más altos y, por tanto, un empeoramiento de la microestructura porosa.

Tabla 5-50: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras con nano y mezcla de micro y nanosílice electrodepositada sobre cemento ultraval a 28 días de curado

Muestra	Capilares pequeños (2.5 nm < ϕ < 10 nm) (%)	Capilares medianos (10 nm < ϕ < 50 nm) (%)	Capilares grandes (50 nm < ϕ < 10 μ m) (%)	Macroporos ϕ > 10 μ m (%)
P-REF-U	4.49	68.44	25.70	1.37
P-4N-U	2.90	39.26	56.69	1.15
P-10N-U	6.56	53.45	31.63	2.37
P-8F2N-U	8.41	78.89	10.27	2.44

Para la muestra P-4N-U se observa que la adición de nanosílice en este porcentaje da lugar a una microestructura porosa desplazada hacia valores de diámetro de poro mayores que la muestra P-REF-U, lo que indica que esta adición da lugar a una microestructura más desfavorable.

Por último, sería interesante establecer qué tipo de adición bajo este método de disposición da lugar a las muestras con las propiedades más interesantes y prometedoras. Para ello se compararán los pares de muestras:

- P-4F-U y P-4N-U

- P-10F-U y P-10N-U

En las **Tabla 5-51** se recogen los resultados de PIM para las muestras P-4F-U, P-4N-U, P-10F-U y P-10N-U a la edad de 28 días de curado.

Tabla 5-51: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras P-4F-U, P-4N-U, P-10F-U y P-10N-U

Muestra	δ_c (μ m)	δ_u (μ m)	R_m (μ m)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-4F-U	0.026	0.061	0.023	11.4	0.062
P-4N-U	0.040	0.358	0.047	14.2	0.079
P-10F-U	0.062	0.286	0.043	12.0	0.068
P-10N-U	0.017//0.063	0.123	0.024	16.9	0.104

Puede apreciarse que en ambos casos la adición de microsílice por el método de electrodeposición sobre cemento anhidro ultraval da lugar a menores valores de volumen total intruido y porosidad total que las muestras análogas con nanosílice.

En cuanto a los diámetros crítico y umbral (**Fig. 5-36 (a) y (b)** y **Fig. 5-37 (a) y (b)**) se encuentran diferentes comportamientos dependiendo del porcentaje de adición empleado. Cuando el porcentaje es del 4%, la adición de microsílice da lugar a valores de diámetros crítico y umbral inferiores a los de P-4N-U, indicativos de una mayor discretización de los poros de la probeta. Sin embargo, al aumentar el porcentaje se da la situación inversa, observándose que la intrusión de mercurio se hace apreciable a mayores diámetros para la muestra P-10F-U. En cuanto al diámetro crítico, la muestra P-10N-U, al presentar una distribución bimodal, uno de esos modos se corresponde con un valor de diámetro crítico inferior al de la muestra P-10F-U

pero en el otro modo el diámetro crítico coincide con el de la muestra P-10F-U. Además, parece que este segundo modo tiene más peso en el conjunto de la microestructura porosa dados los valores de porosidad total y volumen total intruido.

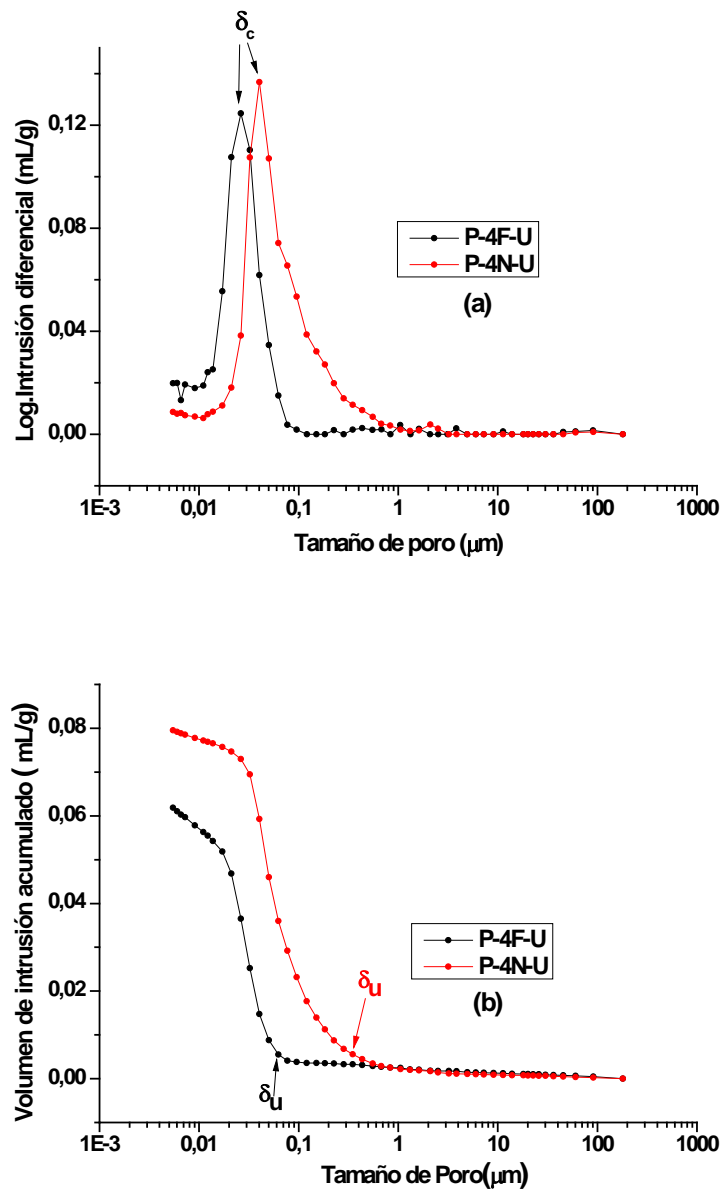


Fig. 5-36: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestra P-4F-U y P-4N-U a la edad de 28 días de curado

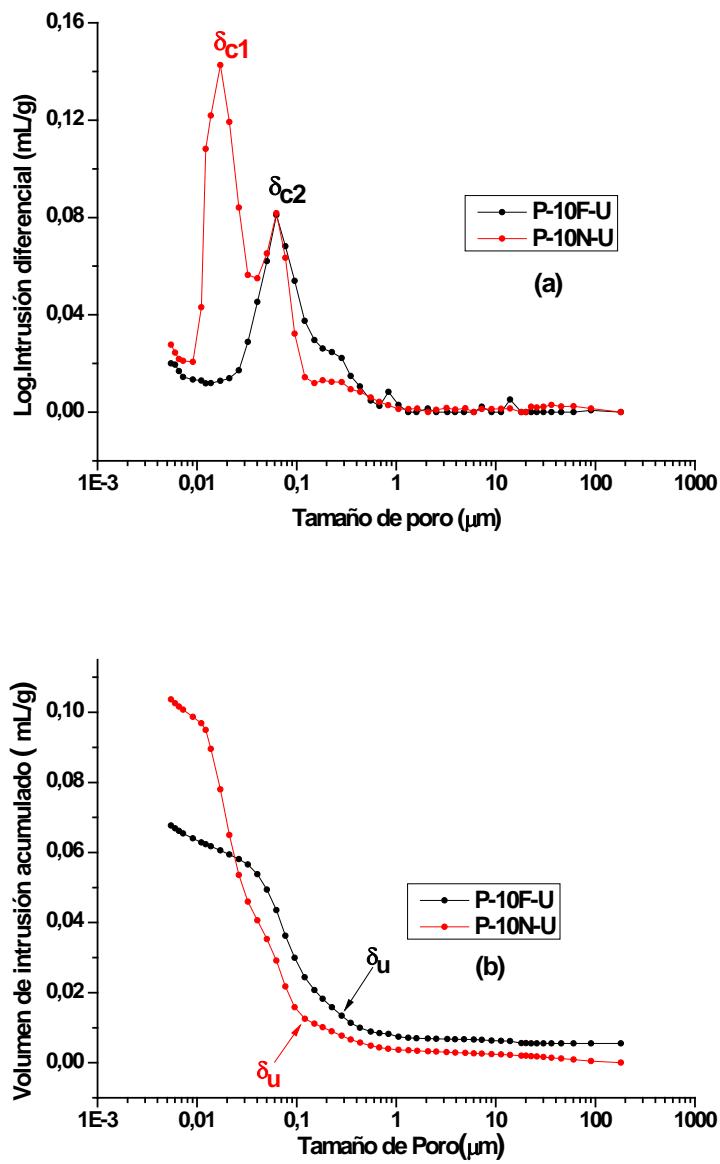


Fig. 5-37: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestra P-10F-U y P-10N-U a la edad de 28 días de curado

En la **Tabla 5-52** se observa que, para un 4% de adición, la muestra que contiene microsílíce da lugar a un menor porcentaje de poros capilares grandes que la muestra P-4N-U, cifrándose ese descenso en un 44.6%, lo que indica un mayor refinamiento de la estructura porosa. Además, se produce un gran aumento de los poros capilares pequeños (6.1%) y medianos (37.6%), lo que parece poner de manifiesto un significativo desplazamiento del diámetro de poro en la muestra P-4F-U hacia valores menores que en la muestra P-4N-U.

Cuando el porcentaje asciende al 10% la situación es algo más compleja. Aunque la muestra con microsílíce presenta un mayor porcentaje de poros capilares pequeños que la muestra P-10N-U, de forma semejante a lo descrito para el 4% de adición, también se observa el doble de poros capilares grandes. Atendiendo a factores discutidos anteriormente como la porosidad total o el volumen total intruido, podría establecerse que la muestra P-10F-U presenta una estructura porosa más discreta.

Tabla 5-52: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-4F-U, P-4N-U, P-10F-U y P-10N-U, a la edad de 28 días de curado.

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-4F-U	8.96	76.88	12.11	2.50
P-4N-U	2.90	39.26	56.69	1.15
P-10F-U	7.13	19.92	63.60	9.36
P-10N-U	6.56	53.45	31.63	2.37

B) Muestras con método de adición convencional sobre cemento ultraval

En la **Tabla 5-53** se recogen los resultados de PIM para las muestras con microsílíce y nanosílíce dispuesta de modo convencional en sustitución de cemento anhidro ultraval.

Tabla 5-53: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para el conjunto de muestras ultraval con adición de nano y microsílíce de modo convencional en pasta de cemento.

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-REF-U	0.033	0.077	0.031	13.5	0.075
P-4FMA-U	0.032	0.280	0.033	15.1	0.086
P-10FMA-U	0.040	0.232	0.032	15.5	0.090
P-4NMA-U	0.020	0.050	0.023	13.7	0.077

Puede observarse que la adición de modo convencional, tanto de nano como de microsílíce sobre el cemento anhidro ultraval, da lugar a mayores valores de porosidad total y volumen total intruido que en la muestra P-REF-U, dicha situación fue descrita con anterioridad por otros autores (Du, 2014; Hou, 2015). Aunque el uso de microsílíce da lugar a un aumento de la porosidad total (2%) claramente mayor que el de nanosílíce (0.2%).

En lo que se refiere al radio medio, se encuentran comportamientos dispares dependiendo del tipo de adición empleada. Por un lado, al usar microsílíce se produce un incremento del radio medio de poro en las muestras respecto de P-REF-U. Sin embargo, al emplear nanosílíce se encuentra un descenso del radio medio, indicativo de que esa estructura porosa es más discreta

que la de la muestra P-REF-U, en buen acuerdo con lo recogido en la bibliografía (Said, 2012). En cuanto a la variación de los diámetros crítico y umbral (*Fig. 5-38 (a) y (b)*) también se encuentran distintas evoluciones dependiendo del tipo de adición empleada: así, cuando se usa como adición microsílíce el diámetro crítico se mantiene o aumenta respecto a la referencia. Por otra parte el diámetro umbral aumenta de modo considerable cuando se adiciona microsílíce, lo que indica menor refinamiento de la estructura porosa de estas muestras. En cambio, cuando la adición es de nanosílíce se produce un descenso tanto del diámetro umbral como del diámetro crítico respecto de la referencia, tal y como cabría esperar (Kong, 2012). En resumen, parece claro que la nanosílíce dispuesta de modo convencional sobre el cemento anhidro ultraval da mejores prestaciones que la adición de microsílíce por este método y mejora la microestructura porosa de las probetas respecto de la muestra P-REF-U.

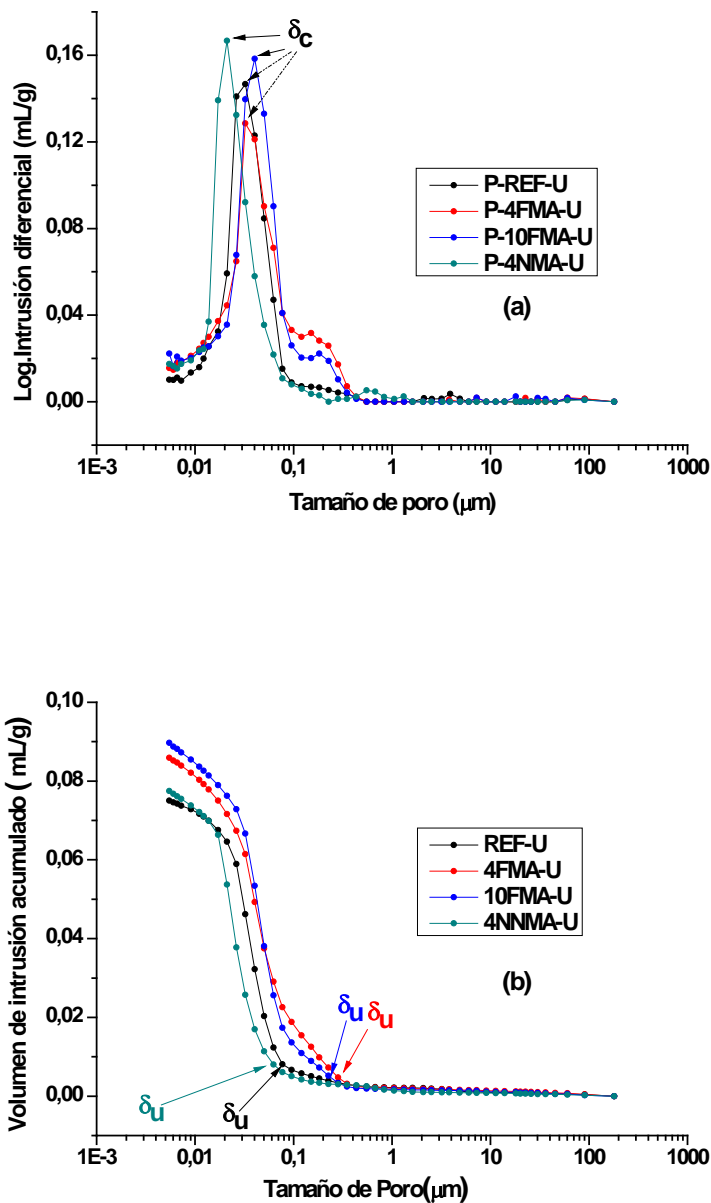


Fig. 5-38: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras P-REF-U, P-4FMA-U, P-10FMA-U y P-4NMA-U a la edad de 28 días de curado

En la **Tabla 5-54** se observa cómo todas las muestras con adiciones de micro y nanosílice dan lugar a un aumento del volumen de poros capilares pequeños respecto de la muestra P-REF-U. La comparación del resto de poros capilares indica que únicamente P-4NMA-U mejora la estructura porosa, dado que solo ésta experimenta un aumento de los poros capilares medianos (10.0%) y un descenso de los poros capilares grandes (12.0%), respecto de la referencia.

Tabla 5-54: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-REF-U, P-4FMA-U, P-10FMA-U y P-4NMA-U, a la edad de 28 días de curado

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-REF-U	4.49	68.44	25.70	1.37
P-4FMA-U	6.50	49.83	42.07	1.60
P-10FMA-U	6.69	50.85	41.20	1.25
P-4NMA-U	6.88	78.44	13.65	1.03

5.1.3.2.2 Muestras preparadas con método de adición convencional sobre CEM I 52.5 R

Dentro de este conjunto de muestras de pasta de cemento se discutirán, en primer lugar, los resultados de las muestras con adición de microsílice y, en segundo lugar, los de las muestras con nanosílice.

En la **Tabla 5-55** se recogen los resultados de PIM para las muestras con microsílice dispuesta de modo convencional en sustitución de cemento anhidro tipo CEM I 52.5 R.

Tabla 5-55: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para el conjunto de muestras de pasta de cemento con adición de microsílice de modo convencional sobre CEM I 52.5 R

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-REF-I	0.063	0.148	0.053	15.5	0.086
P-4FMA-I	0.062	0.120	0.044	16.7	0.093
P-5FMA-I	0.094	0.811	0.061	17.8	0.101
P-10FMA-I	0.121	0.430	0.067	17.4	0.099

En la **Tabla 5-55** se observa que la adición de microsílice de modo convencional sobre el cemento anhidro tipo I da lugar a mayor porosidad total y volumen total de intrusión en las probetas que en la muestra empleada como referencia, lo que parece indicar que la adición de microsílice sobre este cemento no da lugar a mejoras en la estructura porosa, tal y como describieron Yajun y col. (Yajun, 2003). También se observa, como tendencia general, un incremento del radio medio y un desplazamiento del diámetro crítico hacia tamaños de poro mayores en estos especímenes respecto de la referencia, indicativos de que no se mejora su estructura porosa. De hecho, tal como se observa en la **Fig. 5-39 (a)**, a medida que aumenta el porcentaje de adición de microsílice se produce un incremento paulatino del diámetro crítico en las muestras, lo que indica que este método no es adecuado para mejorar la microestructura porosa de las muestras.

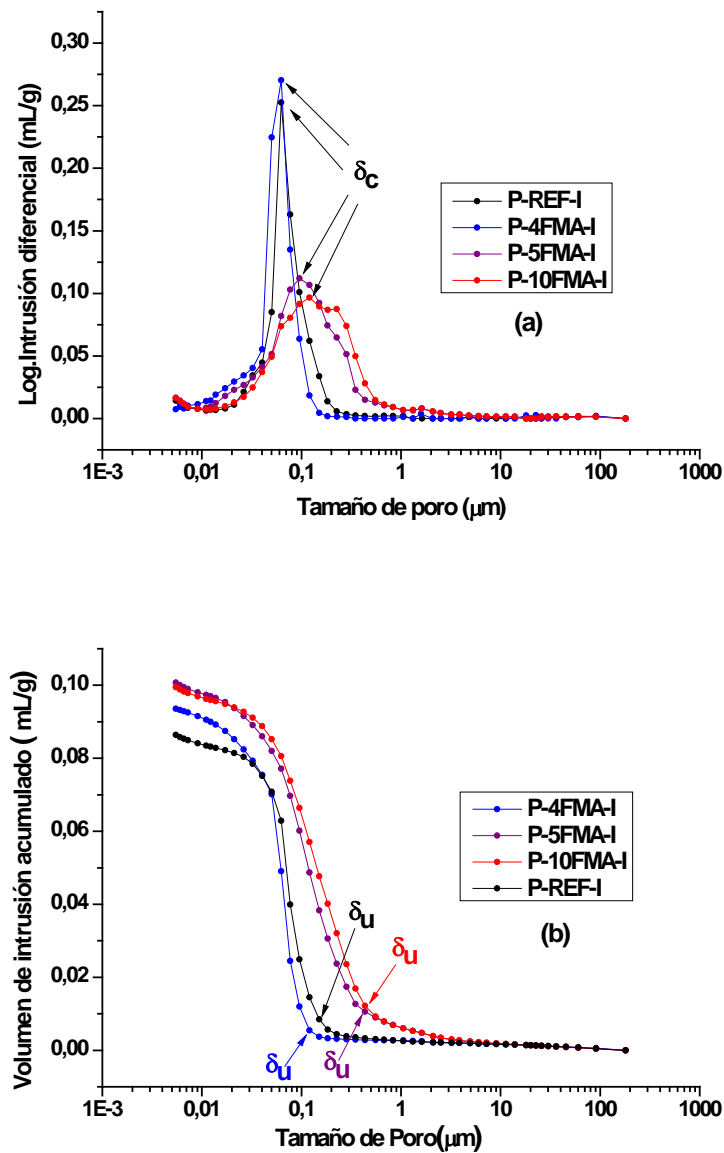


Fig. 5-39: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras P-REF-I, P-4FMA-I, P-5FMA-I y P-10FMA-I a la edad de 28 días de curado

En la **Tabla 5-56** se observa cómo la adición de microsílíce de modo convencional sobre cemento anhidro tipo CEM I 52.5 R no modifica en grandes términos la distribución porosa, dado que las distribuciones de las muestras con adiciones son muy similares a la de la empleada como referencia. En todo caso, se observa algo de mejora en la muestra P-4FMA-I con un pequeño aumento en el porcentaje de poros capilares medianos y un descenso en los poros de mayor tamaño.

Tabla 5-56: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-REF-I, P-4FMA-I, P-5FMA-I y P-10FMA-I, a la edad de 28 días de curado

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ }\mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \text{ }\mu\text{m}$ (%)
P-REF-I	3.42	14.56	80.07	1.94
P-4FMA-I	3.17	21.88	73.11	1.84
P-5FMA-I	3.31	15.30	79.56	1.82
P-10FMA-I	3.26	11.13	83.73	1.88

En la **Tabla 5-57** se recogen los resultados de PIM para las muestras con nanosílíce dispuesta de modo convencional en sustitución de cemento anhidro tipo CEM I 52.5 R.

Tabla 5-57: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para el conjunto de muestras con adición de nanosílíce de modo convencional sobre CEM I 52.5 R

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-REF-I	0.063	0.148	0.053	15.5	0.086
P-4NMA-I	0.121	0.351	0.045	18.0	0.101
P-10NMA-I	1.356	2.080	0.085	19.1	0.099

Puede observarse una situación análoga a la encontrada en las muestras con adiciones de microsílíce, ya que las muestras presentan mayor porosidad total y volumen total intruido que la de referencia; por ejemplo, incrementos del 2.5% para la muestra P-4NMA-I y del 3.6% para P-10NMA-I. La misma tendencia se encuentra en la variación del diámetro crítico, como puede apreciarse en la **Fig. 5-40 (a)**. En dicha figura también se observa el caso singular de la muestra P-10NMA-I, en la que la adición de nanosílíce en un 10% provoca un desplazamiento del diámetro crítico elevado respecto de la muestra P-REF-I; es decir, no solo no se discretiza el tamaño de poro de la probeta sino que lo empeora de modo considerable desplazándose el grueso de los poros de la muestra hasta 1.3 μm . Además, en esta muestra se observa otra zona, en torno a 0.08 μm , donde la intrusión de Hg es elevada. Esta situación puede explicarse teniendo en cuenta la baja hidratación de esta muestra a 28 días de curado, que estimada a partir de ATG/ATD es del 52.0%, de manera que la zona donde se sitúa el diámetro crítico de la muestra se correspondería con las fases no hidratadas y la zona centrada en torno a 0.08 μm con las fases hidratadas, dado que es coincidente con las zonas de porosidad de las muestra P-REF-I y P-4NMA-I. Otra posible explicación a la distribución porosa de la muestra P-10NMA-I, es que el porcentaje de nanosílíce dispuesto haya sido demasiado elevado conduciendo a una mala dispersión de la adición en la probeta. En la **Fig. 5-40 (b)** se observa que el aumento del porcentaje de adición de nanosílíce produce un aumento de diámetro umbral.

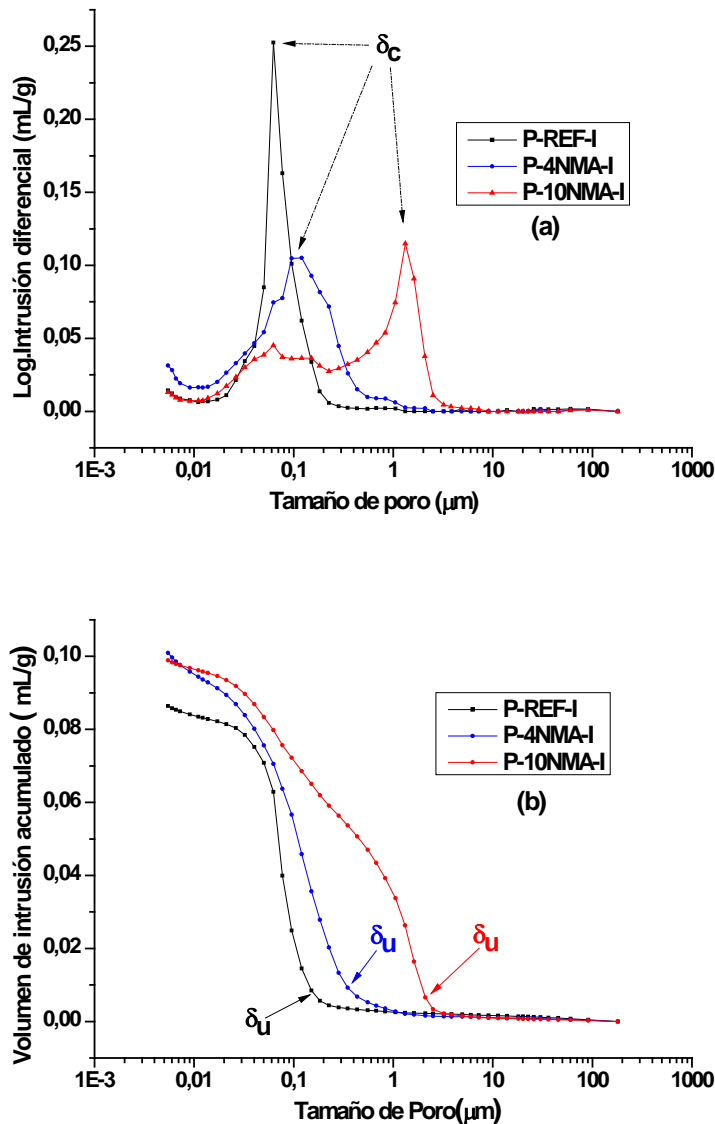


Fig. 5-40: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras P-REF-I, P-4NMA-I y P-10NMA-I a la edad de 28 días de curado

En la **Tabla 5-58** se observa que la muestra P-4NMA-I presenta un mayor porcentaje de poros capilares pequeños y medianos a la vez que reduce su porcentaje de poros capilares grandes y macroporos respecto a la referencia. Esta distribución porosa indica que, a pesar de presentar una porosidad total mayor que la muestra P-REF-I, la adición de un 4% de nanosílice da lugar a una microestructura porosa más refinada que la de referencia, estando el aumento del volumen porcentual de los poros capilares pequeños en torno al 50%. Esta distribución porosa puede explicarse teniendo en cuenta la elevada actividad puzolánica de la nanosílice que al reaccionar provoca una reducción importante de portlandita, generándose C-S-H secundario que, al precipitar, tapona los poros de mayor tamaño y, de este modo, la distribución del tamaño de poro se desplaza a menores diámetros estando de acuerdo con los precedentes bibliográficos (Shih, 2006; Tobón, 2012). En cuanto a la muestra P-10NMA-I, coherentemente con lo esperado teniendo en cuenta lo anteriormente descrito, la distribución porosa se ve desplazada hacia mayores tamaños de poro, encontrándose un mayor porcentaje de poros capilares grandes

y una reducción del volumen porcentual de poros capilares pequeños y medianos respecto de la muestra P-REF-I. Por todo ello, puede decirse que la muestra P-10NMA-I presenta una microestructura porosa menos consolidada.

Tabla 5-58: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-REF-I, P-4NMA-I y P-10NMA-I, a la edad de 28 días de curado

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ }\mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \text{ }\mu\text{m}$ (%)
P-REF-I	3.42	14.56	80.07	1.94
P-4NMA-I	6.50	18.59	73.81	1.09
P-10NMA-I	2.77	12.90	83.35	0.98

Por último, sería interesante establecer qué tipo de adición bajo este método de disposición da lugar a las muestras con las propiedades más interesantes y prometedoras. Para ello se compararán los pares de muestras:

- *P-4FMA-I* y *P-4NMA-I*

- *P-10FMA-I* y *P-10NMA-I*

En las *Tablas 5-59* y *5-60* se recogen los resultados de PIM para las muestras P-4FMA-I, P-4NMA-I, P-10FMA-I y P-10NMA-I a la edad de 28 días de curado.

Tabla 5-59: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras P-4FMA-I, P-4NMA-I, P-10FMA-I y P-10NMA-I a 28 días de curado

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-4FMA-I	0.062	0.120	0.044	16.7	0.093
P-4NMA-I	0.121	0.351	0.045	18.0	0.101
P-10FMA-I	0.121	0.430	0.067	17.4	0.099
P-10NMA-I	1.356	2.080	0.085	19.1	0.099

En la *Tabla 5-59* se observa que la disposición manual de la microsíllice da lugar a muestras con menores porosidades totales que las muestras donde se empleó nanosíllice. Además, a medida que aumenta el porcentaje de adición, (independientemente del tamaño de la misma), se produce un aumento de la porosidad total de la probeta. Dicha tendencia también se observa en el radio medio y el volumen de total de intrusión.

Por otro lado, en las *Fig. 5-41 (a)* y *(b)* y *Fig. 5-42 (a)* y *(b)* se aprecia cómo para un mismo porcentaje de adición las muestras con nanosíllice presentan mayores diámetros críticos y umbrales. Además, la tendencia general es a un aumento de dichos radios al aumentar el porcentaje de adición.

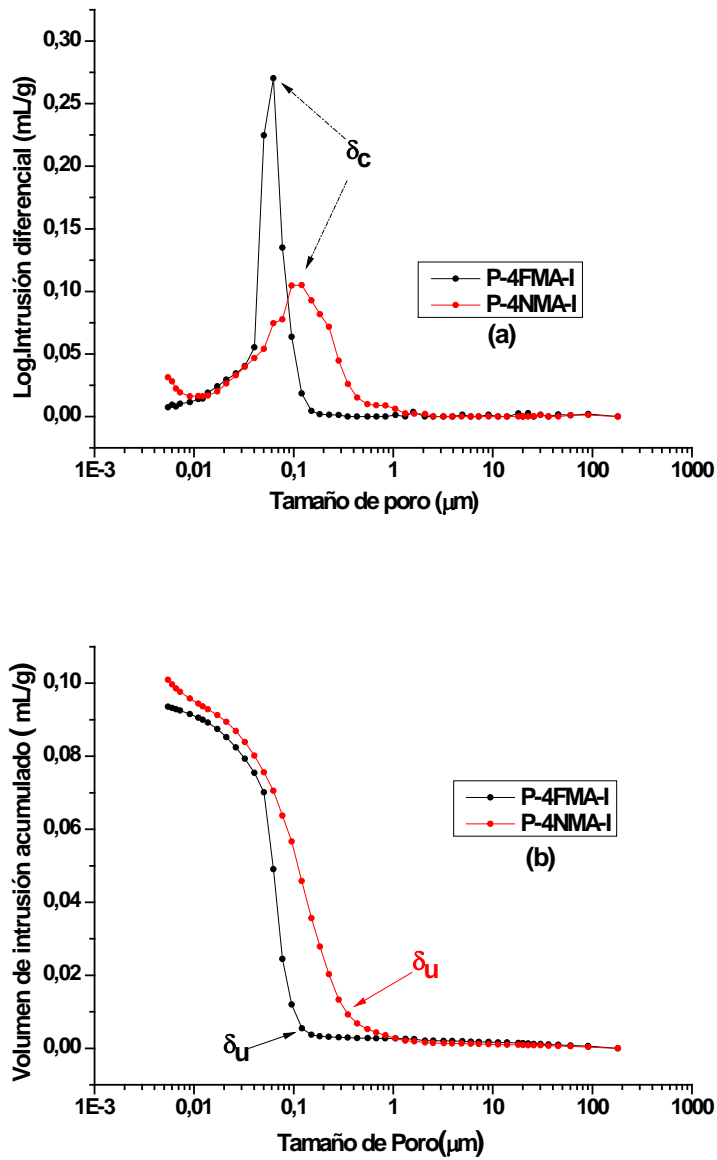


Fig. 5-41: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras P-4FMA-I y P-4NMA-I a la edad de 28 días de curado

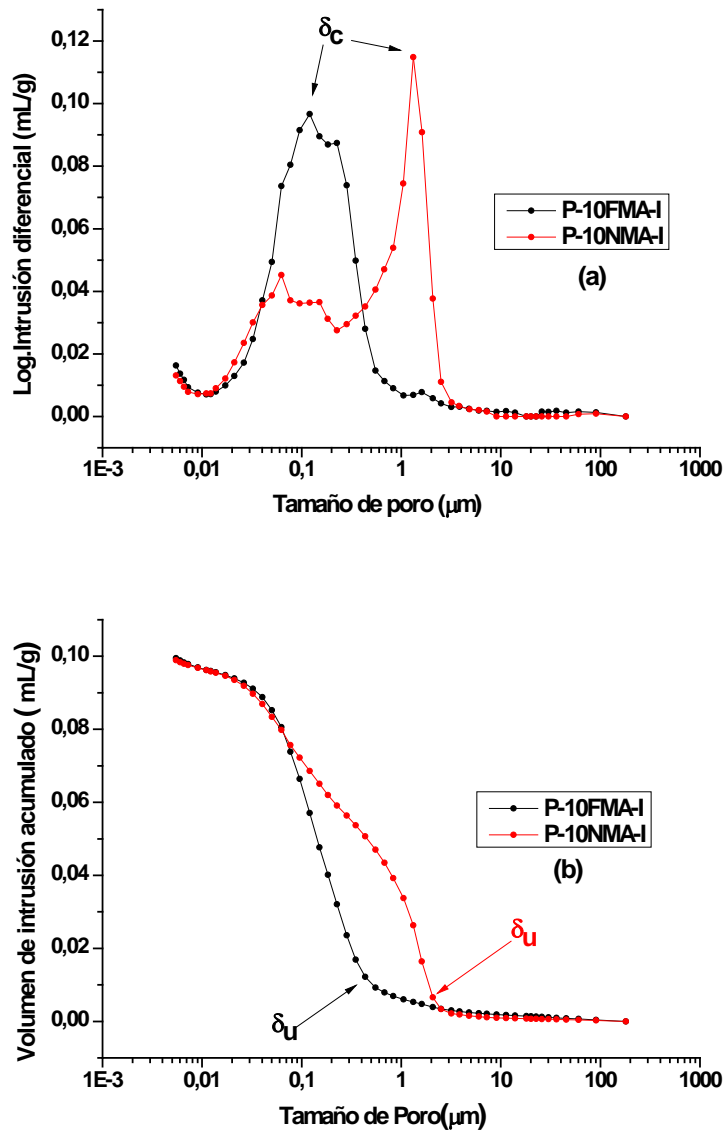


Fig.5-42: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras P-10FMA-I y P-10NMA-I a la edad de 28 días de curado

Cuando la adición es del 4%, se encuentra una distribución del tamaño de poro desplazada hacia diámetros menores en la muestra con nanosílice (*Tabla 5-60*), mientras que en las muestras de microsílice la misma tendencia se observa con un porcentaje de adición del 10%. En este caso, al igual que en el caso anterior, la muestra P-10NMA-I presenta el mismo porcentaje de poros capilares grandes pero menor porcentaje de poros capilares pequeños, lo que la convierte en menos interesante, desde el punto de vista durable, que la muestra P-10FMA-I.

Tabla 5-60: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-REF-I, P-4NMA-I y P-10NMA-I, a la edad de 28 días de curado

Muestra	Capilares pequeños (2.5 nm < ϕ < 10 nm) (%)	Capilares medianos (10 nm < ϕ < 50 nm) (%)	Capilares grandes (50 nm < ϕ < 10 μ m) (%)	Macroporos ϕ > 10 μ m (%)
P-4FMA-I	3.17	21.88	73.11	1.84
P-4NMA-I	6.50	18.59	73.81	1.09
P-10FMA-I	3.26	11.13	83.73	1.88
P-10NMA-I	2.77	12.90	83.35	0.98

5.1.3.3 Análisis comparativo de los métodos de disposición de adiciones sobre cemento anhidro ultraval

En esta sección se discutirá qué método de disposición de las adiciones da lugar a mejores resultados. Con el objetivo de facilitar la comparación, ésta se ha realizado por pares de muestras:

- P-4F-U y P-4FMA-U
- P-10F-U y P-10FMA-U
- P-4N-U y P-4NMA-U

En las *Tablas 5-61 y 5-62* se recogen los resultados de PIM para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U.

Tabla 5-61: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U

Muestra	δ_c (μ m)	δ_u (μ m)	R_m (μ m)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-4F-U	0.026	0.061	0.023	11.4	0.062
P-4FMA-U	0.032	0.280	0.033	15.1	0.086

En la *Tabla 5-61* puede observarse que el método de deposición electrostática de la microsílíce conduce a probetas con menor porosidad total, volumen total intruido y radio medio que el método de disposición convencional. Es destacable la sensible mejora que se produce en la porosidad total de las probetas cuando la microsílíce se electrodeposita, cifrándose la reducción de la porosidad total en la muestra P-4F-U en un 3.7% respecto de la muestra P-4FMA-U. Además, tal como puede deducirse de la *Fig. 5-43 (a) y (b)*, cuando la microsílíce se electrodeposita sobre el cemento anhidro ultraval se produce un sensible descenso del diámetro crítico y del diámetro umbral.

Tabla 5-62: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U a la edad de 28 días de curado.

Muestra	Capilares pequeños (2.5 nm < ϕ < 10 nm) (%)	Capilares medianos (10 nm < ϕ < 50 nm) (%)	Capilares grandes (50 nm < ϕ < 10 μ m) (%)	Macroporos ϕ > 10 μ m (%)
P-4F-U	8.96	76.88	12.11	2.50
P-4FMA-U	6.50	49.83	42.07	1.60

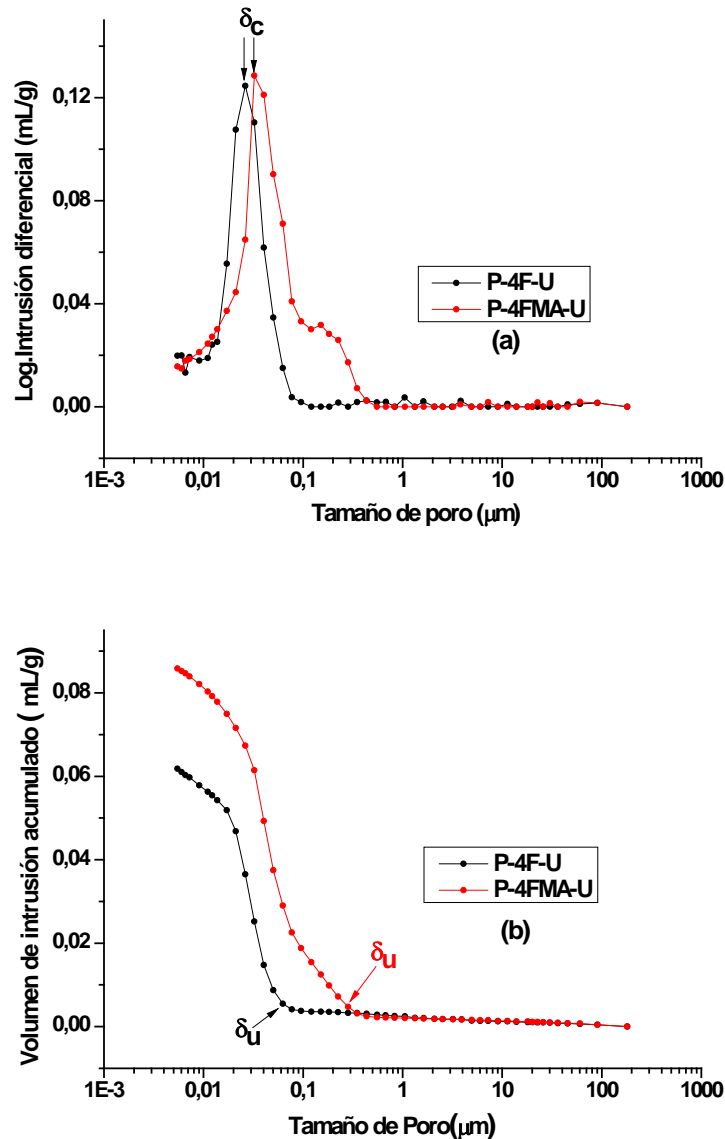


Fig. 5-43: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras P-4F-U y P-4FMA-U a la edad de 28 días de curado.

En la **Fig. 5-43 (a)** se observa un pequeño hombro centrado en torno a 0.17 micras en la muestra P-4FMA-U, debido a la microsilíce que ha quedado sin reaccionar y que da lugar a esas porosidades. Esta situación es concordante con lo encontrado en el espectro de ^{29}Si -MAS-RMN de esta muestra en el que aparecían señales del tipo Q^4 que se refieren a la microsilíce que ha quedado sin reaccionar.

Se observa en la **Tabla 5-62** que la electrodeposición de la microsilíce en este porcentaje da lugar a una microestructura porosa desplazada hacia diámetros de poro más bajos, es decir se encuentra en la muestra P-4F-U una microestructura más refinada, presentando un mayor porcentaje de poros capilares pequeños (2.5%) y poros capilares medianos (27.0%) que la

muestra P-4FMA-U. Además, se produce un descenso considerable de los poros capilares grandes, donde se reduce ese tipo de porosidad en un 30.0% respecto de la muestra P-4FMA-U

En las *Tablas 5-63 y 5-64* se recogen los resultados de PIM para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U.

Tabla 5-63: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U.

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
P-10F-U	0.062	0.286	0.043	12.0	0.068
P-10FMA-U	0.040	0.232	0.032	15.5	0.090

En la *Tabla 5-63* se observa que para un 10% de adición de microsílíce el método de electrodeposición da lugar a probetas con menores porcentajes de porosidad total y volumen total intruido que en la muestra P-10FMA-U. En este caso la reducción de porosidad total para la muestra P-10F-U respecto de la muestra P-10FMA-U se sitúa en el 3.5%. Sin embargo, cuando el porcentaje de adición es más elevado se obtiene menor radio medio, menor diámetro umbral y menor diámetro crítico en la muestra donde la adición se dispuso de modo convencional que en la muestra P-10F-U.

Tabla 5-64: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U, a la edad de 28 días de curado

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-10F-U	7.13	19.92	63.60	9.36
P-10FMA-U	6.69	50.85	41.20	1.25

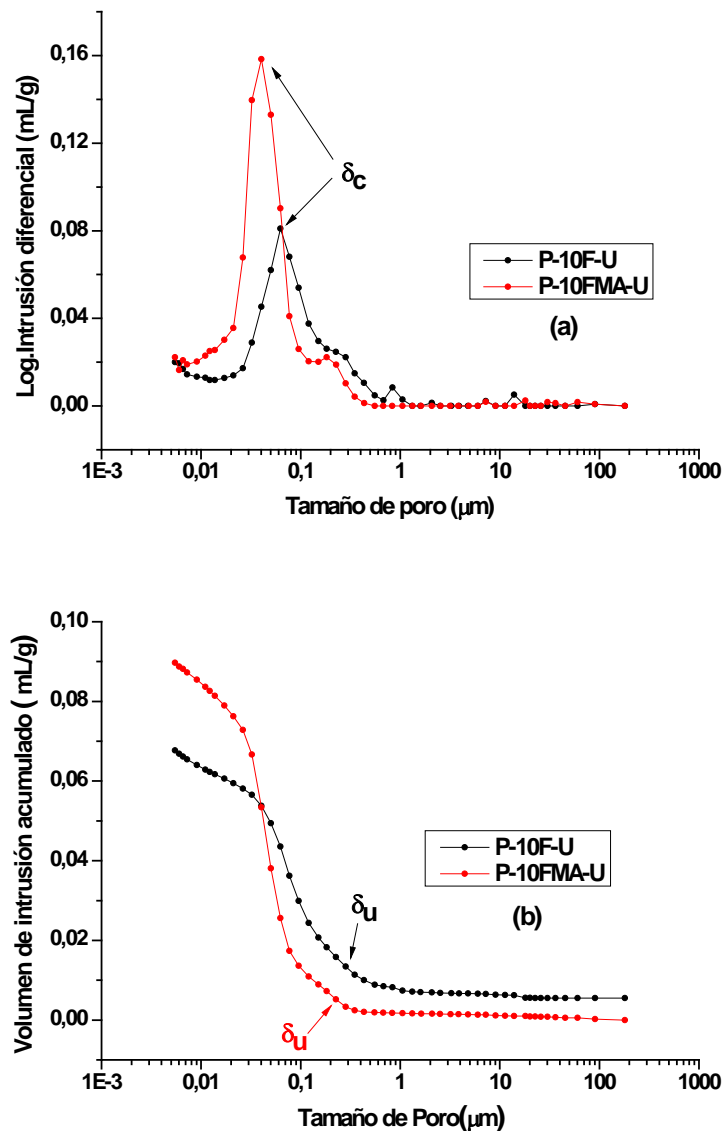


Fig. 5-44: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U a la edad de 28 días de curado

En la **Fig. 5-44 (a)** puede apreciarse que la muestra P-10FMA-U presenta un menor diámetro crítico que P-10F-U. En ambas se observa un pequeño hombro en torno a $0.3 \mu\text{m}$; dicha contribución a la porosidad total de las probetas se debe a la parte de microsilíce que ha quedado sin reaccionar, situación que se confirma mediante ^{29}Si -MAS-RMN, ya que en los espectros correspondientes aparecen señales del tipo Q^4 .

En la **Tabla 5-64** puede observarse que la disposición de la microsilíce sobre el cemento anhidro ultraval por electrodeposición da lugar a un menor porcentaje de poros capilares pequeños que la muestra P-10FMA-U. Por el contrario, encontramos un menor porcentaje de poros capilares medianos y un mayor porcentaje de poros capilares grandes y macroporos en la muestra P-10F-U. Esta situación de la distribución del tamaño de poro podría indicar que la muestra P-10FMA-U presenta una microestructura porosa más refinada que la muestra P-10F-U, pero un análisis más detallado permite deducir que la situación más probable no es ésta.

En primer lugar, como se mencionó anteriormente, la muestra P-10F-U presenta un porcentaje muy inferior al de la muestra P-10FMA-U en dos parámetros importantes como son la porosidad total y el volumen total intruido; es decir, la muestra P-10F-U no solo es menos porosa que la muestra P-10FMA-U sino que el volumen de sus poros es muy inferior, habida cuenta de su valor de volumen total intruido. En segundo lugar, debemos fijarnos en la capacidad de ambas muestras para generar C-S-H secundario, dado que este tipo de gel provoca el taponamiento de los poros al precipitar. Atendiendo a este parámetro se observa (*Tabla 5-22*) que la muestra P-10F-U, a la edad de 28 días de curado, da lugar a un 3.3% más de este tipo de gel que la muestra P-10FMA-U. Teniendo en cuenta estas consideraciones, los resultados obtenidos parecen indicar que la muestra P-10F-U presenta una microestructura porosa más cerrada.

En último lugar, en las *Tablas 5-65 y 5-66* se recogen los resultados de PIM para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U.

Tabla 5-65: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ii} para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ii} (mL/g)
P-4N-U	0.040	0.358	0.047	14.2	0.079
P-4NMA-U	0.020	0.050	0.023	13.7	0.077

En la *Tabla 5-65* se observa que la muestra P-4NMA-U presenta porcentajes de porosidad total y volumen total intruido menores que la muestra P-4N-U, por lo que puede establecerse que, para la adición de nanosílice, el método de adición convencional sobre cemento anhidro ultraval da mejores resultados que el método de electrodeposición. Además, en la *Fig. 5-45 (a) y (b)* se observa un descenso drástico en el diámetro crítico y el diámetro umbral respecto de la muestra P-4N-U. Así, en la muestra P-4NMA-U el valor del diámetro crítico desciende un 50% y el valor del diámetro umbral es siete veces menor que en la muestra P-4N-U.

Por último, también se encuentra en la muestra P-4NMA-U que el valor del radio medio es la mitad del valor de este parámetro para la muestra P-4N-U. Todas estas mejoras de la muestra P-4NMA-U respecto de la muestra P-4N-U parecen indicar que la muestra P-4NMA-U presenta una microestructura porosa más consolidada, más refinada y con un tamaño de poro menor.

Tabla 5-66: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U, a la edad de 28 días de curado

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
P-4N-U	2.90	39.26	56.69	1.15
P-4NMA-U	6.88	78.44	13.65	1.03

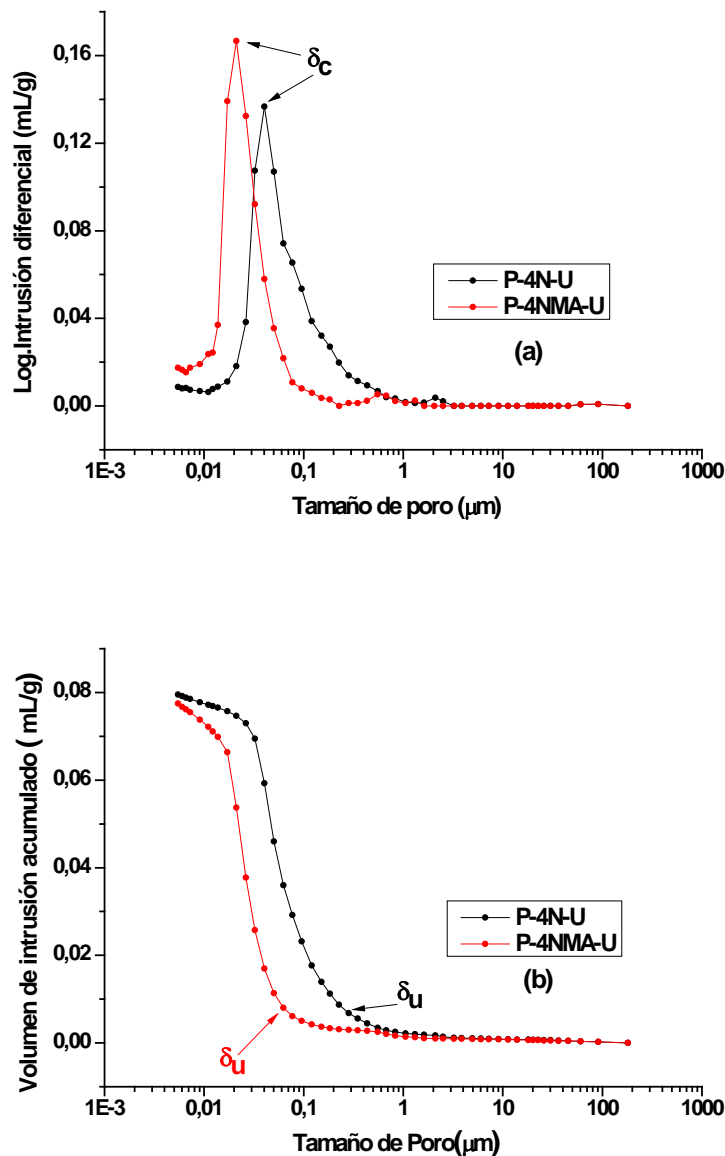


Fig. 5-45: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U a la edad de 28 días de curado

Atendiendo a los resultados de la **Tabla 5-66** se puede establecer que la muestra P-4NMA-U presenta una microestructura porosa desplazada hacia diámetros de poro menores que la muestra P-4N-U, ya que presenta mayores porcentajes de poros capilares pequeños y poros capilares medianos que la muestra en la que se dispone la nanosílice por electrodeposición. Así, en la muestra P-4NMA-U se observa un 4.0% más de poros capilares pequeños y un 39.2% más de poros capilares medianos que en la muestra P-4N-U. Además, tiene lugar una gran reducción en el porcentaje de poros capilares grandes (43.0%) en la muestra P-4NMA-U respecto de la muestra P-4N-U.

5.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante el empleo de la DRX se han identificado las diferentes fases presentes en cada una de las muestras preparadas en este trabajo y ha podido seguirse de manera cualitativa la evolución de la hidratación de las muestras con el aumento de la edad de curado.

Se observa para todas las muestras objeto de estudio, (desde la **Fig. 4-90** a la **Fig. 4-104** (de la pág. 89 a la pág. 91)), un aumento en la hidratación de las fases anhidras y, por lo tanto, en la producción de geles C-S-H, al pasar de 7 a 28 días de edad de curado y, complementariamente, una pérdida de cristalinidad, visible en la zona de 2θ en torno a 30° , que se traduce en un aumento del fondo del difractograma. En dicha zona aparece el máximo de difracción más intenso para el gel C-S-H. A medida que aumenta el contenido de gel C-S-H se pierde cristalinidad en esa zona dado el carácter amorfo de este producto de hidratación.

Lo observado en estos difractogramas está en buen acuerdo con los porcentajes de DHd obtenidos en los análisis de ATG/ATD; así, por ejemplo en la muestra P-10N-U, para la que el porcentaje de DHd alcanza más del 15% a 28 días de curado, se observa en su correspondiente difractograma una gran pérdida de cristalinidad a $2\theta \sim 30^\circ$ respecto del difractograma de la muestra a 7 días de curado.

5.1.5 Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al (^{27}Al -MAS-RMN)

A través de la ^{27}Al -MAS-RMN se estudiaron las diferentes fases alumínicas de las muestras objeto de estudio y la posible incorporación de aluminio a las cadenas de silicatos de gel C-S-H en sustitución de silicio. Dichas sustituciones se han descrito con anterioridad en la bibliografía e incluso se ha discutido la posible posición en las cadenas de silicatos que ocuparía el aluminio al sustituir al silicio (Richardson, 1993; Faucon, 1999; Andersen, 2003; Le Saoût, 2004; Puertas, 2011). En las **Tablas 5-14, 5-15 y 5-16** se observan para todas las muestras los compuestos alumínicos presentes y la coordinación del aluminio en cada caso. Atendiendo a los resultados obtenidos, la mayor diferencia aparece vinculada a los tipos de cemento empleados; así, en las composiciones preparadas con cemento anhidro ultraval se encuentra una fase denominada tercer aluminato hidratado (TAH) que no aparece en las muestras preparadas con CEM I 52.5 R. Esta fase ha sido descrita anteriormente en la bibliografía (Andersen, 2006; Rawal, 2010) y en ella el Al se dispone en coordinación VI. La estructura de dicha fase se cree que contiene unidades $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ó $\text{O}_x\text{Al}(\text{OH})_{6-x}^{(3-x)}$ y en ella no aparecen iones sulfato, por lo que su formación parece ir asociada con la disminución de la concentración de sulfatos en el medio de reacción.

Cabe destacar que prácticamente en la totalidad de las muestras se observa la señal correspondiente a la sustitución de Si por Al en la posición puente de las cadenas de silicatos de gel C-S-H. Sin embargo esta señal es de muy baja intensidad, lo que indica que la sustitución isomórfica de Al por Si se produce en estas muestras en muy poca extensión.

5.1.6 Microscopía electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM-EDS)

Como en los casos anteriores, se vuelve a dividir la discusión de los resultados en tres bloques:

5.1.6.1 Análisis comparativo entre los tipos de cemento empleado

En este epígrafe se discuten los resultados obtenidos en las muestras preparadas sobre los dos tipos de cemento con disposición convencional de las adiciones, ya que sobre el CEM I 52.5 R no se usó el método de electrodeposición. Con el fin de facilitar la discusión, ésta se realizará por pares de muestras, siguiendo este orden:

- A) P-REF-I y P-REF-U**
- B) P-4FMA-I y P-4FMA-U**
- C) P-10FMA-I y P-10FMA-U**
- D) P-4NMA-I y P-4NMA-U**

A) *P-REF-I* y *P-REF-U*

-Geles C-S-H de las muestras *P-REF-I* y *P-REF-U*

El gel C-S-H es el principal producto de la hidratación de las fases anhidras del cemento. En este tipo de muestras el gel presenta un aspecto homogéneo y adopta generalmente formas de carácter redondeado, correspondiendo esta morfología a la descrito por Diamond (Diamond, 1976).

A 7 días de edad de curado, se observa (*Fig. 5-46 (a) y (b)*) para ambas muestras una morfología y compacidad similar en sus geles C-S-H, que adoptan una forma irregular y de aspecto bastante homogéneo.

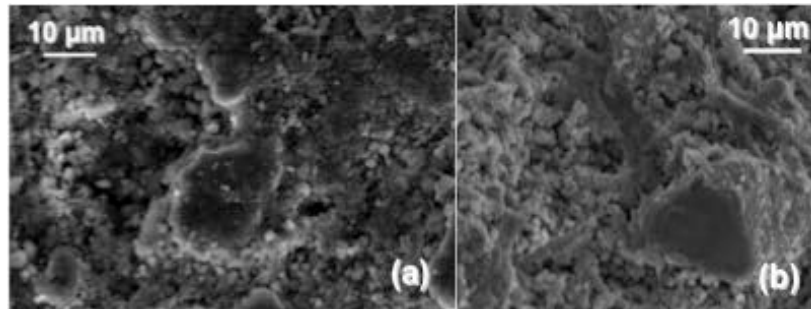


Fig. 5-46: gel C-S-H (a) P-REF-I y (b) P-REF-U. Ambas a 7 días de curado

A los 28 días de curado (*Fig 5-47 (a) y (b)*), la compacidad de dichos geles C-S-H aumenta en las dos muestras y, además, se observan en ambas macro poros que se hallan rellenos de cristales y placas de CH.

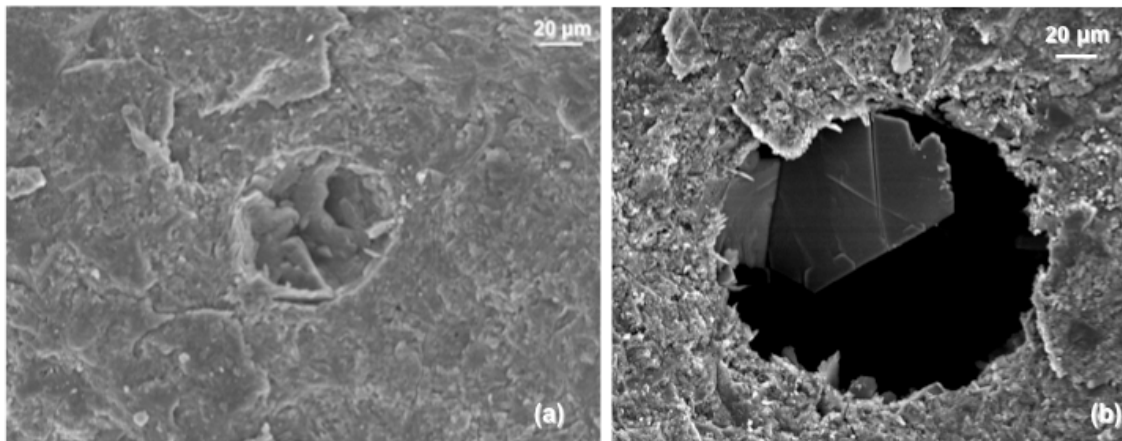


Fig. 5-47: gel C-S-H (a) P-REF-I y (b) P-REF-U. Ambas a 28 días de curado

También se encuentran a esta edad de curado diferencias entre la morfología de ambos geles (*Fig 5-48 (a) y (b)*). En la muestra *P-REF-I* los geles (que pueden identificarse semicuantitativamente por EDS) presentan aspecto esférico, mientras que en la muestra *P-REF-U* estos geles presentan un aspecto alargado y sin una forma definida, además de parecer más compactos que los de la muestra *P-REF-I*.

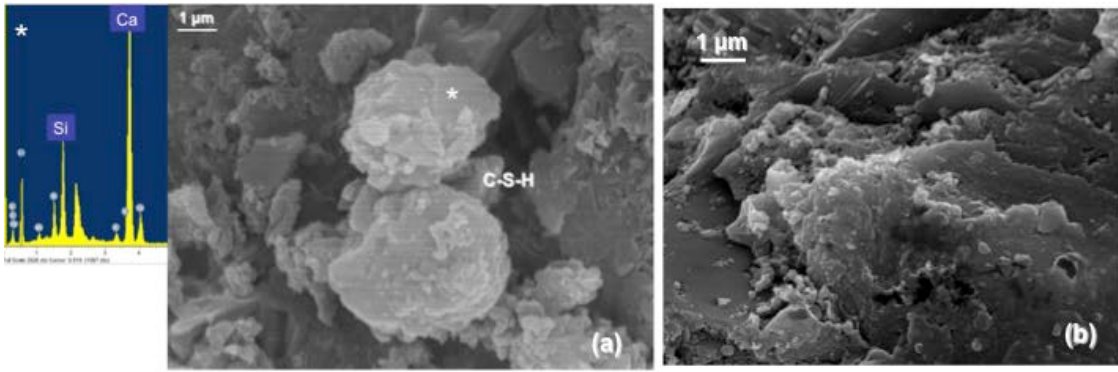


Fig. 5-48: gel C-S-H (a) P-REF-I y su respectivo EDS y (b) P-REF-U. Ambas a 28 días de curado

-Cristales de CH, AFt y C₃A en las muestras P-REF-I y P-REF-U

En la muestra P-REF-I se observa en el interior de los poros grandes cantidades de cristales hexagonales de CH de gran tamaño. Un ejemplo de esta situación es el que se recoge en la **Fig 5-49 (a)**, donde se puede observar la micrografía de un cristal de CH de morfología hexagonal de 4.2 µm y su correspondiente EDS para determinar su composición catiónica. Además, se encuentran grandes cantidades de CH en forma de placas en el interior de los poros de la muestra P-REF-I.

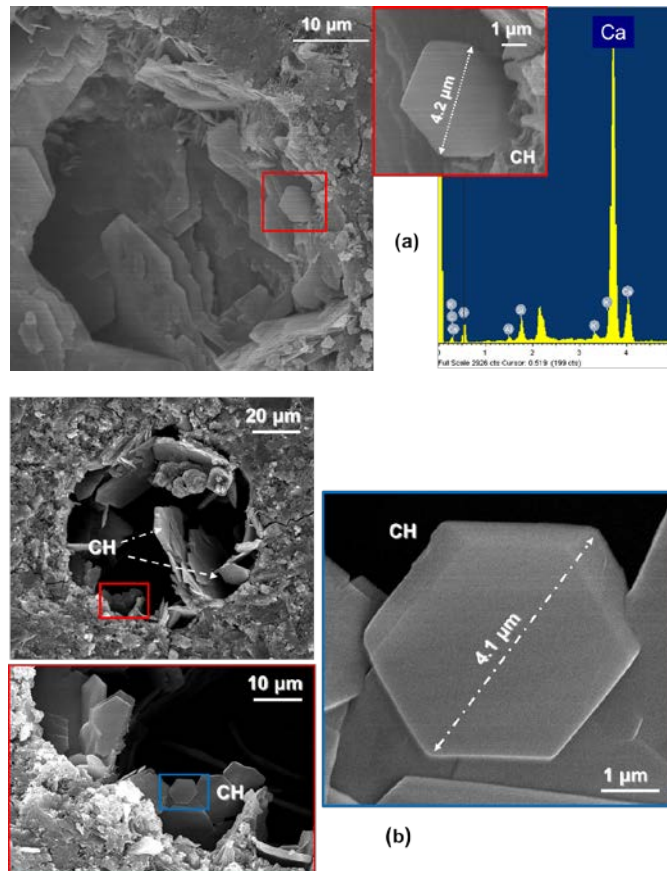


Fig. 5-49: Cristales hexagonales de CH, (a) P-REF-I y su respectivo EDS y (b) P-REF-U. Ambas a 28 días de curado

Una situación muy similar se obtiene para la muestra P-REF-U, para la que también se encuentran este tipo de cristales de CH en el interior de los poros (*Fig. 5-49 (b)*).

Por otra parte, se observan cristales de AFt en forma de bastón o aciculares (abundantes y con un grosor medio de $0.3 \mu\text{m}$ en la muestra P-REF-I y escasos para P-REF-U) que crecen cercanos a partículas de yeso y en los huecos que aparecen en el gel C-S-H. En las *Fig. 5-50 (a)* y *Fig. 5-50 (b)* se presentan ejemplos representativos de estas características microestructurales.

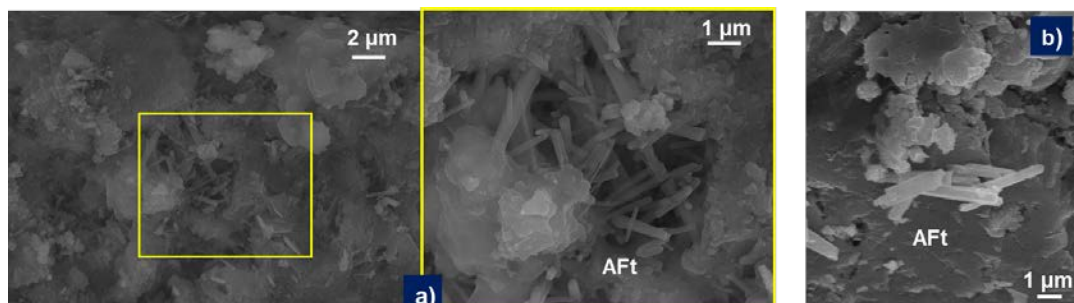


Fig. 5-50: Bastones de AFt (a) P-REF-I y (b) P-REF-U. Ambas a 7 días de curado

En la muestra P-REF-U también se ha detectado la presencia de cristales de C_3A (*Fig. 4-120 (pág. 98)*). Aunque no han podido observarse en las micrografías tomadas para la muestra P-REF-I, su presencia se deduce de la identificación de los máximos de difracción correspondientes a esta fase.

B) P-4FMA-I y P-4FMA-U

-Geles C-S-H de las muestras P-4FMA-I y P-4FMA-U

Para la muestra P-4FMA-I a la edad de curado de 28 días se observa un gel C-S-H de morfología similar a la encontrada en la muestra P-REF-I (*Fig 4-115 (a) (pág. 96)*) a esa misma edad de curado. En este caso, también se ha analizado la composición catiónica de ese gel mediante EDS (*Fig. 4-115 (b) (pág. 96)*), y pudo detectarse cierta concentración de Al, probablemente formando parte del gel, aunque no puede descartarse su presencia en las fases circundantes de la micrografía donde se tomó el EDS.

Para la muestra P-4FMA-U se observa un gel C-S-H mucho más compacto que para la P-4FMA-I, tal como recogen las micrografías escogidas como ejemplo representativo del conjunto de la muestra (*Fig. 4-118 (a) y (b) (pág. 97)*).

-Cristales de CH, AFt y C_3A en las muestras P-4FMA-I y P-4FMA-U

En la muestra P-4FMA-I a la edad de 7 días de curado se observan 2 morfologías distintas para la fase CH; como en el caso de la muestra P-REF-I, se encuentran cristales hexagonales de dicha fase pero de un tamaño sensiblemente menor. Esta reducción del tamaño medio de los cristales puede relacionarse con la reacción puzolánica de la CH con la microsílíce empleada como adición, (Qing, 2007). Un ejemplo representativo de lo descrito se recoge en las *Fig. 5-51 (a)* y *Fig. 5-52*, en las que pueden apreciarse grandes placas de CH y su espectro EDS correspondiente.

Sin embargo, en la muestra P-4FMA-U a 7 días de curado se observa CH en forma de placas en el interior de los poros (*Fig. 5-51 (b)*) y placas prismáticas en el grueso del material (*Fig. 5-52 (c)*).

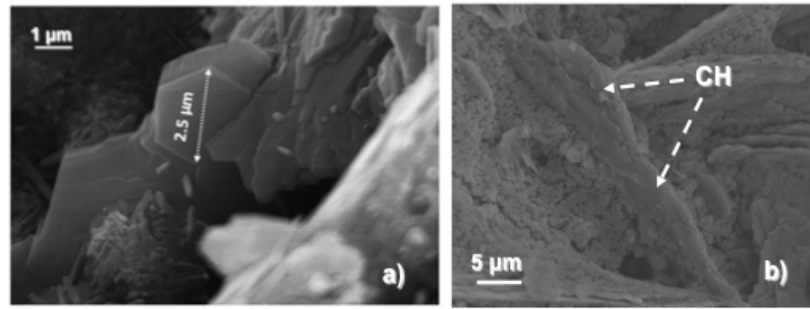


Fig. 5-51: Cristales de CH: (a) P-4FMA-I y (b) P-4FMA-U

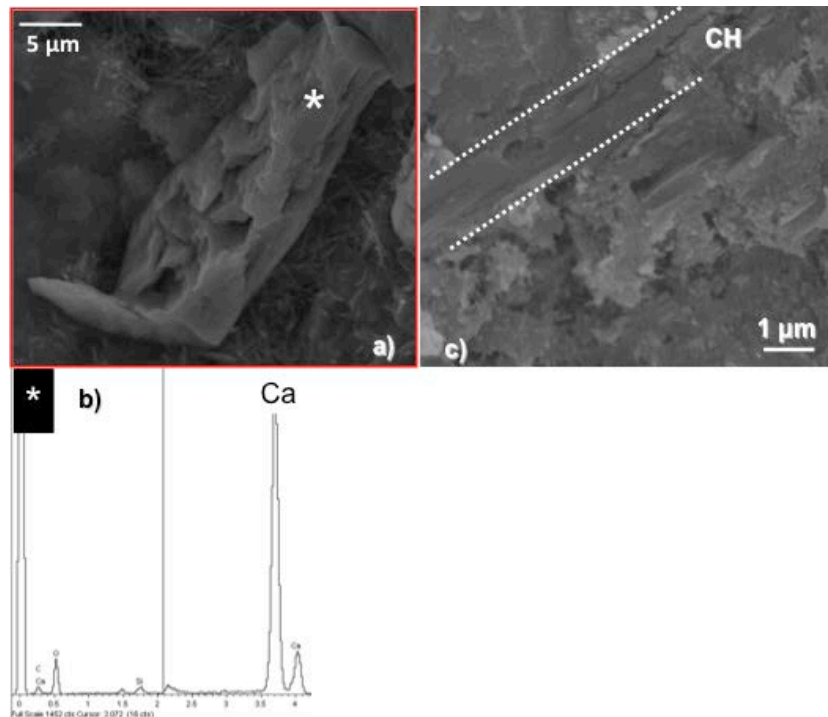


Fig. 5-52: fase CH: (a) P-4FMA-I, (b) EDS de CH de la muestra P-4FMA-I y (c) P-4FMA-U

Cuando la edad de curado alcanza los 28 días en la muestra P-4FMA-I se observa portlandita a modo de placas en el interior de los poros, y se dejan de observar los cristales hexagonales que aparecían a los 7 días de edad de curado (**Fig. 5-53 (a)**). Por el contrario, para la muestra P-4FMA-U, se observan únicamente cristales hexagonales de un elevado tamaño (llegando incluso a alcanzar las 25 μm) clavados en el interior de las paredes de los poros (**Fig. 5-53 (b)**).

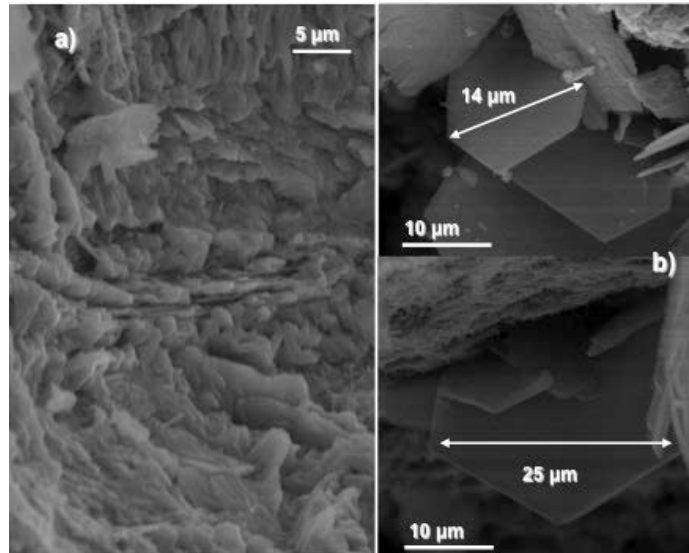


Fig. 5-53: fase CH a 28 días de curado: (a) P-4FMA-I y (b) P-4FMA-U

En la muestra P-4FMA-I a la edad de 7 días se encuentran bastones de AFt que presentan un grosor medio de $0.2 \mu\text{m}$ y, a diferencia de los observados en la muestra P-REF-I, únicamente crecen en las paredes interiores de los poros, como puede apreciarse en la **Fig. 4-114 (b)** (pág. 96). Por el contrario, para la muestra P-4FMA-U no se detecta AFt ni en el interior de los poros ni en los huecos que deja el gel C-S-H.

Por otra parte, en las micrografías de barrido correspondientes a la muestra P-4FMA-U se observa gran cantidad de C_3A entremezclada con otras fases como la CH. El C_3A observado a 28 días de curado presenta un aspecto esponjoso (**Fig. 4-119 (a) y (b)** (pág. 97)).

- Incorporación de la microsílíce adicionada.

En estas muestras, en las que parte de cemento anhidro se ha sustituido por un 4% de microsílíce, se aprecia parte de esa adición sin reaccionar tanto a 7 como a 28 días. Así, en P-4FMA-I a la edad de curado de 7 días se observa que el núcleo de la microsílíce queda integrado en la matriz de la probeta. Se aprecian esferas de microsílíce, alrededor de cuyos núcleos la corteza se encuentra hidratada, por lo que se une más fuertemente al gel C-S-H adyacente. El núcleo esférico no se hidrata, es decir permanece anhidro, y por ese motivo se observan las esferas íntegras tras la fractura de la probeta para su observación en el SEM, tanto a 7 como a 28 días de curado (**Fig. 5-54 (a) y (b)**), en buen acuerdo con lo descrito en la bibliografía (Monteagudo, 2014). Cuando se alcanzan los 28 días ya se puede observar la adición en diferentes estados de hidratación (**Fig. 5-55 (a) y (b)**). La situación descrita indica que la adición dispuesta de modo convencional sobre este tipo de cemento anhidro tiene grandes dificultades para hidratarse adecuadamente, en buen acuerdo con los de ATG/ATD y ^{29}Si -MAS-RMN, discutidos anteriormente.

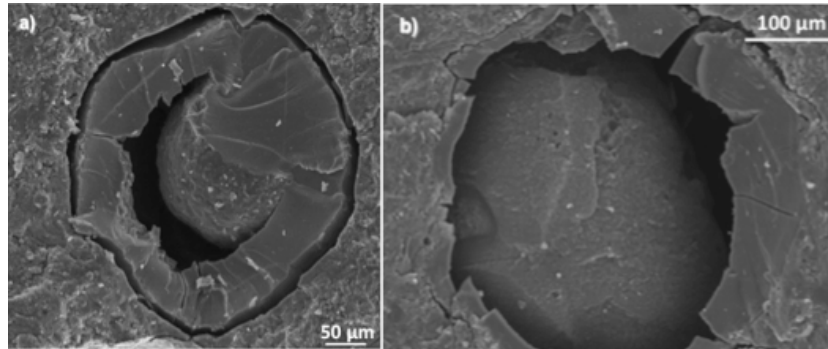


Fig. 5-54: Microsílice sin reaccionar en la muestra P-4FMA-I (a) 7 días y (b) 28 días

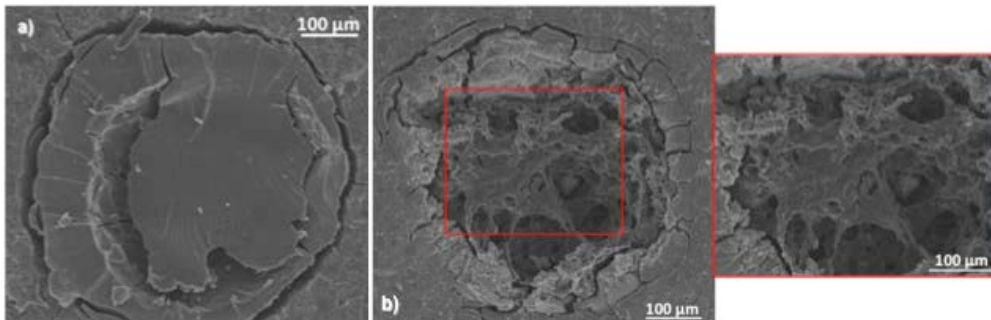


Fig. 5-55 (a) y (b): Microsílice en proceso de hidratación en la muestra P-4FMA-I a 28 días

Para la muestra P-4FMA-U se encuentra una situación algo distinta. A la edad de 7 días de curado se observan esferas de microsilíce prácticamente disueltas y unidas a la matriz de la probeta (**Fig. 5-56 (a) y (b)**), y a 28 días ya no se observan esferas de adición sin reaccionar. Este hecho indica que la disposición de modo convencional de un 4% de microsilíce sobre cemento anhidro ultraval es más eficiente que en la muestra P-4FMA-I, de acuerdo con lo observado en ATG/ATD y ^{29}Si -MAS-RMN.

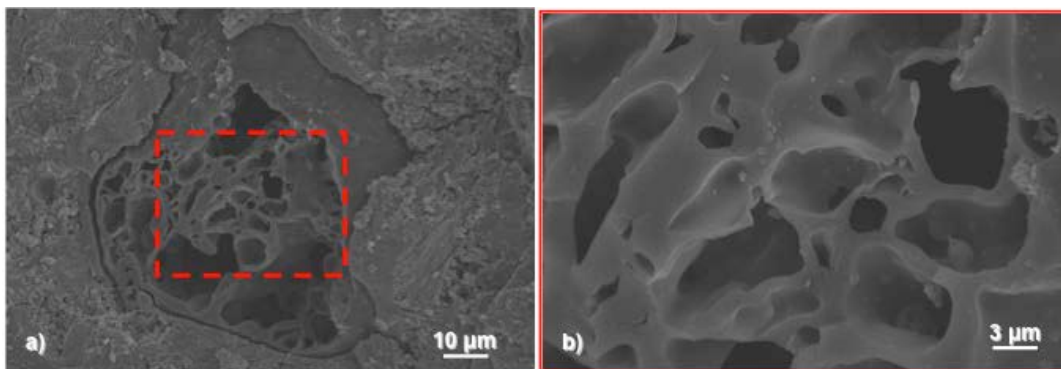


Fig. 5-56 (a) y (b) : Microsílice en proceso de hidratación en la muestra P-4FMA-U a 28 días

C) P-10FMA-I y P-10FMA-U

-Geles C-S-H de las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U

En este caso se encuentran geles muy similares para ambas muestras a la edad de curado de 7 y 28 días, un ejemplo representativo de estos geles se recoge en la **Fig. 5-57 (a) y (b)**. Dichos

geles presentan un aspecto compacto y homogéneo sin una forma definida, muy similar a lo descrito por Shebl y col. (Shebl, 2011).

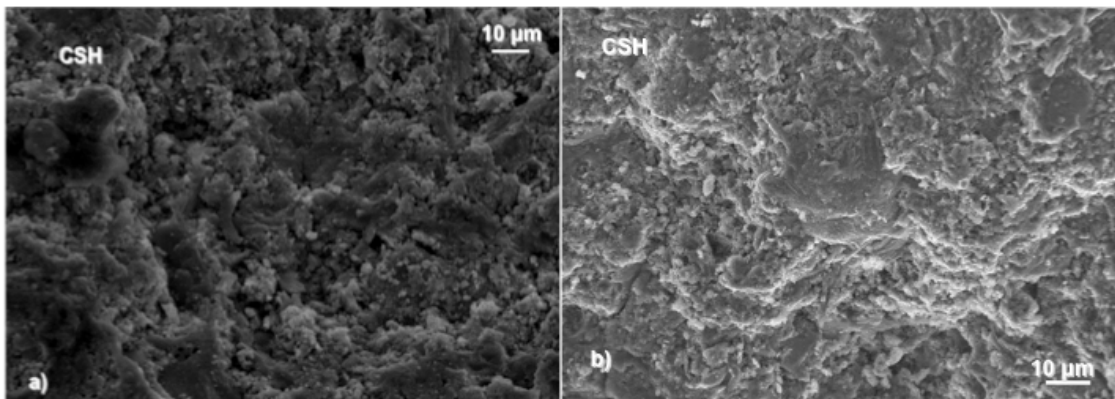


Fig. 5-57: geles C-S-H (a) P-10FMA-U y (b) P-10FMA-I

-Cristales de CH, AFt y C₃A de las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U

Se observan notables diferencias entre los cristales de CH presentes en las muestras P-10FMA-I y P-10FMA-U. Para P-10FMA-I la fase CH aparece en forma de placas prismáticas (**Fig. 5-58 (b)**), no encontrándose este tipo de cristales en la muestra P-10FMA-U, donde la portlandita aparece tan solo en el interior de los poros como una acumulación de cristales hexagonales (**Fig. 5-58 (a)**).

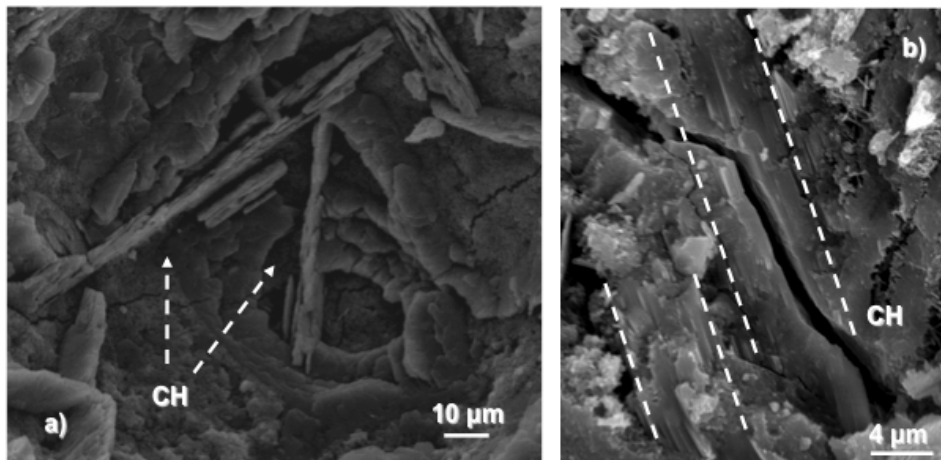


Fig. 5-58: Cristales de CH (a) P-10FMA-U y (b) P-10FMA-I

Por otra parte, en ninguna de las dos muestras se observa la presencia de agujas o bastones de AFt.

En la muestra P-10FMA-U se observan, tan solo a la edad de 7 días de curado, algunos cristales de C₃A en el interior de algunos poros, aunque esta fase no está muy presente en el conjunto total de la probeta. (**Fig. 4-121 (pág. 98)**)

-Incorporación de la microsílíce adicionada

Para la muestra P-10FMA-I se encuentra una situación análoga a la de la muestra P-4FMA-I; es decir, se vuelve a observar en las micrografías, tanto a 7 como a 28 días, parte de la adición sin reaccionar. En la **Fig. 5-59** se aprecia el núcleo de la microsílíce integrado en la matriz y, a su alrededor, aparece la corteza hidratada. Sin embargo, para este porcentaje de microsílíce en la

muestra preparada sobre cemento anhidro ultraval, P-10FMA-U, y a diferencia de lo observado en la muestra P-4FMA-U, sí se observa que parte de la adición no reacciona por completo, tanto a 7 como a 28 días de curado. En la **Fig. 4-120 (a) (b) y (c)** y **Fig. 4-121 (pág. 98)** se observan esferas de microsílíce que no han reaccionado por completo a 7 y a 28 días de curado, respectivamente. Como se indicó anteriormente, el núcleo central permanece intacto tras la fractura de la probeta dado que no está hidratado, quedando la corteza hidratada unida fuertemente al gel C-S-H circundante.

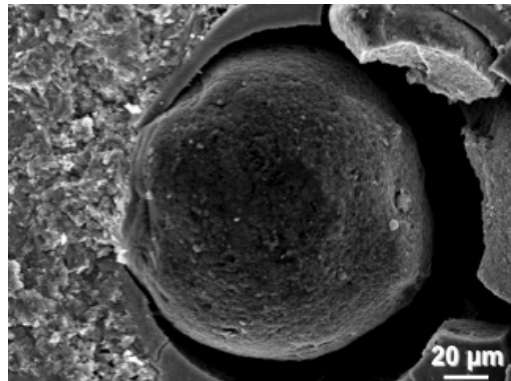


Fig. 5-59: Microsílíce sin reaccionar a 28 días de curado en la muestra P-10FMA-I.

D) P-4NMA-I y P-4NMA-U

-Geles C-S-H de las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U

En estas muestras se encuentran grandes diferencias respecto a las preparadas con el mismo porcentaje de adición de microsílíce. A ambas edades de curado, tanto para P-4NMA-I como para P-4NMA-U, se observa que la nanosílíce queda integrada en la matriz del gel C-S-H formando una estructura homogénea de aspecto denso y compacto, rellenando los huecos presentes en el gel C-S-H (**Fig 5-60 (a) y (b)**). Dichas imágenes se muestran en buen acuerdo con lo descrito con anterioridad por otros autores (Kong, 2012).

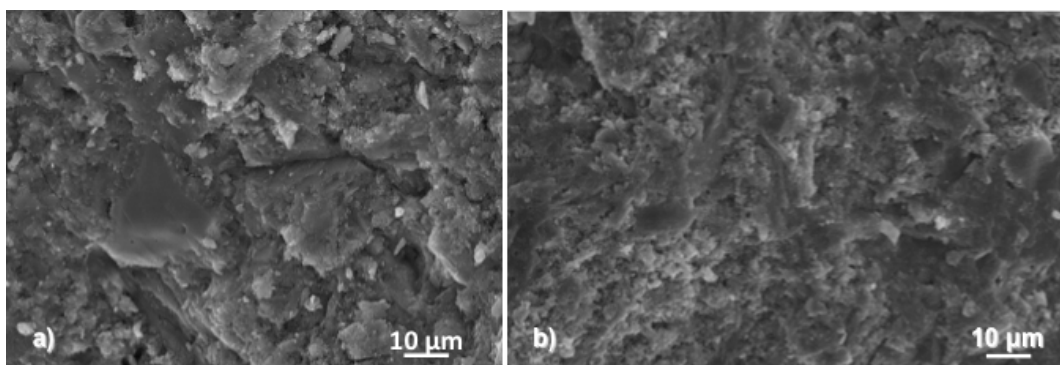


Fig. 5-60: geles C-S-H (a) P-4NMA-I y (b) P-4NMA-U

-Cristales de CH, AFt y C₃A de las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U

En este caso se observan cambios respecto de las muestras anteriormente analizadas. Para la muestra P-4NMA-I se aprecian cristales de CH en el interior de un poro clavados en las paredes del mismo (**Fig. 4-116 (a), (b) y (c)** (pág. 96)), bien de forma pentagonal y con un tamaño de 1.7 µm (**Fig. 4-116 (b)** (pág.96)), o bien hexagonales y de 1.8 µm (**Fig. 4-116 (c)** (pág. 96)), en todo caso de menor tamaño que los encontrados en la muestra de referencia. Dicha reducción de tamaño puede relacionarse con la elevada reactividad puzolánica de la nanosílíce, la cual reacciona con los cristales de CH haciendo que su tamaño disminuya, de acuerdo con lo descrito

en sistemas semejantes (Qing, 2007). Por último, en esta muestra se observa CH también con otras morfologías: placas prismáticas (*Fig. 5-61 (a)*) y platos (*Fig. 5-61 (b)*).

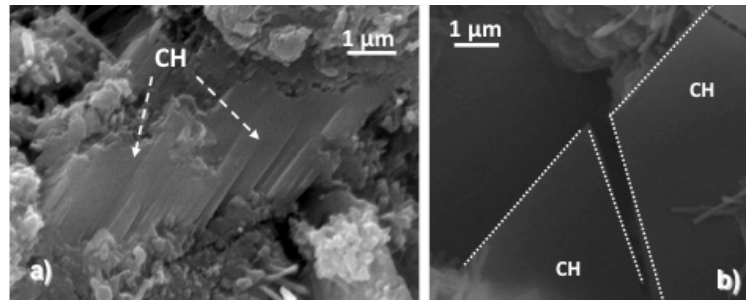


Fig.5-61: Cristales CH para la muestra P-4NMA-I (a) placas prismáticas y (b) platos

Para la muestra P-4NMA-U, la morfología de los cristales de portlandita es similar a la anterior, placas prismáticas y cristales hexagonales (*Fig. 4-124 (pág. 100)*). La diferencia entre las muestras P-4NMA-I y P-4NMA-U estriba en los tamaños de ambos conjuntos de cristales. Mientras que para P-4NMA-I los cristales presentan en torno a 2 μm de tamaño, para P-4NMA-U se encuentran cristales de tamaños variables, en cualquier caso sensiblemente mayores.

En cuanto a los cristales de AFt, también se observan diferencias entre ambas muestras. En la *Fig. 5-62 (a) y (b)* se muestran los bastones de etringita encontrados en la muestras P-4NMA-I, con un grosor medio de 0.15 μm

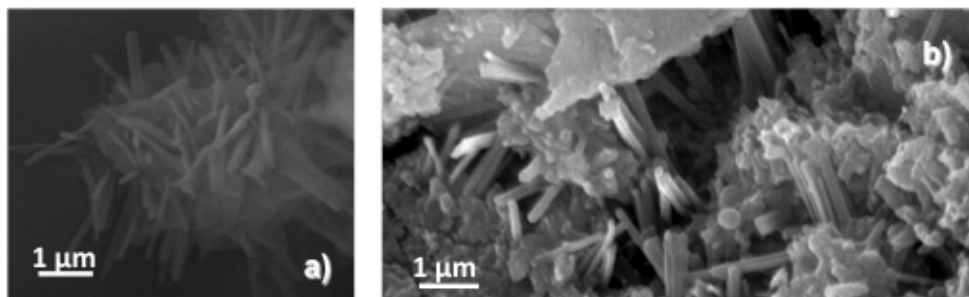


Fig. 5-62: Bastones de AFt para la muestra P-4NMA-I

Sin embargo, para la muestra P-4NMA-U el escenario es significativamente distinto, encontrándose agujas de AFt tapizando por completo los poros de la probeta (*Fig. 4-123 (a), (b), (c) y (d)* (pág. 99)). Esta situación concuerda con los resultados obtenidos en PIM, que indicaban para esta muestra una baja porosidad y un gran porcentaje de poros capilares pequeños y medianos.

La fase C_3A para las muestras con un 4% de adición de nanosílice únicamente aparece para la muestra P-4NMA-U. A la edad de 7 días de curado se observa (*Fig. 5-63 (a)*) dicha fase en forma de cristales hexagonales ligeramente combados; sin embargo, a los 28 días de curado la morfología cambia dando lugar a estructuras de carácter esponjoso rodeadas de otras fases como la portlandita (*Fig. 5-63 (b)*).

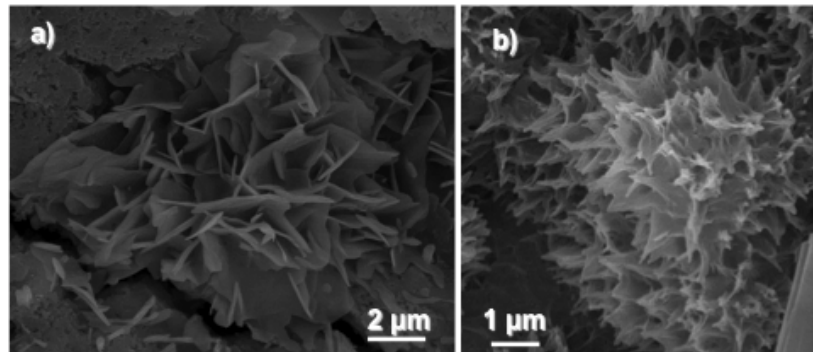


Fig. 5-63: Morfologías C_3A para la muestra P-4NMA-U (a) 7 días y (b) 28 días

5.1.6.2 Análisis comparativo entre los tipos de adición y porcentajes de óxido de silicio empleados para cada tipo de cemento anhidro

Como en el caso de los ensayos anteriores, en este bloque se discuten y comparan los resultados de cada tipo de adición de óxido de silicio empleado para cada uno de los dos cementos anhidros utilizados para preparar las probetas de pasta de cemento.

En primer lugar, se discutirán y compararán los resultados de SEM de las muestras preparadas sobre el cemento anhidro ultraval y, en segundo lugar, las preparadas sobre el CEM I 52.5 R

5.1.6.2.1 Muestras preparadas sobre cemento anhidro ultraval

A) Muestras electrodepositadas sobre cemento ultraval

Dentro de este conjunto de muestras de pasta de cemento se discutirán en primer lugar los resultados de las muestras que tienen como adición microsíllice. En segundo lugar, se discutirán los resultados de las muestras que presentan nanosíllice y la muestra P-8F2N-U, que presenta como adición la mezcla de micro y nanosíllice.

En este conjunto de muestras solo se tomaron imágenes de las muestras con un 4% y un 10% de adición, dado que en los anteriores ensayos se observó que presentaban propiedades altamente prometedoras. Además, se tomaron imágenes de la muestra P-8F2N-U por los motivos anteriormente descritos.

- Geles C-S-H de las muestras con adiciones de microsíllice electrodepositadas

En la **Fig. 5-64 (a)** se muestra una micrografía del gel C-S-H formado en P-4F-U. En dicha imagen se observan geles con elevada compacidad, sin una forma definida y aparentemente densos, es decir, se observa una estructura homogénea y compacta a las dos edades de curado estudiadas. Una situación análoga se encuentra en la muestra P-10F-U (**Fig. 5-64 (b)**). Ambas situaciones se muestran en buen acuerdo con los precedentes bibliográficos (Shebl, 2011).

Tanto los geles formados en la muestra P-4F-U como los de la muestra P-10F-U, parecen más compactos, densos y homogéneos que los de la muestra P-REF-U (**Fig. 5-46 (b)** (pág. 246)), siendo esta situación esperable teniendo en cuenta que la adición de microsíllice da lugar a geles C-S-H secundarios debido a la actividad puzolánica de la adición. Dichos geles secundarios precipitan en los huecos presentes en el gel generado por la hidratación de las fases anhidras, densificando así el conjunto del material (Ji, 2005).

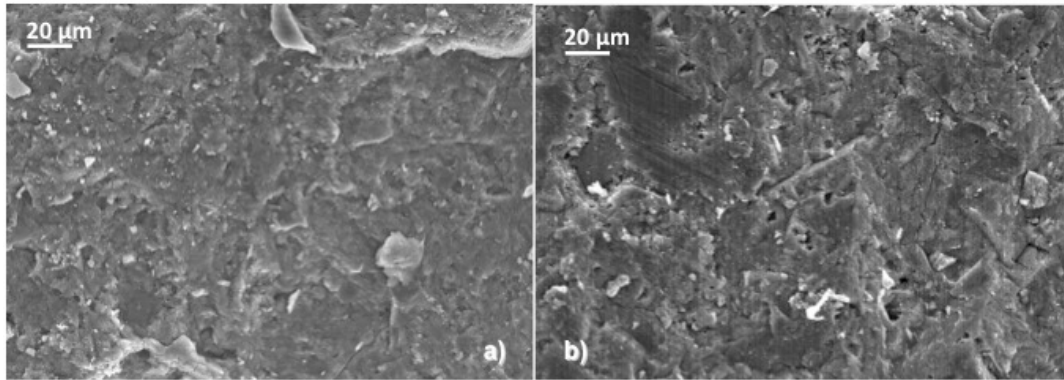


Fig. 5-64: Gel C-S-H (a) P-4F-U y (b) P-10F-U

- Cristales de CH, AFt y C₃A de las muestras con adiciones de microsílíce electrodepositadas

En lo que se refiere a los cristales de CH para la muestra P-4F-U (**Fig. 5-65** y **Fig. 4-126** (pág. 101)), se observan dos morfologías diferentes, tanto a 7 como a 28 días de edad de curado. Por un lado, aparece (**Fig. 5-65 (a) y (b)**) una gran cantidad de placas de CH en el interior de los poros; y por otro, (**Fig. 4-126 (a), (b) y (c)** (pág. 101)) numerosos cristales hexagonales de CH, también en el interior de los poros de la muestra y con un tamaño medio de 2 µm. Es destacable que la adición del 4% de microsílíce mediante electrodeposición da lugar a una reducción considerable del tamaño medio de los cristales de CH respecto de la muestra P-REF-U (ver **Fig. 5-49 (b)** (pág. 247)). Dichas reducciones ya fueron observadas por otros investigadores con anterioridad (Qing, 2007; Arefi, 2011).

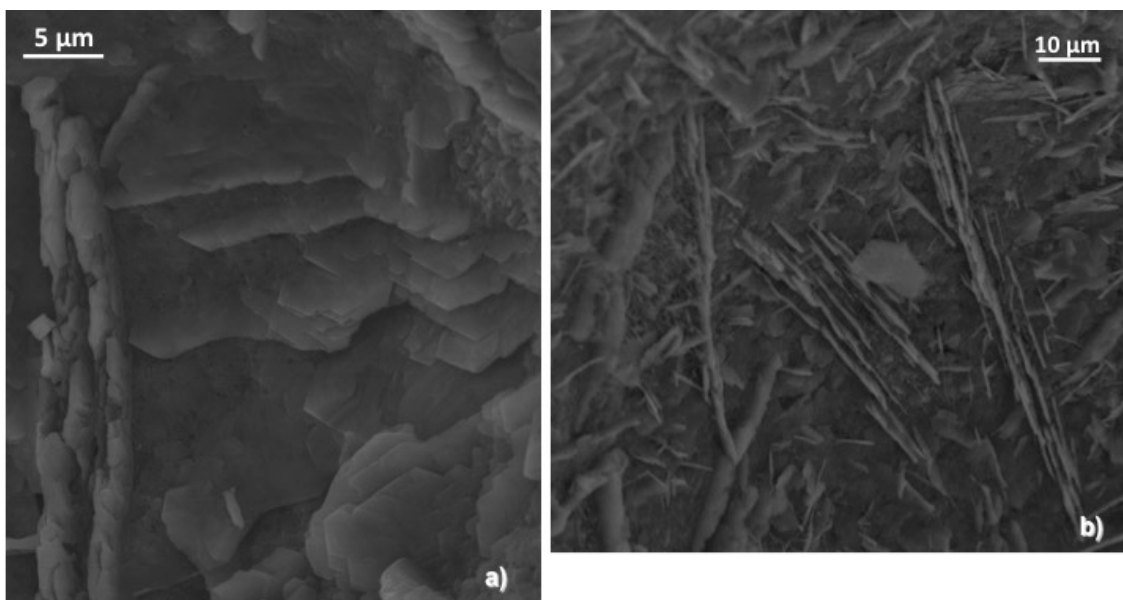


Fig. 5-65: Fase CH para P-4F-U, (a) 7 días y (b) 28 días

Sin embargo, en la muestra P-10F-U únicamente se observa la fase CH en forma de placas prismáticas (**Fig. 5-66**).

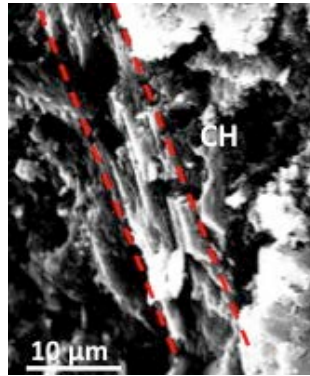


Fig. 5-66: Placas de CH en la muestra P-10F-U

En cuanto a la fase AFt, se encuentran sensibles diferencias entre las muestras P-4F-U y P-10F-U. Así, en la muestra P-4F-U aparece (**Fig. 4-125** (pág. 100)) una gran cantidad de AFt acicular tapizando la superficie de las paredes internas de los poros, mientras que para la muestra P-10F-U se observan bastones gruesos de AFt, tal como recogen las micrografías de la **Fig. 4-130 (a) y (b)** (pág. 102).

Por último, es destacable que en estas muestras con microsíllice electrodepositada no se observan cristales de C_3A y tampoco se aprecian esferas de adición sin reaccionar en la superficie de las probetas. Esta situación parece indicar que la microsíllice electrodepositada se integra adecuadamente en la matriz de las muestras.

- Geles C-S-H de las muestras con adiciones de nanosíllice electrodepositadas y la muestra P-8F2N-U

Como en el caso anterior, para este tipo de muestras se encuentran geles homogéneos, compactos y densos. En la (**Fig. 4-129** (pág. 102)) se observa que el gel C-S-H para la muestra P-4N-U presenta mayor compacidad que el de la referencia y que el de la muestra P-4F-U. Este hecho puede interpretarse teniendo en cuenta la mayor actividad puzolánica de la nanosíllice que da lugar a mayores porcentajes de gel C-S-H, y que este gel precipita dando lugar a una estructura más densa y compacta. Dicha situación se muestra en buen acuerdo con los resultados obtenidos en ATG/ATD, que pusieron de manifiesto un mayor porcentaje de pérdida de masa de agua químicamente enlazada al gel C-S-H para esta muestra que para las muestras P-4F-U y P-REF-U. Además, de encontrarse en concordancia con lo descrito en la bibliografía para sistemas semejantes (Najjivi, 2013).

Para P-10N-U se encuentra una situación similar a la descrita anteriormente para la muestra P-4N-U, como puede observarse en la (**Fig. 4-131** (pág. 103)). Además, dicha figura recoge el EDS del gel donde se observa su composición catiónica semicuantitativa.

Para la muestra en la que se dispuso una mezcla de micro y nanosíllice de modo electrostático, P-8F2N-U, se observa también un gel compacto y homogéneo (**Fig. 5-67 (a) y (c)**), pero esta compacidad, tanto a 7 como a 28 días, parece algo inferior a la de las muestras con nanosíllice electrodepositada, ya que parece estar algo más disgregado. En la **Fig. 5-67 (b)** se recoge el EDS del gel de la muestra P-8F2N-U, donde se estima la composición catiónica del mismo.

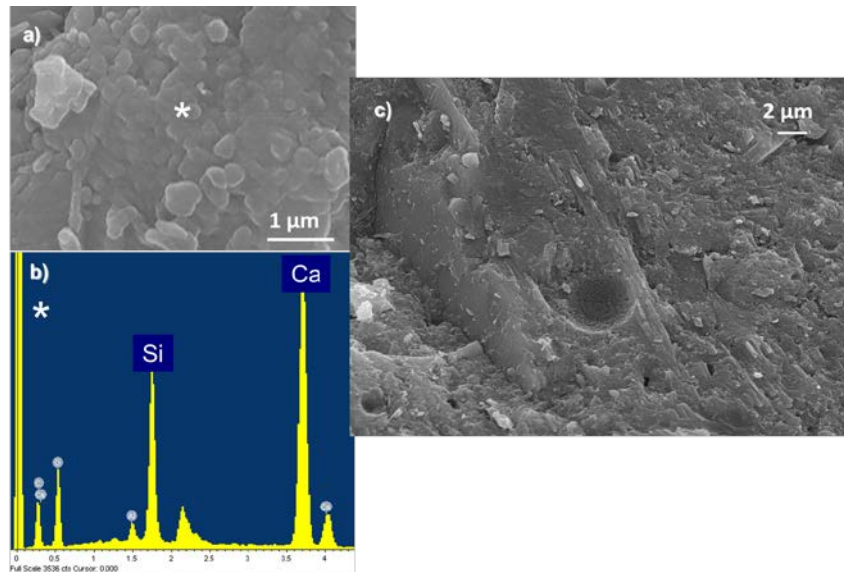


Fig. 5-67: Gel C-S-H de la muestra P-8F2N-U (a) 7 días, (b) EDS del gel a 7 días y (c) 28 días de curado

Cristales de CH, AFt y C₃A de las muestras con adiciones de nanosílice electrodepositadas

Para la muestra P-4N-U se observa (*inset* de *la* (Fig. 4-128) (pág. 102)) que los cristales de CH hexagonales pierden ligeramente esa forma geométrica. Esta situación puede deberse a la reacción puzolánica que se produce entre la nanosílice y la CH, tal y como describen algunos autores (Hou, 2013). Por otro lado, además de esa pérdida de cristalinidad de la CH, se observa un reducción en el tamaño medio de los cristales respecto de la muestra empleada como referencia; así, en esta muestra se observan cristales de un tamaño medio próximo a 2 μm, mientras que para P-REF-U el tamaño medio de los cristales se sitúa en torno a 4 μm.

En las Fig. 4-128 (pág. 102) y Fig. 4-127 (a) y (b) (pág. 101) se observa el interior de los poros de esta muestra totalmente recubiertos o tapizados de agujas de AFt de bajo grosor (Alonso-Domínguez, 2013). Por otra parte, en ella no se encontraron cristales de CH ni de AFt.

Por último, para la muestra P-8F2N-U, se observan notables diferencias respecto de las micrografías de la muestra P-4N-U; así, se observa la fase CH con dos morfologías diferentes: cristales hexagonales (Fig. 4-133 (pág. 103)) y placas ocupando el interior de los poros (Fig. 4-134 (pág. 104)).

En lo que se refiere a la fase AFt, también se obtienen sensibles diferencias entre las muestras P-4N-U y P-8F2N-U. Para la muestra P-8F2N-U, la fase AFt aparece en forma de bastones de un grosor medio de 0.3 μm, y su presencia es muy inferior en cantidad a respecto de lo encontrado en la muestra P-4N-U (Fig. 4-132 (pág. 103)).

En cuanto a la presencia de C₃A, tan solo se observa esta fase en la muestra P-8F2N-U, tal y como se recoge en la Fig. 5-68.

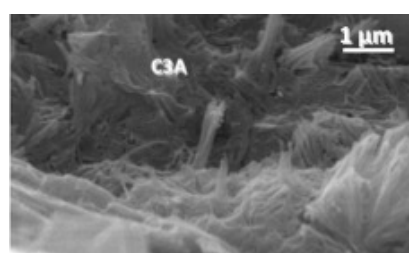


Fig. 5-68: Fase C₃A para la muestra P-8F2N-U a 28 días de curado

B) Muestras con adiciones dispuestas de modo convencional sobre cemento ultraval

La microestructura de este tipo de muestras ha sido analizada en el apartado **5.1.6.1**

5.1.6.2.2 Muestras preparadas con método de adición convencional sobre CEM I 52.5 R

Las micrografías de este tipo de muestras han sido analizadas y discutidas en el *apartado 5.1.6.1* de esta memoria .

5.1.6.3 Análisis comparativo de los métodos de disposición de adiciones sobre cemento anhidro ultraval

En esta sección se discutirán las diferencias entre las micrografías SEM entre los dos métodos de disposición de las adiciones; electrodeposición y convencional. Con el objetivo de facilitar dicha comparativa esta se ha realizado por pares de muestras:

- A) *P-4F-U* y *P-4FMA-U*
- B) *P-10F-U* y *P-10FMA-U*
- C) *P-4N-U* y *P-4NMA-U*

A) *P-4F-U* y *P-4FMA-U*

-Geles C-S-H de las muestras *P-4F-U* y *P-4FMA-U*

Se observa para las muestras *P-4F-U* (**Fig. 5-64 (a)** (pág. 256)) y *P-4FMA-U* (**Fig. 4-118 (a)** (pág. 97)) que el método de electrodeposición de un 4% de microsílíce da lugar a geles C-S-H más compactos, homogéneos y de apariencia más densa.

-Cristales de CH, AFt y C₃A para las muestras *P-4F-U* y *P-4FMA-U*

En lo que se refiere a los cristales de CH (**Fig. 5-54** (pág. 251)) y **Fig. 4-126** (pág. 101)) la muestra *P-4F-U* da lugar a placas de CH y a cristales hexagonales que presentan un tamaño medio de 2 μm .

Para la muestra *P-4FMA-U*, en la que la adición se realiza de modo convencional se encuentran tres morfologías diferentes para los cristales de CH: placas (**Fig. 5-51(b)** (pág. 249)), placas prismáticas (**Fig. 5-52 (c)** (pág. 249)) y cristales hexagonales de elevados tamaños medios (**Fig. 5-53 (b)** (pág. 250)), alcanzándose incluso en algunos de ellos los 25 μm .

Se observa con claridad que la electrodeposición de un 4% de microsílíce reduce en mayor medida el tamaño medio de los cristales de CH, lo que indica que este método de adición mejora sensiblemente la reactividad entre la microsílíce y la portlandita.

En lo que se refiere a la fase AFt, se observa para la muestra *P-4F-U* que los poros se tapizan por completo interiormente por finas agujas de esta fase (**Fig. 4-125** (pág. 100)). Sin embargo, para la muestra donde la disposición de microsílíce se realiza de manera convencional no se encuentra la presencia de AFt.

En cuanto a los cristales de C₃A, se encuentra la situación contraria a la de los cristales de AFt; es decir, únicamente aparece esta fase en la muestra *P-4FMA-U* (**Fig. 4-119** (pág. 97)).

-Incorporación de la microsílíce adicionada

Se pueden observar entre ambas muestras sensibles diferencias en este aspecto. Así, para P-4F-U toda la adición se encuentra integrada en el seno de la matriz del material, mientras que para P-4FMA-U (**Fig. 5-56 (a) y (b)** (pág. 251)) se observa, para 7 días de curado parte de esa adición sin reaccionar por completo.

B) P-10F-U y P-10FMA-U-Geles C-S-H para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U

En las micrografías tomadas de los geles C-S-H de las muestras P-10F-U y P-10FMA-U a la edad de 28 días de curado (**Fig. 5-64 (b)** (pág. 256) y **Fig. 5-57 (a)** (pág. 252), respectivamente), se encuentran diferencias muy significativas: así, como en el caso de la adición del 4% se observan, también en este caso y con mayor claridad, que la electrodeposición del 10% de microsílíce da lugar a geles más densos, homogéneos y compactos que los de la muestra P-10FMA-U. Esta situación previsiblemente conduciría a especímenes más resistentes.

-Cristales de CH, AFt y C₃A para las muestras P-10F-U y P-10FMA-U

En ambos casos aparecen cristales de CH en forma de placas aunque, mientras que en la muestra P-10F-U son prismáticas y se sitúan fuera de los poros (**Fig. 5-66** (pág. 257)), en la muestra P-10FMA-U aparecen en el interior de los poros y se originan por la acumulación de cristales hexagonales de CH (**Fig. 5-67 (a)** (pág. 258)).

En cuanto a la fase AFt, únicamente se detecta en la muestra para la que la deposición del 10% de microsílíce se realiza de modo electrostático. En la muestra P-10F-U aparece en forma de bastones y solo a la edad de 7 días, tal como se observa en la **Fig. 4-130** (pág. 102).

En lo que se refiere a los cristales de C₃A, solo se presentan en la muestra P-10FMA-U. En la **Fig. 4-121** (pág. 98) se observa la morfología hexagonal de dichos cristales que, además, se encuentran ligeramente combados.

-Incorporación de la microsílíce adicionada.

Se han observado sensibles diferencias entre ambas muestras en este aspecto. Así, para P-10F-U toda la adición se encuentra integrada en el seno de la matriz del material, mientras que para P-10FMA-U (**Fig. 4-120** (pág. 98) y **Fig. 4-122** (pág. 99)) se aprecian grandes esferas de microsílíce sin reaccionar, tanto a 7 como a 28 días de curado. Estos resultados indican que a medida que aumenta el porcentaje de adición de microsílíce es más difícil incorporarla, si ésta se adiciona por el método convencional.

C) P-4N-U y P-4NMA-U-Geles C-S-H para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U

Las **Fig. 4-129** (pág. 102) y **Fig. 5-60 (b)** (pág. 253) presentan las micrografías para los geles C-S-H formados en las muestras P-4N-U y P-4NMA-U, respectivamente. En ambas se aprecian diferencias significativas entre los geles C-S-H formados: un gel C-S-H más compacto y aparentemente bastante denso en P-4N-U, y denso pero más disgregado en P-4NMA-U. De esta manera, se puede establecer que el método de electrodeposición de las nanopartículas de sílice mejora la hidratación de las fases anhidras y la formación de gel C-S-H secundario. Esta situación que muestran las micrografías de ambas muestras se encuentra en buen acuerdo con las cantidades de gel C-S-H observadas en ATG/ATD y con los valores de MCL obtenidos a partir de los datos de ²⁹Si-MAS-RMN.

-Cristales de CH, AFt y C₃A para las muestras P-4N-U y P-4NMA-U

En lo que se refiere a los cristales de CH (las **Fig. 4-128 (inset)** (pág. 102) y **Fig. 4-124** (pág. 100) recogen dicha fase para las probetas P-4N-U y P-4NMA-U, respectivamente), para ambas muestras se encuentran cristales hexagonales aunque con notables diferencias entre ambos. Así, para P-4N-U esos cristales hexagonales son sensiblemente más pequeños y con tendencia a la pérdida de su forma geométrica, es decir, con una menor cristalinidad. Este hecho de nuevo parece indicar que la electrodeposición de la nanosílice es más eficaz generando C-S-H secundario.

En las **Fig. 4-127** (pág. 101) y **Fig. 4-123** (pág. 99) se muestra la fase AFt para las probetas P-4N-U y P-4NMA-U, respectivamente. En ambos casos se encuentran una gran cantidad de agujas de AFt recubriendo las paredes interiores de los poros, lo que resulta interesante en relación con sus propiedades durables: esta situación impediría o dificultaría el paso a través de ellos de agentes agresivos como los aniones Cl⁻ o SO₄²⁻ hacia el interior de las probetas. La diferencia entre las agujas de AFt de ambas muestras, como puede apreciarse en las micrografías, estriba en el grosor de las mismas, presentando la muestra P-4NMA-U agujas de AFt con un grosor medio más elevado que la muestra P-4N-U.

En lo referente a la fase C₃A, esta fase únicamente aparece en la muestra P-4NMA-U. En las **Fig. 5-63 (a) y (b)** (pág. 255) se pueden apreciar las morfologías correspondientes para la muestra P-4NMA-U: a 7 días de curado se presenta en forma de cristales hexagonales ligeramente combados, mientras que a 28 días de curado la morfología pasa a ser amorfa adquiriendo un aspecto esponjoso.

5.2 Ensayos en Morteros

Se prepararon dos conjuntos de muestras por lo que la discusión de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos se llevará a cabo en dos bloques:

- Morteros preparados con cemento anhidro ultraval con adiciones de micro, nano y mezcla de micro y nano electrodepositadas.
- Morteros con cemento CEM I 52.5 R donde la adición de microsílice se dispuso de modo convencional.

5.2.1 Resistencia a compresión

5.2.1.1 Resistencia a compresión para morteros con cemento ultraval

Los valores de resistencia a compresión encontrados en este conjunto de muestras, a la edad de 7 y 28 días de curado (**Tabla 4-18** (pág. 105)), son mayores para todas las muestras con adiciones electrodepositadas que para la referencia, como cabría esperar teniendo en cuenta resultados previos en sistemas relacionados (Appa, 2001; Appa, 2003; Qing, 2007; Byung-Wan, 2007; Sanchez, 2010). A continuación se analizan los resultados de este ensayo.

En la **Fig. 5-69** se recogen los valores de resistencia a compresión a 7 y 28 días de las muestras M-REF-U, M-4N-U y M-10N-U. Se observa en esta figura que las muestras con nanosílice electrodepositada desarrollan la mayor parte de su resistencia mecánica a compresión a la edad de curado de 7 días, situación concordante con lo descrito previamente en la bibliografía (Naji; 2010, Zhang, 2012; Ghafari, 2014). Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta la elevada actividad puzolánica a edades tempranas de este tipo de adiciones. La nanosílice presenta una elevada relación superficie/volumen, lo que le confiere una gran superficie de reacción. Esta propiedad hace que reaccione a una gran velocidad con la portlandita dando lugar a gel C-S-H, no solo de carácter secundario sino también primario, debido a que al retirar esta fase del medio el equilibrio de las reacciones de hidratación se desplaza hacia la formación de gel. A 28 días de

edad de curado la nanosílice ya se ha incorporado a la matriz del material y por ello apenas aumenta la resistencia a compresión de las probetas.

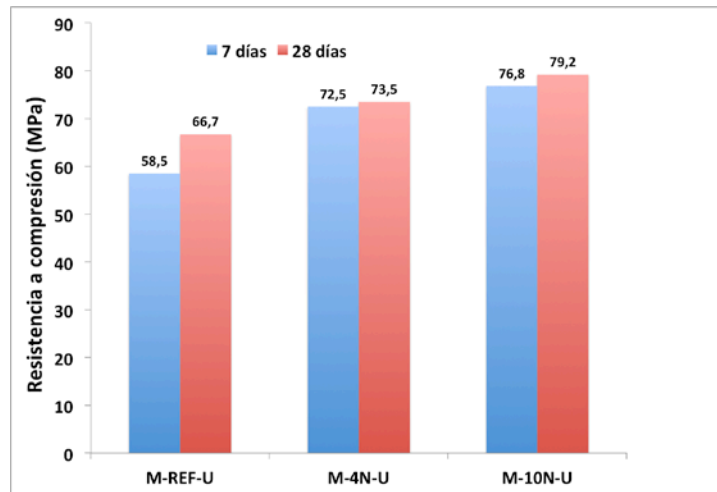


Fig. 5-69: Resistencia a compresión para las muestras M-REF-U, M-4N-U y M-10N-U a 7 y 28 días de curado

En la **Fig. 5-70** se recogen los valores de resistencia a compresión a 7 y 28 días de las muestras M-REF-U, M-4F-U y M-10F-U. En este caso la situación cambia respecto a la de las muestras descritas en líneas anteriores. Estas muestras desarrollan la mayor parte de su resistencia mecánica a los 28 días de curado y, por otra parte, superan a esta edad holgadamente los valores de resistencia a compresión obtenidos para las muestras con adiciones de nanosílice. Esto se debe a que la microsílice presenta un tamaño mil veces mayor que la nanosílice, su reactividad puzolánica es algo más lenta y por lo tanto a 7 días de curado apenas ha reaccionado con la portlandita libre de las probetas (Yajun, 2003; Duan, 2013). Se observa que reacciona más tarde pero cuando lo hace aporta mayores resistencias mecánicas a compresión que las muestras con adiciones de nanosílice. Estos resultados pueden interpretarse teniendo en cuenta que la compacidad de las muestras es un parámetro fundamental en relación con la resistencia a compresión que presentan; es decir, la continuidad en granulometría nano-micro y la eficacia del empaquetamiento final.

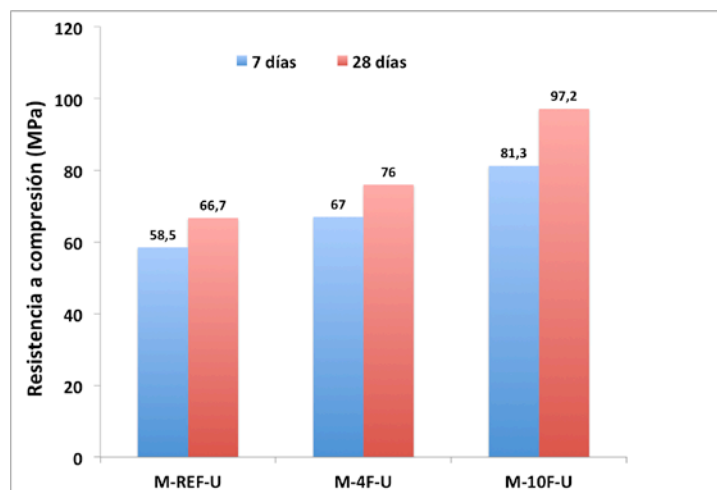


Fig. 5-70: Resistencia a compresión para las muestras M-REF-U, M-4F-U y M-10F-U a 7 y 28 días de curado

Además es interesante destacar la muestra que incorpora la mezcla de un 8% de microsílice y un 2 % de nanosílice. En la **Fig. 5-71** se muestran los resultados de resistencia a compresión para

las muestras M-10F-U, M-8F2N-U y M-10N-U a 7 y 28 días de curado, dichos resultados se encuentran en buen acuerdo con lo recogido en la bibliografía (Kawashima, 2013). Se observa a la edad de curado de 7 días que la muestra M-8F2N-U presenta un valor de resistencia mecánica muy similar al de M-10N-U, lo que parece indicar que a esta edad de curado reacciona ese 2% de nanosílice presente en la muestra por los motivos antes mencionados. Sin embargo a 28 días se encuentra gran diferencia entre los valores de resistencia de ambas muestras; así, a esta edad de curado la muestra M-8F2N-U sigue aumentando su resistencia considerablemente respecto de la edad de 7 días de curado, mientras que la muestra M-10N-U apenas aumenta su resistencia, sugiriendo que la conjunción de ambas adiciones es más prometedora que la disposición de altos porcentajes de nanosílice dado que se aprovecha el pico de reactividad de ambas adiciones, de acuerdo con lo descrito por Jalal y col. (Jalal, 2012). Sin embargo, no se mejoran los resultados de la muestra M-10F-U.

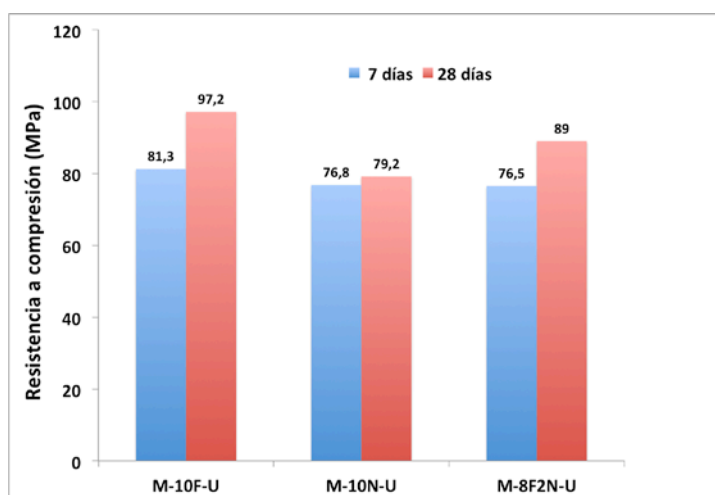


Fig. 5-71: Resistencia a compresión para las muestras M-10F-U, M-10N-U y M-8F2N-U a 7 y 28 días de curado

En definitiva, la electrodeposición de adiciones sobre cemento anhidro mejora sensiblemente la resistencia a compresión de la muestra empleada como referencia, como cabía esperar (Byung-Wan, 2007; Kong, 2012). Es destacable la elevada mejora de este parámetro en la muestra M-10F-U y la muestra M-8F2N-U, para las que la mejora de la resistencia respecto de la muestra M-REF-U se cifra en un 46% y un 33%, respectivamente.

5.2.1.2 Resistencia a compresión para morteros con adiciones de microsílice dispuestas de modo convencional

En la **Tabla 4-17** (pág. 104) se recogen los resultados de resistencia a compresión para este conjunto de muestras, a la edad de 7 y 28 días de curado. Se observa que la sustitución parcial de modo convencional de microsílice por CEM I 52.5 R da lugar a mayores resistencias mecánicas a compresión que la muestra M-REF-I a las dos edades de curado estudiadas, en coherencia con lo esperado teniendo en cuenta resultados previos (Al-Dulaijan, 1995; Toutanji, 1995) y que, además, a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de cemento por microsílice también lo hace la resistencia mecánica (Wong, 2005; Poon, 2006).

La gran diferencia de resistencia a compresión encontrada entre las muestras M-4FMA-I y M-10FMA-I a 28 días de curado puede explicarse mediante el parámetro Δp_{uz} recogido en la **Tabla 4-21** (pág. 108). La muestra M-4FMA-I presenta un valor negativo de dicho parámetro, lo que indica que el gel que forma a esa edad de curado tan solo procede de la hidratación de las fases anhidras. Sin embargo, para la muestra M-10FMA-I ese parámetro alcanza el valor de 0.485, indicando que gran parte del total del gel C-S-H procede no solo de la hidratación de las fases anhidras sino también de la reacción puzolánica de la adición con la portlandita; es decir,

además de generarse más gel, se retira más portlandita y, en consecuencia, aumenta en gran medida la resistencia a compresión, hecho concordante con los precedentes bibliográficos (Siddique, 2011). Por tanto, en este conjunto de muestras se destaca la M-10FMA-I, dado que a 28 días de curado experimenta una mejora del 45% en este parámetro respecto de la muestra empleada como referencia. Este gran aumento puede relacionarse, como se ha indicado, con la actividad puzolánica de la microsílíce que da lugar a mayores cantidades de gel C-S-H.

5.2.2 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)

En este tipo de muestras la discusión de los resultados se centrará en dos bloques. En primer lugar, se discutirán los resultados de los morteros preparados sobre cemento anhidro ultraval con electrodeposiciones de micro y nanosílíce y, en segundo lugar, se abordará la discusión de los resultados obtenidos en los morteros que se prepararon sobre cemento anhidro tipo I 52.5 R con adición de microsílíce dispuesta de modo convencional. La discusión y análisis de los resultados se llevará a cabo de manera análoga al epígrafe 5.1.1.

5.2.2.1 Morteros preparados con cemento anhidro ultraval

Dentro de este epígrafe se discuten los resultados en dos subgrupos: morteros con adición de microsílíce, morteros con adición de nanosílíce, y mezcla de micro y nanosílíce.

En la **Tabla 5-67** se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras M-REF-U, M-4F-U y M-10F-U a las edades de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-67: Resultados de ATG/ATD para las muestras M-REF-U, M-4F-U y M-10F-U a la edad 7 y 28 días de curado

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
M-REF-U	7	3.080	1.437	2.156	2.319	54.5
	28	3.173	1.301	1.474	1.904	55.3
M-4F-U	7	3.251	1.042	1.787	1.829	63.4
	28	3.711	0.798	1.240	1.305	73.4
M-10F-U	7	3.325	1.101	1.877	1.869	64.7
	28	3.596	1.095	1.750	1.811	71.1

Se observa en la **Tabla 5-67** que las muestras con adición de microsílíce electrodepositada, tanto a 7 como a 28 días, dan lugar a mayores porcentajes de DHd y H que la muestra de referencia. Esto indica que en las muestras M-4F-U y M-10F-U hay un mayor contenido de gel C-S-H, principal producto de hidratación del cemento. Para la muestra M-10F-U, los incrementos respecto de la referencia son un 10.2% para 7 días de curado y un 15.8% para la edad de 28 días de curado. Para M-4F-U se obtienen aumentos del grado de hidratación del 8.9% y 18.1%, para 7 y 28 días de curado, respectivamente, en buen acuerdo con los resultados de resistencia a compresión obtenidos.

En los resultados de resistencia a compresión (**Tabla 4-18** (pág. 105)) se observa que la muestra M-10F-U desarrolla valores de este parámetro superiores al de M-4F-U, aunque las cantidades de gel C-S-H son muy similares para ambos casos. Si bien la resistencia a compresión de los morteros depende de múltiples factores y no solo del contenido de gel C-S-H, los sensibles aumentos de gel en ambas muestras respecto de la referencia sí parecen resultar determinantes en los valores de resistencia a compresión obtenidos.

Además, se observa un descenso de los porcentajes de DHx y portlandita equivalente en las muestras M-4F-U y M-10F-U (Tobón, 2012; Bjornstrom, 2014; Hou, 2015), indicativo de que estas probetas tenderán a alargar su vida media respecto de la muestra M-REF-U, debido a que

una menor presencia de CH lleva asociado un descenso de porosidad y mejora de durabilidad (Nazari, 2011; Said, 2012).

Es interesante establecer qué porcentajes del gel C-S-H obtenido se corresponden con gel C-S-H primario y cuáles corresponden al secundario. Dichos porcentajes para M-4F-U y M-10F-U junto con el porcentaje total se recogen en las *Fig. 5-72* y *Fig. 5-73*

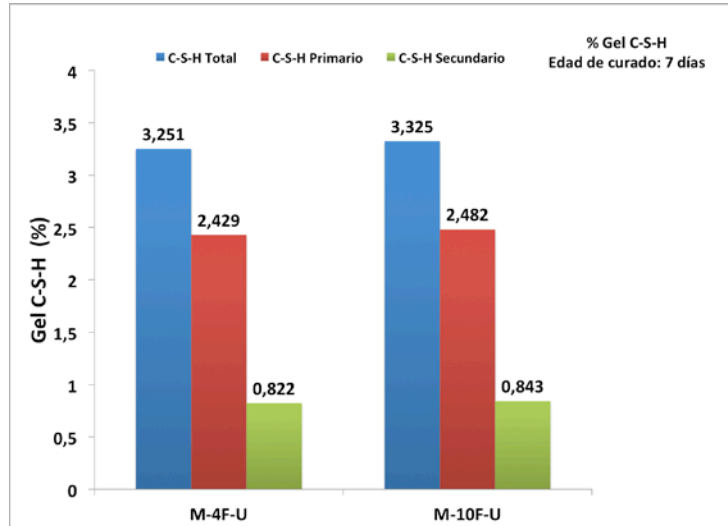


Fig. 5-72: Porcentajes de gel C-S-H para las muestras M-4F-U y M-10F-U a la edad de 7 días de curado

En la *Fig. 5-72* se observa una distribución de gel C-S-H primario y secundario muy similar para ambas muestras, lo que es indicativo de que el porcentaje de adición no tiene una gran relevancia a baja edad de curado, ya que el cénit de su actividad puzolánica se da entre los 14 y los 28 días. Por otra parte, puede observarse que en ambas muestras el 75% del gel generado procede de la hidratación de las fases anhidras y el 25% se corresponde a gel secundario.

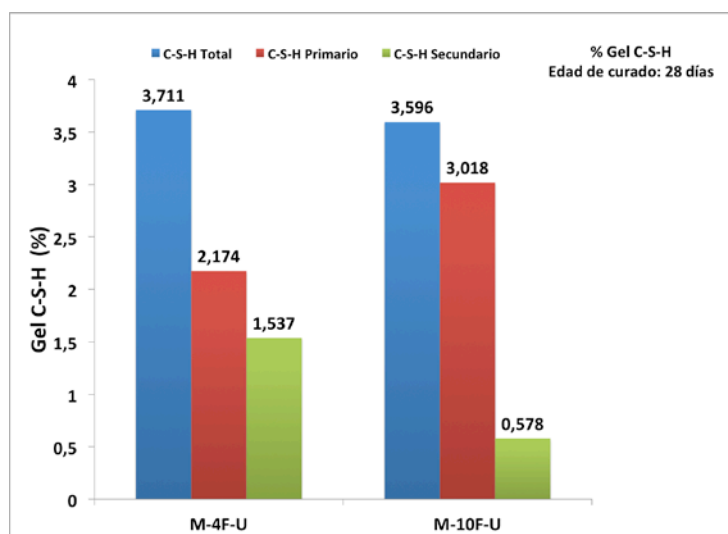


Fig. 5-73: Porcentajes de gel C-S-H para las muestras M-4F-U y M-10F-U a la edad de 28 días de curado

En la **Fig. 5-73** se observa una diferencia significativa en la distribución de los porcentajes de gel C-S-H para las muestras M-4F-U y M-10F-U. Así, la muestra con menor porcentaje de adición de microsílíce da lugar a un mayor porcentaje de gel C-S-H secundario que la muestra M-10F-U, sugiriendo que un menor porcentaje de microsílíce es más eficaz, es decir reacciona en mayor medida con la CH para dar lugar a gel de carácter secundario. De este modo, en la muestra M-4F-U el 41.4% del total del gel se corresponde con C-S-H secundario, mientras que en la M-10F-U tan solo el 16.1% se corresponde con este tipo de gel. Esta situación está en buen acuerdo con el incremento de actividad puzolánica recogido en la **Tabla 4-22** (pág. 109).

En la **Tabla 5-68** se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras M-REF-U, M-4N-U, M-8F2N-U y M-10N-U a las edades de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-68: Resultados de ATG/ATD para las muestras M-REF-U, M-4N-U y M-10N-U y M-8F2N-U a la edad 7 y 28 días de curado

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
M-REF-U	7	3.080	1.437	2.156	2.319	54.5
	28	3.173	1.301	1.474	1.904	55.3
M-4N-U	7	3.289	1.108	2.184	2.001	60.6
	28	3.459	1.225	2.058	2.067	63.6
M-10N-U	7	3.707	0.653	1.895	1.428	72.5
	28	3.969	0.894	1.986	1.706	78.0
M-8F2N-U	7	3.948	1.147	2.091	2.002	75.5
	28	4.032	1.151	1.949	1.948	80.7

Atendiendo a los resultados recogidos en la **Tabla 5-68** se puede establecer que los morteros con adiciones de nanosílíce y el mortero M-8F2N-U dan lugar a mayores porcentajes de DHd y H, tanto a 7 como a 28 días de curado que la muestra empleada como referencia, lo que es indicativo de mayores porcentajes de geles C-S-H en estas muestras (Qing, 2007). Dicha situación se muestra en buen acuerdo con lo observado en los ensayos de resistencia a compresión.

Además, se observa que las muestras que suman un 10% de adición (M-10N-U y M-8F2N-U) dan lugar a mayores contenidos de gel C-S-H que la muestra M-4N-U (Naji, 2010). Es destacable que el uso combinado de nano y microsílíce como adición da lugar a probetas con mayores porcentajes de gel C-S-H, siendo dicha situación concordante con lo observado en los ensayos de resistencia a compresión, donde esta muestra alcanzaba mayores valores de resistencia que las muestras M-4N-U y M-10N-U.

Como en el caso anterior, es interesante establecer el origen del gel C-S-H, por ello en las **Fig. 5-74 y 5-75** se recogen los porcentajes de gel C-S-H primario, secundario y total para este conjunto de muestras a la edad de 7 y 28 días de curado, respectivamente.

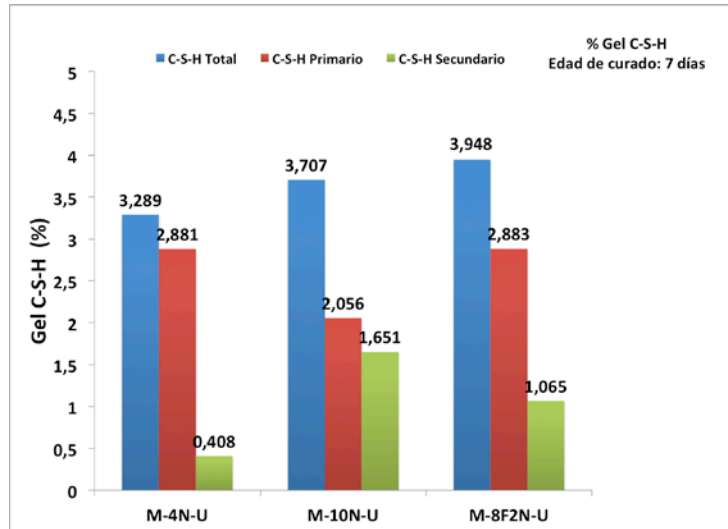


Fig. 5-74: Porcentajes de gel C-S-H para las muestras M-4N-U, M-10N-U y M-8F2N-U a la edad de 7 días de curado

En la **Fig. 5-74** se observa que la muestra M-10N-U da lugar a mayores contenidos de gel C-S-H secundario que las muestras M-4N-U y M-8F2N-U. Esta situación puede relacionarse con la elevada actividad puzolánica a edades tempranas de la nanosílice. Por ello, a pesar de que la muestra M-8F2N-U desarrolle un mayor contenido de gel C-S-H, la muestra M-10N-U da lugar a mayores contenidos de gel secundario (Li, 2004; Jalal, 2012). Así, en M-10N-U el gel C-S-H secundario representa el 44.5% del gel C-S-H total mientras que para las muestras M-4N-U y M-8F2N-U representa el 12.4% y el 27.0%, respectivamente.

A esta edad de curado los porcentajes de C-S-H secundario respecto del gel total para las muestras M-4N-U, M-10N-U y M-8F2N-U son 0.4%, 28.4% y 19.5%, respectivamente. Estos resultados indican que al aumentar la edad de curado las muestras M-4N-U y M-10N-U pierden eficacia para generar C-S-H secundario respecto de la muestra M-8F2N-U, debido a que desciende en mayor medida el porcentaje de gel C-S-H secundario generado respecto a la edad de curado de 7 días. Dichos descensos se cifran en un 12% para la muestra M-4N-U, un 16.1% para M-10N-U y un 7.5% para la muestra M-8F2N-U. Esta situación sugiere que el uso de partículas de sílice de distinta granulometría de manera combinada como adición permite mantener en mayor medida la actividad puzolánica que el uso exclusivo de nanosílice, ya que conduce a mayores contenidos de gel C-S-H y por lo tanto previsiblemente a mejores prestaciones en este tipo de muestras. Esta situación se observa en la **Fig. 5-75**.

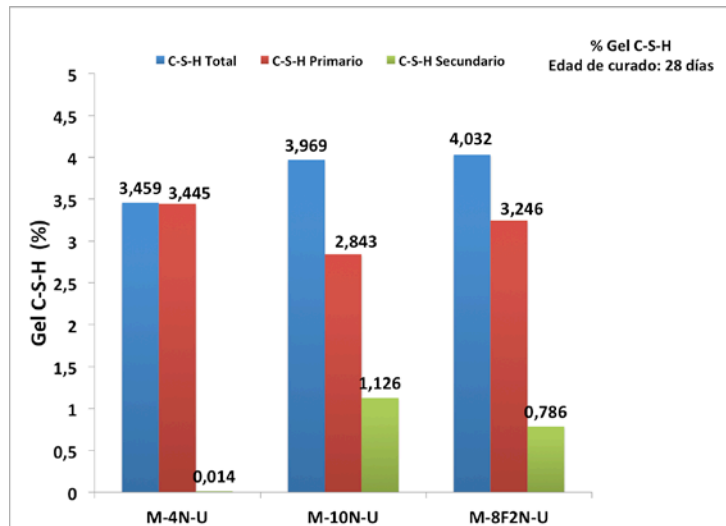


Fig. 5-75: Porcentajes de gel C-S-H para las muestras M-4N-U, M-10N-U y M-8F2N-U a la edad de 28 días de curado

Por último, sería interesante establecer qué tipo de adición bajo este método de disposición de las adiciones da lugar a las muestras con las propiedades más interesantes y prometedoras. Para ello compararemos los pares de muestras:

- P-4F-U y P-4N-U

- P-10F-U y P-10N-U

En la **Tabla 5-69** se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras P-4F-U, P-4N-U, M-10F-U y M-10N-U, a la edad de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-69: Resultados de ATG/ATD para las muestras M-4F-U, M-4N-U y M-10F-U y M-10N-U a la edad 7 y 28 días de curado.

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
M-4F-U	7	3.251	1.042	1.787	1.829	63.4
	28	3.711	0.798	1.240	1.305	73.4
M-4N-U	7	3.289	1.108	2.184	2.001	60.6
	28	3.459	1.225	2.058	2.067	63.6
M-10F-U	7	3.325	1.101	1.877	1.869	64.7
	28	3.596	1.095	1.750	1.811	71.1
M-10N-U	7	3.707	0.653	1.895	1.428	72.5
	28	3.969	0.894	1.986	1.706	78.0

En la **Tabla 5-69** se observa que las prestaciones de la nano y microsílíce empleadas como adición previsiblemente dependen del porcentaje en el que hayan sido adicionadas. Así, cuando la adición es del 4% se encuentran mayores porcentajes, tanto a 7 como a 28 días, de H para la muestra M-4F-U, lo que se traduce en mayores porcentajes de gel C-S-H. Sin embargo, cuando el porcentaje de adición asciende al 10% se produce la situación inversa, obteniéndose mayores porcentajes de DHd y H, y por tanto mayor contenido de gel C-S-H, para la muestra M-10N-U, escenario ya descrito con anterioridad en la bibliografía (Jalal, 2012). Dicha situación, discordante con lo observado en los ensayos de resistencia a compresión, puede deberse a que la muestra M-10F-U, a pesar de presentar menor contenido de gel, tenga una mejor adhesión entre

la pasta que contiene el gel y el árido, hecho que también es decisivo en la resistencia mecánica de las probetas.

5.2.2.2 Morteros preparados con CEM I 52.5 R

En la **Tabla 5-70** se recogen los resultados de ATG/ATD para las muestras M-REF-I, M-4FMA-I y M-10FMA-I a las edades de 7 y 28 días de curado.

Tabla 5-70: Resultados de ATG/ATD para las muestras M-REF-I, M-4FMA-I y M-10FMA-I a la edad 7 y 28 días de curado.

Muestra	Edad de Curado (días)	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
M-REF-I	7	3.339	0.897	2.073	1.745	59.0
	28	3.443	1.006	1.600	1.660	60.7
M-4FMA-I	7	3.321	0.829	2.270	1.758	61.1
	28	3.667	1.077	2.290	2.014	67.9
M-10FMA-I	7	3.337	0.844	2.016	1.669	76.6
	28	3.537	0.905	2.001	1.723	85.3

Se observa que las probetas con adiciones de microsílíce dan lugar a un mayor grado de hidratación que la muestra de referencia, tanto a 7 como a 28 días de curado, por lo que estas muestran tendrán mayores porcentajes de gel C-S-H (Al-Dulaijan, 1995; Johansson, 1999). Es destacable la mejora que experimenta en este aspecto la muestra M-10FMA-I; así, en este caso se observan aumentos en el grado de hidratación respecto de la muestra de referencia a 7 y 28 días de curado de un 17.6% y un 24.6%, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en buen acuerdo con los valores de resistencia mecánica a compresión obtenidos en ambas muestras.

Para determinar el papel que juega la adición en la generación de gel C-S-H en este conjunto de muestras, se analiza el parámetro que indica el aumento de la actividad puzolánica, recogido para este conjunto de morteros en la **Tabla 5-71**.

Tabla 5-71: Incremento de actividad puzolánica (Δpuz) para el conjunto de morteros CEM I 52.5 R

Muestra	Edad de curado (días)	Δpuz
M-REF-I	7	0
	28	0
M-4FMA-I	7	0.284
	28	-0.017
M-10FMA-I	7	0.231
	28	0.485

Puede observarse en la **Tabla 5-71** que las muestras M-4FMA-I y M-10FMA-I presentan a 7 días un incremento similar de la actividad puzolánica, lo que indica que a esta edad ambas dan lugar a una proporción similar de gel procedente de la reacción entre la microsílíce y la portlandita. Sin embargo, a la edad de 28 días de curado esta situación cambia a favor de la muestra M-10FMA-I, dado que para la muestra M-4FMA-I se obtiene un valor negativo de dicho parámetro, indicativo de que la microsílíce no reacciona a esta edad con la portlandita y, por lo tanto, todo el gel C-S-H generado procede de la hidratación de las fases anhidras.

Esta situación permite justificar la gran diferencia encontrada entre los valores de resistencia a compresión de ambas muestras.

5.2.3 Porosimetría por intrusión de mercurio

La discusión de los resultados de este ensayo, al igual que en el ensayo de ATG/ATD, se organizará en dos bloques. Por un lado, se discutirán los resultados de los morteros preparados sobre cemento anhidro ultraval con adiciones de nano y microsílíce electrodepositadas y por otro los de los morteros preparados con cemento anhidro tipo I 52.5 R con adiciones de microsílíce depositadas de modo convencional.

En el caso de las probetas de mortero también se ha estudiado la evolución de la estructura porosa con el avance de la edad de curado.

5.2.3.1 Morteros preparados con cemento anhidro ultraval

Dentro de este bloque, en primer lugar se discutirán los resultados de los morteros en los cuales la adición utilizada es microsílíce.

En cuanto a la evolución de la microestructura porosa, como puede observarse desde la **Fig. 4-149** hasta la **Fig. 4-154** (*pág. 111* y *pág. 112*), esta se refina con el aumento de la edad de curado para todas las muestras. Este refinamiento se debe principalmente a la precipitación de gel C-S-H, que reduce considerablemente el tamaño de los poros, desplazando así la distribución porosa hacia diámetros de poro más bajos (Cook, 1999; Poon, 2006; Jalal, 2012;). Por otro lado, puede también relacionarse con la actividad puzolánica de las adiciones, que retira cristales de CH de la matriz de las probetas. En este proceso tiene lugar la reacción entre las adiciones y la portlandita libre, generando gel C-S-H secundario, que precipita en los poros reduciendo la porosidad.

Una vez discutidos los resultados de la evolución de la estructura porosa con el tiempo de curado, la discusión se centrará en los resultados obtenidos a 28 días, dado que a esta edad la microestructura porosa se encuentra más consolidada.

En la **Tabla 5-72** se recogen los resultados obtenidos de PIM para las muestras con adiciones de microsílíce electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval.

Tabla 5-72: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ii} para el conjunto de muestras ultraval con micro sílice electrodepositada

Muestra	Edad de curado (días)	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ii} (mL/g)
M-REF-U	28	0.286/0.061	0.560	0.048	10.0	0.047
M-4F-U	28	0.286/0.033	0.550	0.032	9.3	0.043
M-10F-U	28	0.040	0.118	0.024	6.7	0.030

En la **Tabla 5-72** se observa que a medida que aumenta el porcentaje de adición de microsílíce se produce un descenso de la porosidad total, volumen de total de intrusión y radio medio, respecto de la muestra empleada como referencia. Esta situación indica una mejora significativa de la microestructura porosa respecto de la muestra M-REF-U para las muestras M-4F-U y M-10F-U. Debemos destacar la gran reducción de porosidad total encontrada en la muestra M-10F-U, para la que se obtiene una reducción 3.3%. En la **Fig. 5-76 (a)** y **(b)** se observa la variación del diámetro crítico y diámetro umbral con el tamaño de poro, respectivamente, para este conjunto de morteros. En la **Fig. 5-76 (a)** se aprecia una distribución de poro bimodal para las muestras M-REF-U y M-4F-U, mientras que, por el contrario, es monomodal para la muestra

M-10F-U, lo que provoca que esta muestra reduzca considerablemente la porosidad total respecto de las muestras M-REF-U y M-4F-U. En dicha figura también se observa un descenso claro del diámetro crítico de las muestras con adiciones de microsílice respecto de la muestra de referencia. Además, a medida que se incorpora en la muestra mayor porcentaje de microsílice, desaparece uno de los modos. Estos resultados indican un refinamiento de la estructura porosa de las muestras M-4F-U y M-10F-U, respecto de la muestra empleada como referencia (Poon, 2006; Oltulu, 2014). En la **Fig. 5-76 (b)** se observa un descenso del diámetro umbral para las muestras M-4F-U y M-10F-U respecto de la referencia; es decir, cuando aumenta el porcentaje de adición, la intrusión de Hg comienza a ser apreciable a tamaños de poro inferiores. Se debe destacar el caso de la muestra M-10F-U, para la que ese diámetro umbral desciende drásticamente respecto de las muestras M-4F-U y M-REF-U; este aspecto, unido a su distribución de poro monomodal, indica que presenta una microestructura porosa más consolidada y refinada. Esta situación está en buen acuerdo con los resultados anteriormente discutidos en los ensayos de ATG/ATD y resistencia a compresión.

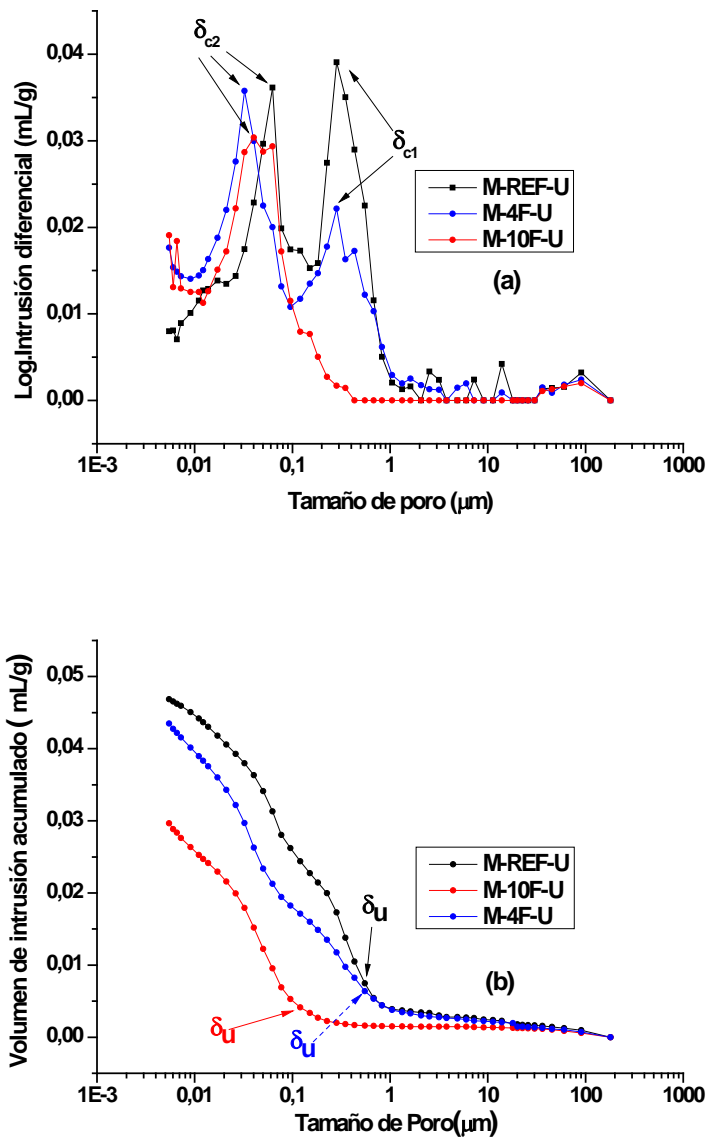


Fig. 5-76: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestras M-REF-U, M-10F-U y M-4F-U a la edad de 28 días de curado.

En la **Tabla 5-73** se recoge la distribución del tamaño de poro para las muestras M-REF-U, M-4F-U y M-10F-U.

Tabla 5-73: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras con microsílíce electrodepositada sobre cemento ultraval a 28 días de curado.

Muestra	Edad de curado (días)	Capilares pequeños (2.5 nm < ϕ < 10 nm) (%)	Capilares medianos (10 nm < ϕ < 50 nm) (%)	Capilares grandes (50 nm < ϕ < 10 μ m) (%)	Macroporos ϕ > 10 μ m (%)
M-REF-U	28	5.70	21.54	67.58	5.18
M-4F-U	28	10.43	35.80	48.66	5.11
M-10F-U	28	14.80	43.89	36.71	4.61

Se observa que en las muestras con adiciones de microsílíce se encuentra un mayor porcentaje de poros capilares pequeños y poros capilares medianos que en la muestra empleada como referencia, dicha situación se muestra en buen acuerdo con lo observado en la bibliografía (Hemalatha, 2015). Así, en la muestra M-4F-U se observa un aumento de los poros capilares pequeños respecto a la muestra M-REF-U del 4.7%, un aumento del 14.3% en los poros capilares medianos y un descenso del 18.9% en el porcentaje correspondiente a los poros capilares grandes. En esa misma línea se mueve la microestructura porosa de la muestra M-10F-U, en este caso se producen aumentos de los poros capilares pequeños y medianos del 9.1% y 22.3%, respectivamente. Además, se produce en esta muestra una gran reducción del porcentaje de los poros capilares grandes respecto a la muestra M-REF-U, en torno al 30.9%. Teniendo en cuenta estos resultados se puede establecer que la electrodeposición de la microsílíce provoca el desplazamiento de la distribución porosa hacia diámetros de poro inferiores respecto a la referencia, lo que indica que las muestras M-4F-U y M-10F-U presentan una microestructura porosa más refinada que la empleada como referencia. Esta situación las convierte en muestras con altas posibilidades de presentar mejores prestaciones en durabilidad que la muestra empleada como referencia.

En la **Tabla 5-74** se recogen los resultados obtenidos de PIM para las muestras con adiciones de nanosílíce electrodepositada sobre cemento anhidro ultraval y la muestra M-8F2N-U, a la edad de 28 días de curado.

Tabla 5-74: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ii} para las muestras M-REF-U, M-4N-U, M-10N-U y M-8F2N-U a la edad de 28 días de curado

Muestra	Edad de curado	δ_c (μ m)	δ_u (μ m)	R_m (μ m)	P_t (%)	V_{ii} (mL/g)
M-REF-U	28	0.286/0.061	0.560	0.048	10.0	0.047
M-4N-U	28	0.148/0.040	0.560	0.043	9.5	0.044
M-10N-U	28	0.063/0.026	0.430	0.033	10.7	0.051
M-8F2N-U	28	0.061/0.032	0.182	0.030	8.6	0.040

Se observa como tendencia general, que la electrodeposición de la nanosílíce, y la mezcla de nano y microsílíce da lugar a menores valores de porosidad total, volumen total intruido y radio medio que la muestra M-REF-U (Singh, 2013; Sánchez, 2014). La muestra M-10N-U supone una excepción a esta tendencia ya que para ella tanto la porosidad total como el volumen total intruido es ligeramente superior al de la muestra M-REF-U. Así, la mayor reducción de porosidad total, volumen total intruido y radio medio se observa en la muestra que combina nano y microsílíce como adición, M-8F2N-U. Esta mezcla de adiciones conduce a una

continuidad de tamaños de finos que mejora sensiblemente la microestructura porosa respecto de la muestra M-REF-U. En la **Fig. 5-77 (a)** y **(b)** se observa la variación del valor de diámetro crítico y diámetro umbral para este conjunto de morteros, respectivamente. En la **Fig. 5-77 (a)** se observa que todas las muestras de este conjunto presentan una distribución de poro bimodal. Tomando referencia en el modo de porosidad que presenta un diámetro crítico más bajo, se observa que todas las muestras con adiciones reducen sensiblemente este diámetro crítico, encontrándose las mayores reducciones en las muestras M-10N-U y M-8F2N-U. Esto parece indicar que a mayor porcentaje de adición, mayor refinamiento de la microestructura porosa respecto de la muestra empleada como referencia. En la **Fig. 5-77 (b)** se observa, como tendencia general, un descenso del diámetro crítico umbral en las muestras que presentan adiciones de nanosílice y mezcla de nano y microsílice, indicativo de una microestructura más consolidada que la muestra M-REF-U.

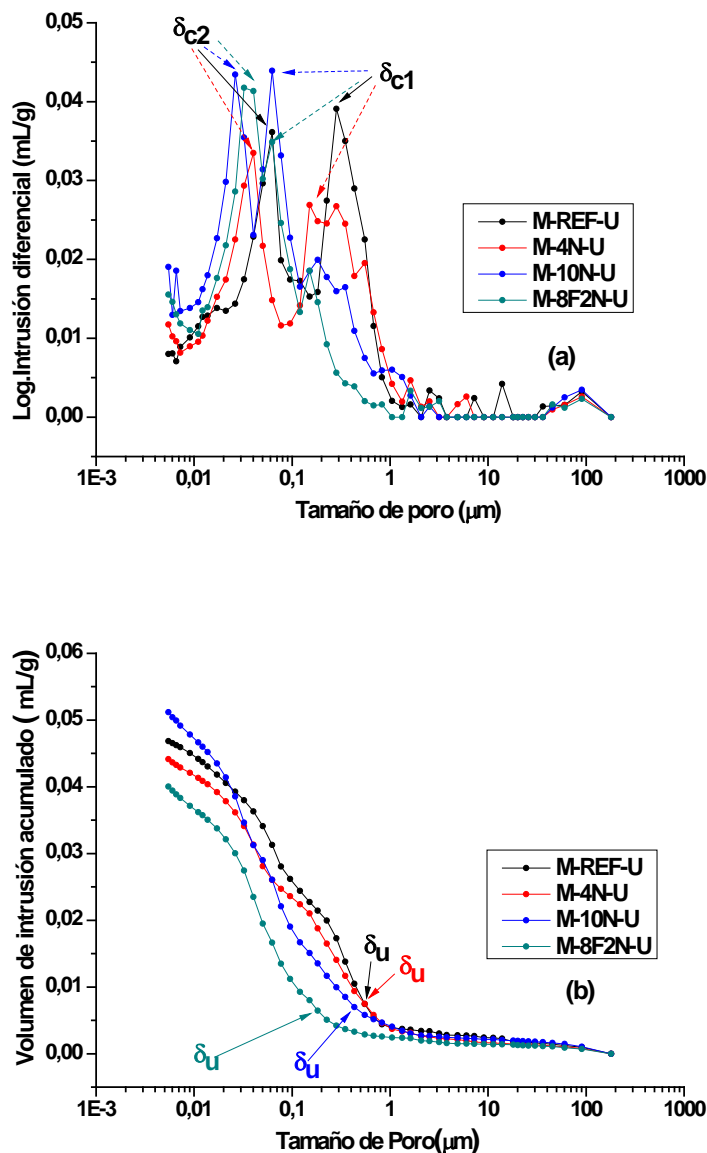


Fig. 5-77: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulada de Hg frente al tamaño de poro para las muestra M-REF-U, M-4N-U, M-10N-U y M-8F2N-U a la edad de 28 días de curado

En la **Tabla 5-75** se recoge la distribución del tamaño de poro para las muestras M-REF-U, M-4N-U, M-10N-U y M-8F2N-U.

Tabla 5-75: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las M-REF-U, M-4N-U, M-10N-U y M-8F2N-U a 28 días de curado.

Muestra	Edad de curado (días)	Capilares pequeños (2.5 nm < ϕ < 10 nm) (%)	Capilares medianos (10 nm < ϕ < 50 nm) (%)	Capilares grandes (50 nm < ϕ < 10 μ m) (%)	Macroporos ϕ > 10 μ m (%)
M-REF-U	28	5.70	21.54	67.58	5.18
M-4N-U	28	6.43	29.97	59.81	3.79
M-10N-U	28	8.88	34.45	52.44	4.23
M-8F2N-U	28	9.59	41.75	45.11	3.55

Se observa en la **Tabla 5-75** que todas las muestras con adiciones de nanosílice y mezcla de nano y microsílice presentan un aumento del porcentaje de poros capilares pequeños y medianos respecto de la muestra empleada como referencia, dichos resultados se muestran de acuerdo con los precedentes bibliográficos (Shih, 2006; Tobón, 2015). Así, los mayores aumentos en dichos porcentajes se producen en la muestra M-8F2N-U donde son de un 3.9% y un 20.2% para poros capilares pequeños y medianos, respectivamente. Además, en este tipo de muestras se obtiene un descenso del porcentaje de poros capilares grandes y macro poros respecto de la muestra empleada como referencia; siendo de nuevo la muestra con una mezcla de nano y microsílice para la que se dan mayores descensos en dichos porcentajes. Por tanto, todas estas muestras con adiciones de nano y mezcla de nano y microsílice electrodepositada conducen a una microestructura porosa desplazada hacia diámetros de poro más pequeños, lo que indica una microestructura más refinada y consolidada. Dicha microestructura le confiere a este tipo de muestras una mayor resistencia al transporte de aniones altamente agresivos, tales como los aniones cloruro o sulfato, hacia el núcleo de estos materiales, por lo que es esperable una mayor durabilidad.

Por último, es interesante establecer qué tipo de adición bajo este método de disposición de las adiciones da lugar a las muestras con las propiedades más interesantes y prometedoras. Para ello compararemos los pares de muestras:

- *M-4F-U* y *M-4N-U*

- *M-10F-U* y *M-10N-U*

En las **Tabla 5-76** se recogen los resultados de PIM para las muestras M-4F-U, M-4N-U, M-10F-U y M-10N-U a la edad de 28 días de curado. En dicha tabla, se observan dos escenarios diferentes según el porcentaje de adición empleado. Cuando el porcentaje de adición es del 4% no se dan apenas diferencias entre las muestras M-4F-U y M-4N-U. Ambas presentan valores muy similares de porosidad total y volumen total intruido.

Sin embargo, sí hay algunas diferencias en el radio medio de ambas muestras, siendo este inferior para la muestra con un 4% de microsílice electrodepositada. En la **Fig. 5-78 (a) y (b)** se observa la variación del valor de diámetro crítico y diámetro umbral para las muestras M-4F-U y M-4N-U. También se aprecian las diferencias entre los diámetros críticos de los dos modos de porosidad entre las muestras M-4F-U y M-4N-U. Así, en lo que respecta al modo de porosidad de menor diámetro crítico (δ_{c2}), la muestra M-4F-U presenta su diámetro crítico desplazado hacia menores tamaños que la muestra M-4N-U. Por otro lado, en el modo de diámetro crítico más alto (δ_{c1}) es la muestra M-4N-U la que presenta menor valor de dicho parámetro. A pesar de esta situación contrapuesta se puede establecer que la muestra M-4F-U presenta una

estructura porosa algo más refinada que la muestra M-4N-U, debido a que presenta un δ_{c2} más pequeño. Además, aunque el δ_{c1} sea algo mayor, la anchura de ese modo de porosidad para la muestra M-4F-U es sensiblemente más estrecho, lo que indica que presenta menor cantidad de poros de ese tipo. En la **Fig. 5-78 (b)** se observa que ambas muestras presentan un diámetro umbral muy similar, no siendo apreciables en este caso grandes diferencias. A pesar de ello, en la muestra M-4F-U es algo menor que en la muestra M-4N-U, lo que sugiere que esta muestra comienza a intruir mercurio de manera apreciable a diámetros más pequeños. Esto apunta a una estructura porosa más consolidada que en la muestra M-4N-U.

Tabla 5-76: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras M-4F-U, M-4N-U, M-10F-U y M-10N-U

Muestra	Edad de curado	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
M-4F-U	28	0.286/0.033	0.550	0.032	9.3	0.043
M-4N-U	28	0.148/0.040	0.560	0.043	9.5	0.044
M-10N-U	28	0.063/0.026	0.430	0.033	10.7	0.051
M-10F-U	28	0.040	0.118	0.024	6.7	0.030

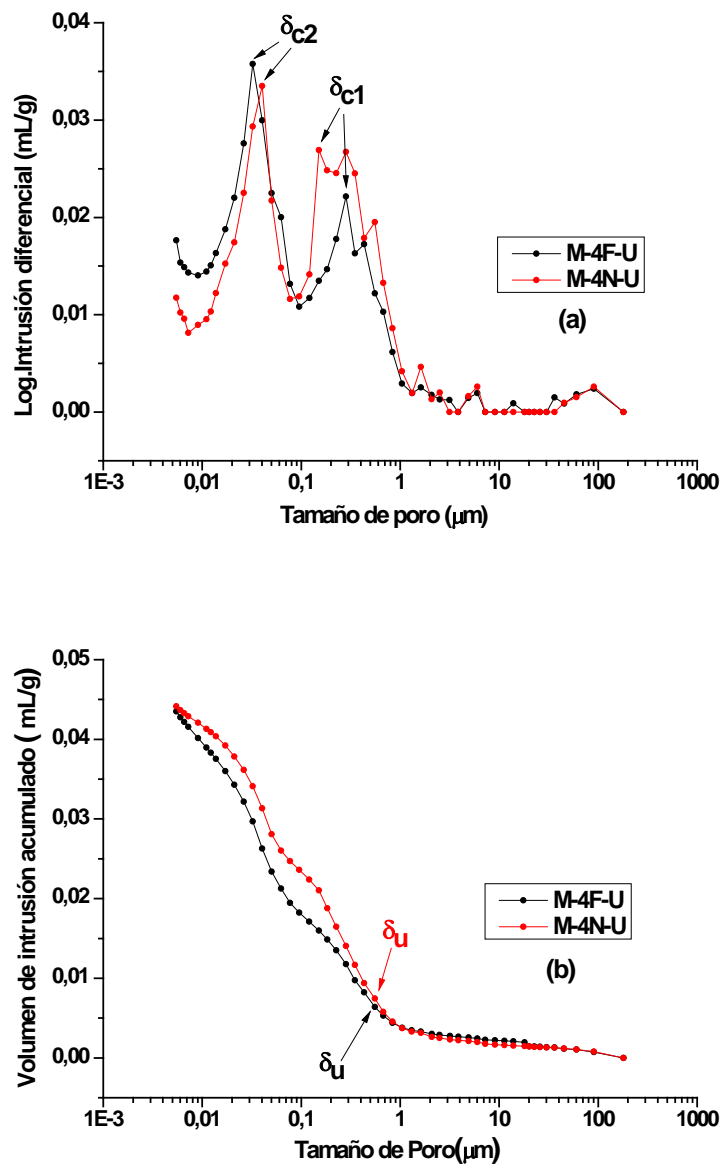


Fig. 5-78: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestra M-4F-U y M-4N-U a la edad de 28 días de curado

Sin embargo, cuando el porcentaje de adición electrodepositado es del 10% se observa claramente que la muestra M-10F-U da lugar a una microestructura más consolidada y refinada que la muestra M-10N-U, dado que presenta menor porosidad total, volumen total intruido y radio medio que dicha muestra. En la **Fig. 5-79 (a) y (b)** se muestran la variación del valor de diámetro crítico y diámetro umbral, respectivamente, para las muestras M-10F-U y M-10N-U. En la **Fig. 5-79 (a)** se observan grandes diferencias en las distribuciones del tamaño de poro de ambas muestras; así, la M-10F-U presenta una distribución de poro monomodal mientras que en M-10N-U dicha distribución es bimodal. Además, cabe destacar que en el modo de porosidad de diámetro crítico más bajo es mucho menor en la muestra M-10F-U que en la muestra M-10N-U, lo que vuelve a indicar que esta muestra presenta una microestructura porosa más refinada y, por lo tanto, mayor capacidad para contener la penetración hacia el interior de sus probetas de agentes químicos agresivos. En la **Fig. 5-79 (b)** se observa que la muestra M-10F-U

comienza a intruir un volumen de Hg apreciable a diámetros de poro sensiblemente más bajos que la muestra M-10N-U, lo que viene a confirmar lo descrito anteriormente en la *Fig. 5-79 (a)*.

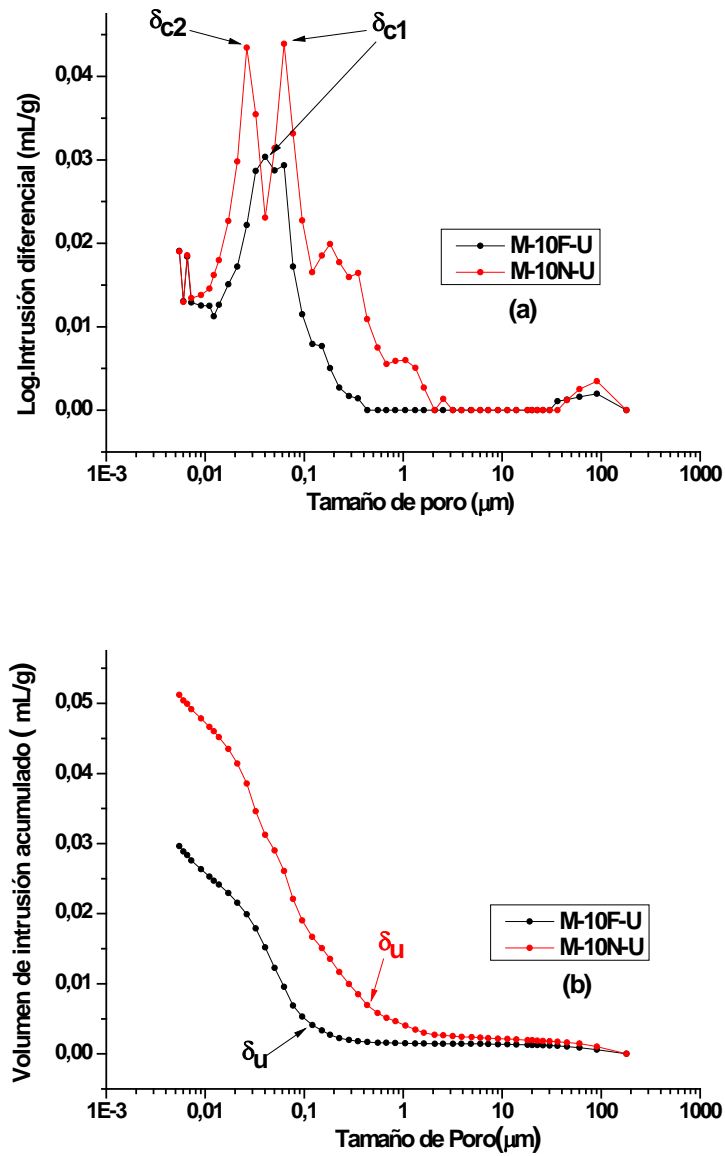


Fig. 5-79: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestra M-10F-U y M-10N-U a la edad de 28 días de curado

En la *Tabla 5-77* se recogen los resultados del volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras M-4F-U, M-4N-U, M-10F-U y M-10N-U.

Tabla 5-77: Volumen porcentual según el tamaño de poro para las M-4F-U, M-4N-U, M-10F-U y M-10N-U a 28 días de curado

Muestra	Edad de curado (días)	Capilares pequeños (2.5 nm < ϕ < 10 nm) (%)	Capilares medianos (10 nm < ϕ < 50 nm) (%)	Capilares grandes (50 nm < ϕ < 10 μ m) (%)	Macroporos ϕ > 10 μ m (%)
M-4F-U	28	10.43	35.80	48.66	5.11
M-4N-U	28	6.43	29.97	59.81	3.79
M-10F-U	28	14.80	43.89	36.71	4.61
M-10N-U	28	8.88	34.45	52.44	4.23

Se observa en la **Tabla 5-77** que, independientemente del porcentaje de adición empleado, se obtiene un mayor volumen porcentual de poros capilares pequeños y medianos para las muestras en las que se ha electrodepositado microsílíce. Así, cuando el porcentaje de adición empleado es del 4% se observa un incremento del porcentaje de poros capilares pequeños y medianos del 4.0% y del 5.8%, respectivamente. Cuando el porcentaje es del 10%, las diferencias de porcentaje entre los poros capilares pequeños y medianos de las muestras M-10N-U y M-10F-U, se acrecientan a favor de esta última, alcanzando dichos aumentos el 5.9% para los poros capilares pequeños y el 9.4% para los poros capilares medianos. Por otro lado se observa que se produce un descenso del volumen porcentual de poros capilares grandes independientemente del porcentaje de adición empleado (un 11.1% para M-4F-U y un 15.7% para M-10F-U). Atendiendo a estos resultados se puede establecer que las muestras con microsílíce electrodepositada desplazan la distribución del diámetro de poro hacia valores más bajos que las muestras con nanosílíce electrodepositada. Esta situación se produce independientemente del porcentaje de microsílíce, indicando que las muestras M-4F-U y M-10F-U presentan una estructura porosa más consolidada y refinada que sus homólogas con adiciones de nanosílíce. Además, dicho refinamiento es mayor a mayor porcentaje de adición.

5.2.3.2 Morteros preparados con cemento anhidro tipo I 52.5 R

Como en el caso del conjunto de morteros preparados con cemento ultraval, en primer lugar conviene discutir la evolución de la microestructura porosa de las muestras en función de la edad de curado. En lo que se refiere a este aspecto, con el aumento de la edad de curado de 7 a 28 días se observa una mejora en la estructura porosa de estas muestras. Así en la **Tabla 4-23** (pág. 109) y las **Fig. 4-155, 4-156 y 4-157** (pág. 113) se pone de manifiesto que con el avance del curado de las muestras se produce un descenso de la porosidad total y el volumen total intruido. Dicha evolución hacia una estructura porosa más consolidada se debe a que a medida que aumenta la edad de curado, va precipitando mayor cantidad de gel C-S-H, provocando una reducción del tamaño de los poros, tal y como cabía esperar según los precedentes bibliográficos (Senhadji, 2014)

Una vez discutidos los resultados de la evolución de la estructura porosa con el tiempo de curado, la discusión se centrará en los resultados obtenidos a 28 días, dado que a esta edad de curado la microestructura porosa se encuentra más consolidada

En la **Tabla 5-78** se muestran los resultados obtenidos de PIM para las muestras con adiciones de micro sílice depositada de modo convencional sobre CEM I 52.5 R.

Tabla 5-78: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ti} para las muestras M-REF-I, M-4FMA-I y M-10FMA-I

Muestra	Edad de curado	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ti} (mL/g)
M-REF-I	28	0.062	0.121	0.036	12.8	0.059
M-4FMA-I	28	0.062	0.151	0.041	12.4	0.059
M-10FMA-I	28	0.040	0.094	0.031	8.3	0.037

En la **Tabla 5-78** se observa que las muestras que presentan adición de microsílíce dispuesta de modo convencional presentan menor porosidad total que la que la muestra referencia, si bien la muestra M-4FMA-I no mejora significativamente su porosidad. Sin embargo, cuando el porcentaje de adición es del 10% sí se observa una mejora de parámetros tales como el radio medio, volumen total intruido o porosidad total respecto de la muestra M-REF-I, concordante con lo descrito en la bibliografía (Gleize, 2003). Así, se observa una reducción de la porosidad total del 4.5%, para la muestra M-10FMA-I respecto de la muestra M-REF-I. Dichas mejoras pueden atribuirse a la reacción de la microsílíce con la CH que da lugar a gel C-S-H secundario, esa reacción puzolánica conduce a mayores porcentajes de gel y, además, retira cristales de CH, mejorando sensiblemente la microestructura de esta muestra respecto de la referencia. Para la muestra M-4FMA-I no se observa esta situación, posiblemente porque el porcentaje de microsílíce dispuesto de manera convencional sobre este cemento es demasiado bajo para producir mejoras apreciables. En la **Fig. 5-80 (a) y (b)** se observa la variación del valor de diámetro crítico y diámetro umbral para las muestras M-REF-I, M-4FMA-I y M-10FMA-I para la edad de 28 días. En la **Fig. 5-80 (a)** se observa que tan solo la muestra M-10FMA-I provoca una reducción apreciable del diámetro crítico, y ese desplazamiento hacia tamaños de poro menores indica un refinamiento de la estructura porosa de esta muestra respecto de las muestras M-REF-I y M-4FMA-I. Igualmente en la **Fig. 5-80 (b)** se observa que únicamente M-10FMA-I presenta una reducción del diámetro umbral respecto de la muestra referencia, sugiriendo que el diámetro al que la intrusión comienza a ser apreciable es más pequeño y, por lo tanto, coherentemente con lo observado en los anteriores parámetros, que su microestructura porosa se encuentra más refinada.

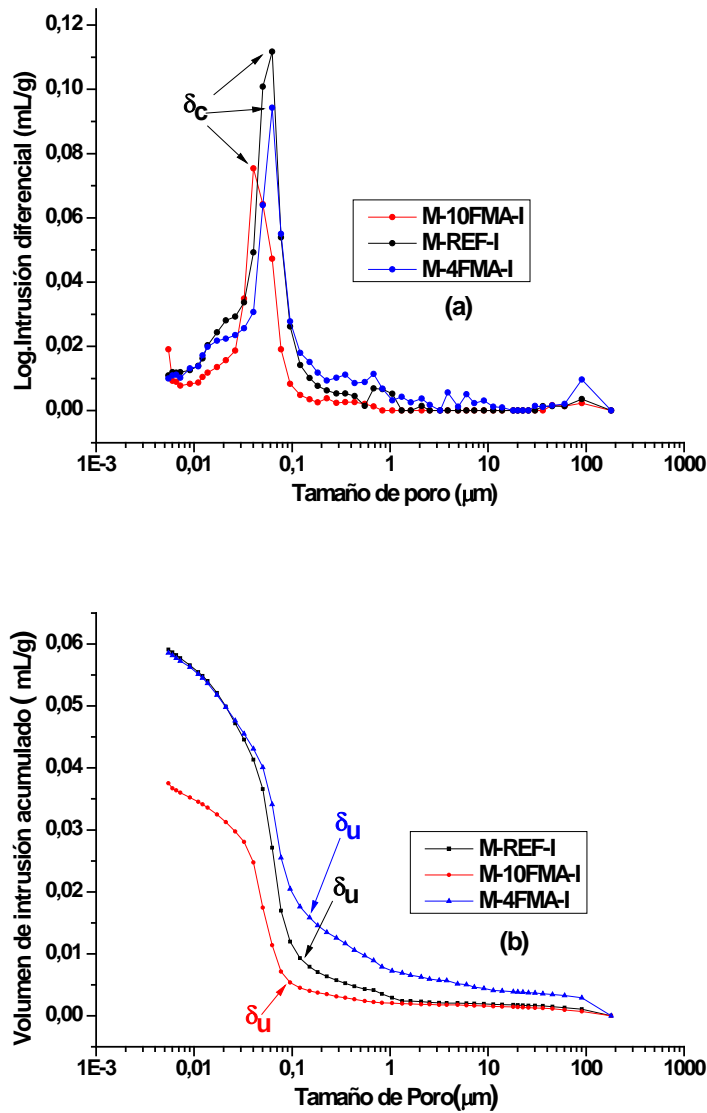


Fig. 5-80: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro para las muestra M-REF-I, M-10FMA-I y M-4FMA-I a la edad de 28 días de curado.

En la *Tabla 5-79* se recogen los resultados del volumen porcentual según el tamaño de poro para las muestras M-REF-I, M-4FMA-I y M-10FMA-I.

Tabla 5-79: Volumen porcentual según el tamaño de poro para el conjunto de muestras CEM I 52.5 R en mortero

Muestra	Edad de curado (días)	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos ($\phi > 10 \mu\text{m}$) (%)
M-REF-I	28	6.17	31.96	58.58	3.28
M-4FMA-I	28	5.84	25.67	60.96	7.53
M-10FMA-I	28	7.97	45.56	42.23	4.24

En la **Tabla 5-79** se observa que de las dos muestras con adiciones de microsílice tan solo produce un refinamiento de la microestructura porosa la muestra con un mayor porcentaje de adición, es decir M-10FMA-I, de acuerdo con lo descrito por Khan y col. en sistemas similares (Khan, 2003). En ella se observa un incremento de los poros capilares de tamaños más bajos respecto de la muestra M-REF-I (1.8% para los poros capilares pequeños y 13.6% para los medianos) y un descenso de los poros capilares grandes, situación indicativa de la presencia de una mayor cantidad de gel C-S-H. El descenso de este tipo de porosidad respecto de la muestra M-REF-I es de un 16.3%. Estos resultados están en buen acuerdo con los resultados de resistencia a compresión descritos para esta muestra.

5.2.4 Determinación del coeficiente de migración de cloruros

5.2.4.1 Morteros preparados con cemento anhidro ultraval

En la **Fig. 5-81** se representa el coeficiente de migración de cloruros (D_{nssm} , datos recogidos en la **Tabla 4-27** (pág. 115)) para las muestras de mortero con adiciones de micro, nanosílice y mezcla de ambas, a la edad de 28 días de curado. En esta figura se observa que el uso de adiciones electrodepositadas conduce a coeficientes de migración de cloruros sensiblemente menores que el de la muestra M-REF-U, dicho escenario se muestra en buen acuerdo con los precedentes bibliográficos (He, 2008; Quercia-2, 2012; Madani, 2014; Zahedi, 2015), indicativos de que en estas muestras la resistencia al transporte de los aniones cloruro hacia el interior de las probetas es mucho mayor que la de la muestra de referencia, lo que previsiblemente conducirá a mejoras en la durabilidad de estas muestras. Analizando con detalle los resultados, se observa que para un mismo porcentaje de adición las probetas con adición de nanosílice dan lugar a mayores descensos del coeficiente de migración que las muestras con adiciones de microsílice. Por otro lado, puede apreciarse que la reducción del parámetro respecto de la muestra M-REF-U se hace más acusada para los porcentajes de adición más altos, independientemente de la granulometría de la misma. Por todo ello, las muestras M-10N-U y M-10F-U son las más prometedoras en lo que se refiere a la durabilidad. Mención especial puede hacerse de la muestra que combina adiciones de nano y micro sílice: en ella se observa la tendencia registrada para las muestra M-10F-U y M-10N-U, donde los porcentajes totales de adición son los mismos. Es interesante analizar el efecto que produce la conjunción de ambos tamaños, dado que sustituyendo un 2% de nanosílice se consigue un coeficiente de migración de cloruros muy parecido al de la muestra que contiene un 10% de adición de nanosílice; es decir, con un 8% menos de nanosílice pueden conseguirse prácticamente las mismas prestaciones en cuanto a resistencia a la penetración de los cloruros en las probetas.

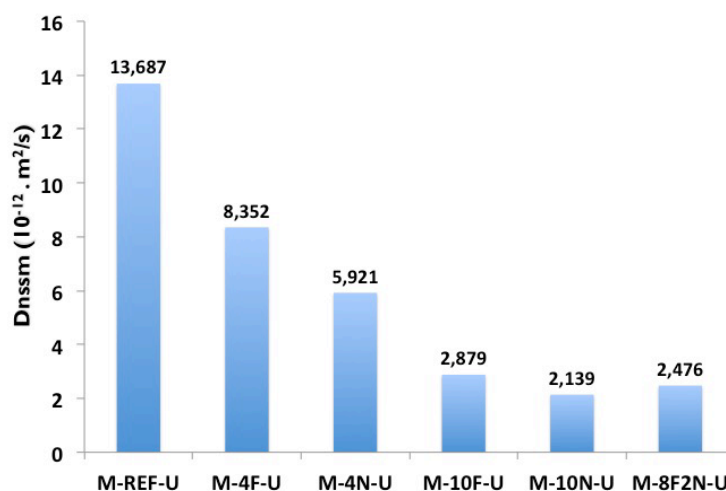


Fig. 5-81: Coeficientes de migración de cloruros para los morteros con adiciones electrodepositadas a la edad de 28 días de curado

5.2.4.2 Morteros preparados con CEM I 52.5 R

En la **Fig. 5-82** se representan comparativamente los valores del coeficiente de migración de cloruros (D_{nssm} , datos recogidos en la **Tabla 4-28** (*pág. 116*)) para las muestras de mortero con adiciones de micro y nanosílice a la edad de curado de 28 días.

En esta figura se observa cómo la sustitución de CEM I 52.5 R por microsílice proporciona especímenes con coeficientes de migración de cloruros más bajos que la muestra empleada como referencia, situación concordante con lo descrito previamente por algunos autores (Cabrera, 1990; Khan, 2011). Además, se aprecia que al aumentar el porcentaje de adición de microsílice, de un 4% a un 10%, la reducción del D_{nssm} respecto de la muestra M-REF-I se hace más notable, mejorándose de este modo sus prestaciones en lo que respecta a los aspectos durables (Bagheri, 2012).

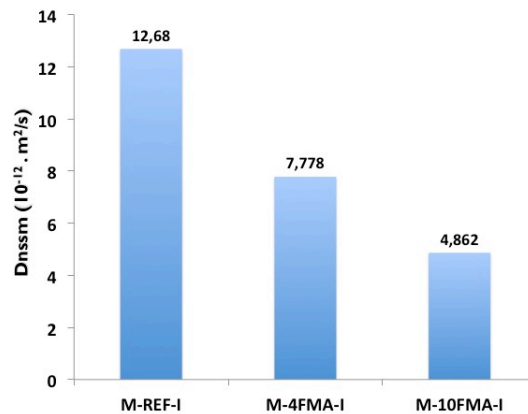


Fig. 5-82: *Coefficientes de migración de cloruros para los morteros con adiciones electrodepositadas a la edad de 28 días de curado*

5.2.5 Resistividad eléctrica

En primer lugar se discutirán los resultados de resistividad eléctrica para los morteros preparados con cemento anhidro ultraval y, en segundo término, los resultados de los morteros preparados con CEM I 52.5 R

5.2.5.1 Morteros preparados con cemento anhidro ultraval

En la *Tabla 4-30* (pág. 116) se recogen los resultados del ensayo de resistividad eléctrica para los morteros preparados con cemento anhidro ultraval a las edades de curado de 7 y 28 días, y en la *Fig. 5-83* se representan comparativamente dichos resultados.

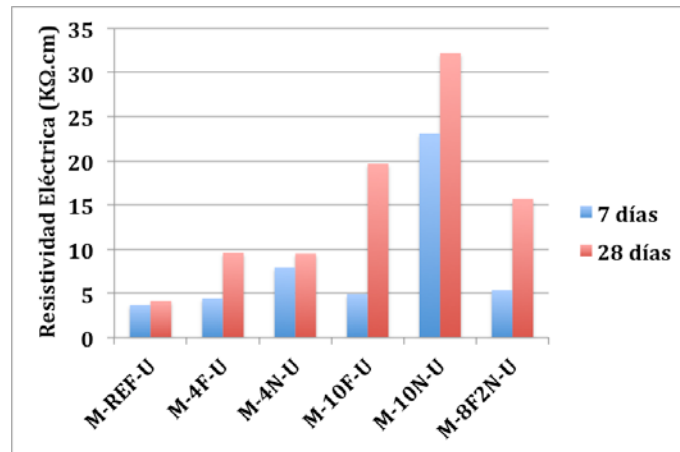


Fig. 5-83: Evolución de la resistividad eléctrica con el aumento de la edad de curado para el conjunto de muestras preparadas con cemento ultraval y adiciones electrodepositadas en mortero.

Se observa que, tanto a 7 como a 28 días de curado, todas las muestras presentan valores de resistividad eléctrica más elevados que la muestra empleada como referencia, indicativos de que los morteros con adiciones de sílice de distinta granulometría presentan una mayor resistencia al transporte de los iones presentes en la disolución acuosa de los poros (Madani, 2014; Zahedi, 2015). Los valores obtenidos sugieren que en este tipo de morteros la conectividad entre los poros es considerablemente peor que en la muestra de referencia, lo que previsiblemente conducirá a mejoras en lo que se refiere a los aspectos durables del material. Estos resultados se muestran en buen acuerdo con lo observado en los ensayos de PIM y determinación del coeficiente de migración de cloruros.

Si la discusión se centra en los resultados obtenidos a 7 días de curado, se observa que todas las muestras que presentan adiciones de nanosílice desarrollan mayores valores de resistividad eléctrica que las muestras que presentan microsílice como adición. Esta situación se produce principalmente por las diferencias de actividad puzolánica entre ambas adiciones.

Cuando la edad de curado alcanza los 28 días, se observa como esta tendencia únicamente se mantiene para porcentajes de adición del 10%. Así, se observa que cuando la adición es del 4%, las muestras M-4F-U y M-4N-U desarrollan valores similares de resistividad eléctrica; sin embargo, cuando el porcentaje de adición es del 10% es la muestra M-10N-U la que desarrolla mayores valores de resistividad eléctrica que su homóloga con adición de microsílice. El escenario descrito indica que la adición de nanosílice en estos porcentajes, debido a su pequeño tamaño, dificulta en mayor medida que la microsílice la conexión entre poros, y por lo tanto el transporte de iones agresivos que comprometen la durabilidad de material (Alonso-Domínguez, 2015).

La muestra M-8F2N-U, en la que se incorporan de manera combinada las adiciones de nano y microsílíce, se observa un comportamiento muy similar al de M-10F-U, indicando que, en lo que se refiere a este parámetro, un cambio de un 2% de micro por nanosílíce no modifica en esencia el comportamiento eléctrico de las muestras

Complementariamente, es posible ligar los valores de resistividad eléctrica obtenidos con el riesgo de penetración de cloruros que marca la norma ASTM C12012, tal como se indica en la **Tabla 4-33** (pág. 118). Teniendo en cuenta esta correlación, puede establecerse que las muestras con menor riesgo a la penetración de cloruros, a la edad de curado de 28 días, y por lo tanto presentan mejores aspectos durables en este sentido, son M-10F-U, M-10N-U y M-8F2N-U, estando este resultado en buen acuerdo con el coeficiente de migración de cloruros estimado para estas muestras (**Fig. 5-81**).

5.2.5.2 Morteros preparados con CEM I 52.5R

En la **Tabla 4-31** (pág. 117) se recogen los resultados del ensayo de resistividad eléctrica para los morteros preparados con CEM I 52.5 R a las edades de curado de 7 y 28 días, y en la **Fig. 5-84** se representan comparativamente dichos resultados.

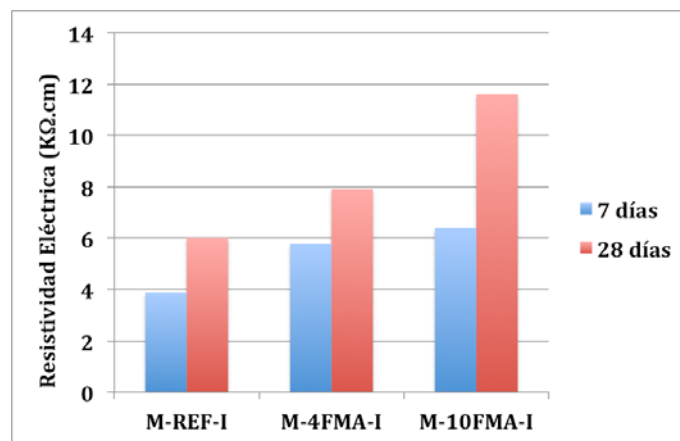


Fig. 5-84: Evolución de la resistividad eléctrica con el aumento de la edad de curado para las muestras de mortero preparadas con CEM I 52.5 R

Para este conjunto de morteros, se observa una situación análoga a la descrita para los preparados con cemento ultraval; es decir, de nuevo las muestras que presentan adiciones de microsílíce presentan mayores valores de resistividad eléctrica que la muestra M-REF-I, tanto a 7 como a 28 días de curado (Sabet, 2013; Valipour, 2013). Además, puede observarse el aumento de la resistividad eléctrica de las muestras al aumentar el porcentaje de microsílíce dispuesto de modo convencional en sustitución de CEM I 52.5 R. Por otro lado, se debe destacar que dichos incrementos de la resistividad eléctrica respecto de la muestra referencia son mucho menores que los descritos para los morteros preparados con cemento anhidro ultraval. Esta situación parece indicar que la disposición electrostática de la microsílíce da lugar a mayores mejoras de este parámetro que la disposición convencional.

En este caso, al correlacionar los valores de resistividad eléctrica obtenidos con el riesgo de penetración de cloruros que marca la norma ASTM C12012, se observa que la muestra con un menor riesgo a la penetración de los iones cloruros es M-10FMA-I. De nuevo dicha relación está en buen acuerdo con el coeficiente de migración de cloruros estimado para esta muestra, que se recoge en la **Fig. 5-82**. Por otro lado, también se observa en esta ocasión que la muestra con mayor porcentaje de adición presenta las mejores prestaciones durables.

5.2.6 Microscopía electrónica de barrido y análisis de energías dispersivas (SEM-EDS)

En este epígrafe se hará una discusión global de lo observado en SEM para cada conjunto de morteros, los preparados con cemento anhidro ultraval y los preparados con cemento CEM I 52.5 R.

5.2.6.1 Morteros preparados con cemento anhidro ultraval

- Geles C-S-H e ITZ de los morteros con cemento anhidro ultraval

En la **Fig. 4-192** (pág. 132), correspondiente a la muestra M-REF-U a 7 días de curado, puede observarse un gel C-S-H poco compacto, sin una forma definida y de carácter esponjoso (Diamond, 1976) y la existencia de una gran cantidad de macro poros, que pueden apreciarse también en la **Fig. 4-193** (pág. 133). Cuando la edad de curado alcanza los 28 días, el gel encontrado en esta muestra sigue siendo de carácter gelatinoso, sin morfología definida y no demasiado compacto, tal y como muestra la **Fig. 4-197** (pág. 135).

En el mortero M-4F-U, sin embargo, se encuentra un gel C-S-H a 7 días de curado más denso y compacto, menos disgregado y más homogéneo que el de la muestra M-REF-U (Gleize, 2003) (**Fig. 4-198 (b)** (pág. 135)). Además, se observa una gran adhesión entre el árido y la pasta (**Fig. 4-198 (a)** (pág. 135)).

Para la muestra con un 4% en nanosílice se observan geles C-S-H muy similares a los de la muestra M-4F-U a 7 días de curado, como puede apreciarse en la **Fig. 4-203** (pág. 138). Sin embargo, a 28 días el gel adquiere secciones más compactas, de aspecto laminar y aparentemente más denso (**Fig. 4-207 (a)** (pág. 140)). Para este mortero además se observa una gran adhesión entre el árido y la pasta, tal como muestra la **Fig. 4-203** (pág. 138) (Nili, 2015).

Para M-10F-U a 7 días de edad de curado se observan geles C-S-H de aspecto vidrioso sin una forma definida y una densidad y compacidad muy similar a la descrita en muestras anteriores, y en buen acuerdo con la bibliografía (**Fig. 4-210** (pág. 141) y **Fig. 4-211** (pág. 142)) (Stefanidou, 2012). Por otro lado se observa una mejor adhesión entre el árido y la pasta (**Fig. 4-210** (pág. 141)), es decir más consistente. Esta situación está en buen acuerdo con la resistencia a compresión elevada que presenta este mortero. Cuando se alcanza la edad de 28 días de curado se observan geles muy compactos, muy densos, homogéneos y apenas disgregados (**Fig. 4-213** (pág. 143)). También para esta edad de curado se observa una gran adhesión entre el árido y la pasta de este mortero.

Cuando se dispone un 10% de nanosílice por electrodeposición, se observa que a la edad de 7 días de curado se producen geles muy compactos, sin una forma definida y muy homogéneos (**Fig. 4-116 (c)** (pág. 96)) dichos geles han sido descritos con anterioridad en la bibliografía para muestras similares (Byung-Wan, 2007). Para la muestra M-10N-U, la adhesión entre el árido y la pasta parece algo peor que en la muestra M-10F-U, siendo coherente esta observación con los valores del ensayo de resistencia a compresión (**Fig. 4-117 (d)** (pág. 97)). A 28 días de curado el gel gana en homogeneidad y compacidad, apreciándose en él un incremento de densidad y mostrando un aspecto vidrioso (**Fig. 4-220 (a) y (b)** (pág. 146)), muy similar a lo descrito por Abd-El-Aleem y col. (Abd-El-Aleem, 2014). En lo que se refiere a la interfase árido-pasta, se observa en este caso una mejora de la adhesión entre las fases implicadas, respecto de la edad de 7 días de curado, tal como muestra la imagen de la **Fig. 4-220** (pág. 146).

Por último, para la muestra M-8F2N-U, a 7 días de curado (**Fig. 4-223 (a)** (pág. 148)) se observa una pasta algo menos densa y de aspecto más esponjoso que en las muestras M-10N-U y M-10F-U, que presentan el mismo porcentaje de adición. Además, como puede observarse en la **Fig. 4-223 (b)** (pág. 148) hay una buena adhesión del árido y la pasta, lo que a su vez es

concordante con los buenos resultados de resistencia a compresión para este mortero. A 28 días de curado el gel mejora su compacidad, densidad y homogeneidad y además pierde su carácter esponjoso (**Fig. 4-227 (a) y (b)** (*pág. 150*)), aunque tiene un aspecto algo más disgregado que el observado en las muestras M-10F-U y M-10N-U.

- *Cristales de CH, Aft y C₃A de los morteros con cemento anhidro ultraval*

- Cristales de CH

En la muestra M-REF-U a la edad de 7 días de curado se observan dos morfologías diferentes para los cristales de CH. Así, en la **Fig. 4-190** (*pág. 131*) se observan placas de cristales hexagonales de CH situadas en el interior de los poros, dicha morfología fue descrita por Quercia y col. (Quercia, 2014). La segunda morfología encontrada en el seno de esta muestra consiste en cristales hexagonales aislados de CH con un tamaño medio en torno a 1 μm , siendo esta muy similar a la descrita por Qing y col. (Qing, 2007) (**Fig. 4-190** (*pág. 131*)). A la edad de 28 días de curado únicamente se observan en el interior de los poros placas de CH, aunque ya no presentan una morfología hexagonal, sino que tienen los bordes redondeados tal como se observa en la **Fig. 4-194** (*pág. 133*).

Para la muestra M-4F-U se encuentran una situación análoga a la descrita para el mortero de referencia; así, para la edad de 7 días de curado los poros aparecen llenos de placas de CH constituidas por cristales hexagonales (**Fig. 4-199** (*pág. 136*)), pero también aparecen estos cristales hexagonales de manera aislada en los poros (**Fig. 4-200** (*pág. 136*)). Cuando la edad de curado llega hasta los 28 días se produce una situación muy similar a la descrita para 7 días, como puede apreciarse en las micrografías recogidas en la **Fig. 4-201 (a), (b) y (c)** (*pág. 137*).

En el caso de la muestra M-4N-U también se observan dos morfologías de CH distintas a la edad de 7 días de curado. En la **Fig. 4-204 (a)** (*pág. 138*), se muestra un ejemplo representativo de los cristales hexagonales de portlandita con un tamaño medio de 1.5 μm . En lo que se refiere a la segunda morfología observada, se produce una situación diferente a la descrita en las muestras anteriores; así, se observan placas de CH pero de gran tamaño y no se constituyen por aglomeración de cristales hexagonales (**Fig. 4-204 (b)** (*pág. 138*)). A 28 días en esta muestra ya no se aprecian placas de CH de gran tamaño, sino que se observan placas constituidas por cristales hexagonales agrupados de CH. Además, también aparecen cristales hexagonales de CH aislados, de tamaños medios similares a los observados a 7 días de curado (**Fig. 4-207** (*pág. 148*)). Por otro lado conviene destacar que algunos cristales hexagonales de CH pierden esa cristalinidad por la reacción con la nanosílice, tal como se muestra en la **Fig. 4-208 (b)** (*pág. 140*), dicha situación fue descrita por Qing y col. (Qing, 2007).

Para el mortero M-10F-U, tanto a 7 como a 28 días de curado, únicamente se observan placas de CH compuestas por agrupaciones de cristales hexagonales que se localizan en el interior de los poros de las muestras (**Fig. 4-209** (*pág. 141*) y **Fig. 4-214 (a), (b), (c), (d) y (e)** (*pág. 143*)).

En la muestra M-10N-U, para la edad de curado de 7 días, se encuentran dos morfologías diferentes de CH. En la **Fig. 4-216 (a)** (*pág. 144*), se observa de nuevo a la CH situada en el interior de los poros en forma de placas, y en la **Fig. 4-217 (a), (b), (c) y (e)** (*pág. 145*) se observan distintos cristales de CH que han perdido su forma hexagonal debido a la reacción puzolánica con la nanosílice para formar geles C-S-H de carácter secundario. Cuando el curado de la muestra alcanza los 28 días, tan solo se observan en el interior de los poros placas de CH, como se recoge en la **Fig. 4-218 (c)** (*pág. 145*).

Para la muestra M-8F2N-U, a 7 días de curado, apenas se encuentra CH, y la que se observa aparece en forma de cristales hexagonales de pequeño tamaño, en torno a los 550 nm. Un ejemplo representativo de esta situación se muestra en la **Fig. 4-224** (*pág. 148*). A los 28 días de curado el barrido de la superficie del mortero revela placas de CH en el interior de los poros, compuestas por una agrupación de cristales hexagonales **Fig. 4-226 (a), (b) y (c)** (*pág. 149*).

- Cristales de AFt

En la muestra M-REF-U únicamente se observa esta fase a la edad de 28 días de curado; a esta edad se encuentra una gran cantidad de bastones de AFt en el interior de los poros (**Fig. 4-194 (a)** (pág. 133)) (Haruehansapong, 2014).

En la muestra M-4F-U no se observa esta fase ni a 7 ni a 28 días de curado. Sin embargo, para la muestra que contiene como adición un 4% de nanosílice la situación cambia en gran medida; así, en la muestra M-4N-U, tanto a 7 como a 28 días, se observan grandes cantidades de agujas de AFt recubriendo las paredes internas de los poros de esta muestra (**Fig. 4-202 (a)** (pág. 137) y **Fig. 4-206** (pág. 139)). Este recubrimiento de AFt puede aportar un valor añadido a estas muestras en aspectos relacionados con la durabilidad, ya que puede dificultar el paso de iones agresivos a través de los poros.

En la muestra M-10F-U, a la edad de curado de 7 días, se observan (**Fig. 4-209** (pág. 141)) igualmente grandes cantidades de AFt en forma de agujas en el interior de los poros; sin embargo, al alcanzarse la edad de 28 días de curado, ese recubrimiento o tapiz de las paredes internas de los poros desaparece por completo y apenas se encuentra AFt (**Fig. 4-212** (pág. 142)).

Cuando la adición es del 10% de nanosílice, se observa una situación distinta respecto al resto de muestras, tanto a 7 como a 28 días de curado. Así, en esta muestra se encuentra una cantidad mayor de agujas muy finas de AFt que tapizan por completo las paredes internas de los poros tal como puede apreciarse en las **Fig. 4-216 (a), (b) y (c)** (pág. 144) y **Fig. 4-218 (b) y (c)** (pág. 145).

Por último, el análisis de las micrografías de la muestra M-8F2N-U indica una situación similar a la descrita en M-10N-U, de manera que, independientemente de la edad de curado, también se encuentra una gran cantidad de agujas muy finas de AFt recubriendo por completo la parte interna de las paredes de los poros de la muestra (**Fig. 4-222** (pág. 147) y **Fig. 4-225 (a), (b) y (c)** (pág. 149)).

Tras la discusión de las micrografías tomadas a estos morteros se puede establecer que la inclusión como adición de nanosílice en cualquier porcentaje en las muestras dota a las mismas de un tapiz de agujas de AFt en las paredes internas de los poros.

- Cristales de C₃A

Esta fase solamente se observa en las micrografías tomadas para los morteros M-REF-U y M-4N-U. En el caso de M-REF-U se observa la fase C₃A tan solo a la edad de curado de 28 días, apareciendo en forma de cristales hexagonales ligeramente combados (**Fig. 4-195** (pág. 134)). Por el contrario, para la muestra M-4N-U tan solo se observa esta fase a la edad de 7 días de curado, y en este caso aparece con una forma muy similar a la “rosa del desierto” (**Fig. 4-205** (pág. 139)).

5.2.6.2 Morteros preparados con CEM I 52.5 R

- Geles C-S-H e ITZ de los morteros con cemento CEM I 52.5 R

En la muestra M-REF-I se observa a la edad de 7 días de curado un gel C-S-H de carácter esponjoso y de aspecto poco denso y poco compacto, como puede apreciarse en la **Fig. 4-165 (a) y (b)** (pág. 119). Además, se observa una adhesión no muy eficiente entre el árido y la pasta en la zona de transición de ambas fases (**Fig. 4-166** (pág. 120)) (Kong, 2012). Estos dos factores que se observan en las micrografías están en buen acuerdo con los valores de resistencia a compresión obtenidos para la muestra M-REF-I. Cuando la edad de curado alcanza los 28 días, se observa una mejora en la compacidad y densidad del gel respecto del formado a la edad de 7 días, pero aún sigue siendo un gel esponjoso y no demasiado compacto (**Fig. 4-168**

(a) y (b) (pág. 121)). Además, a esta edad de curado (**Fig. 4-171** (pág. 122)) la adhesión entre el árido y la pasta sigue sin ser demasiado buena.

Para la muestra M-4FMA-I únicamente se dispone de imágenes del gel C-S-H formado a la edad de 7 días de curado. En las micrografías correspondientes se observa que este gel es poco compacto, poco denso y se encuentra algo disgregado (**Fig. 4-175** (pág. 124)) muy similar al observado en la muestra M-REF-U.

Para la muestra M-10FMA-I solo se dispone de micrografías del gel C-S-H a la edad de curado de 28 días. Al comparar estas imágenes con las de la muestra M-REF-I, se observa en la primera un gel C-S-H más compacto y más denso de aspecto vítreo (**Fig. 4-183 (a) y (b)** (pág. 128)). La morfología observada está en buen acuerdo con las diferencias encontradas en los valores de resistencia mecánica a compresión de ambas muestras.

- Cristales de CH, AFt y C₃A de los morteros con CEM I 52.5 R

- Cristales de CH

En la muestra M-REF-I, a la edad de 7 días de curado, se observan dos morfologías diferentes para la fase CH. La primera en forma de placas (**Fig. 4-164** (pág. 119)) y la segunda en forma de cristales hexagonales (**Fig. 4-167 (a), (b) y (c)** (pág. 120)) de un tamaño medio próximo a las 2 μm; y, a la edad de 28 días de curado, se observa una situación muy similar (**Fig. 4-169** (pág. 121)) y **Fig. 4-170** (pág. 122)).

Para la muestra M-4FMA-I, a la edad de 7 días de curado, se observan cristales de CH incrustados en las paredes internas de los poros, dicha situación también fue observada con anterioridad en la bibliografía (Quercia, 2014) (**Fig. 4-173** (pág. 123)), que aparecen con dos morfologías diferentes: en forma de platos (**Fig. 4-174 (c)** (pág. 124)) y en forma de placas (**Fig. 4-174 (a) y (b)** (pág. 124)). Cuando la edad de curado alcanza los 28 días, la fase CH en esta muestra tan solo se observa en forma de placas constituidas por la aglomeración de cristales de portlandita hexagonales, como puede apreciarse en la **Fig. 4-178 (a) y (c)** (pág. 126).

Cuando la adición de microsilíce alcanza el 10%, se observa a la edad de 7 días de curado a la fase portlandita en forma de placas (**Fig. 4-180** (pág. 127)) y en forma de cristales hexagonales con tamaños medios muy variables (**Fig. 4-181** (pág. 127)). A la edad de 28 días de curado, además de encontrar cristales hexagonales de CH (**Fig. 4-187 y Fig. 4-188** (pág. 130)), esta fase aparece en forma de placas prismáticas en el exterior de los poros, muy próxima al gel C-S-H (**Fig. 4-184** (pág. 128)).

- Cristales de AFt

En lo que se refiere a la fase etringita, en la muestra M-REF-I, tanto a 7 como a 28 días, se observa su presencia en forma de bastones con un grosor medio en torno a 0.1 o 0.2 μm, situados en el interior de los poros, como puede apreciarse en el ejemplo representativo recogido en la **Fig. 4-164** (pág. 119).

Para las muestras M-4FMA-I y M-10FMA-I se encuentra la misma situación que en la muestra empleada como referencia (**Fig. 4-176** (pág. 125), **Fig. 4-180** (pág. 127)) y **Fig. 4-186** (pág. 129)). La diferencia más significativa entre las muestras con adiciones de microsilíce y la muestra M-REF-I estriba en la cantidad de bastones AFt formados, muy inferior en los morteros con adiciones que en el mortero de referencia.

- Cristales de C₃A

En las tres muestras de este conjunto de morteros se ha detectado la presencia de esta fase, principalmente en forma de cristales hexagonales ligeramente combados (**Fig. 4-186** (pág. 129)), pero también en forma de ramilletes (**Fig. 4-182 (b)** (pág. 128)).

Por último, en este conjunto de muestras de mortero donde la adición del 4 % y del 10% de microsílíce se realiza de forma convencional, se observa que parte de la adición queda sin reaccionar, y por lo tanto no se incorpora por completo a la matriz del material, tanto a 7 como a 28 días de curado. En las *Fig. 4-172* (*pág. 123*) y *Fig. 4-179 (a), (b) y (c)* (*pág. 126*) se aprecian esferas de microsílíce sin reaccionar sobre la superficie de las muestras M-4FMA-I y M-10FMA-I, respectivamente. Dicho escenario fue observado con anterioridad en la bibliografía (Monteagudo, 2014).

5.3 Ensayos de Hormigón

5.3.1 Asiento de Cono de Abrams

En la *Fig. 5-85* se recogen los resultados del ensayo de consistencia del hormigón mediante el empleo del cono de Abrams.

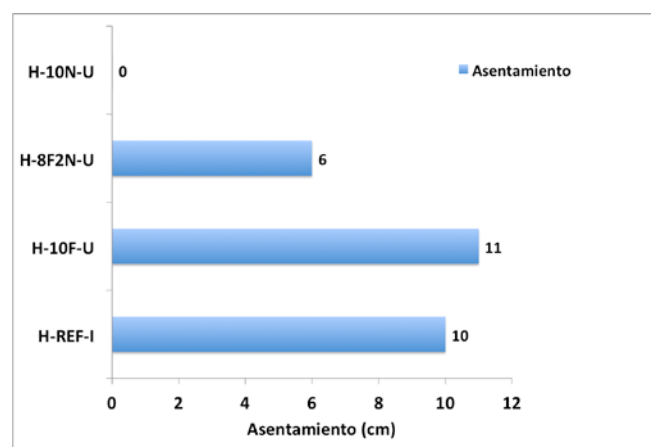


Fig. 5-85: Asiento para los hormigones objeto de estudio

A tenor de los resultados recogidos en la *Fig. 5-85* se pueden establecer distintas consistencias y docilidades de los hormigones preparados dependiendo del tipo de adición empleada. Así, se han conseguido dos hormigones de consistencia fluida (H-REF-I y H-10F-U), un hormigón de consistencia blanda (H-8F2N-U) y un hormigón de consistencia seca (H-10N-U), según Fernández Cánovas (Fernández Cánovas, 2006).

Debemos mencionar que en el caso del H-10N-U hubo grandes problemas de trabajabilidad del hormigón a pesar de emplear un porcentaje de SP del 5% y una relación a/c de 0.55. Estos problemas de trabajabilidad residen en la elevada superficie específica de las partículas de nanosílíce que provocan una elevada adsorción de agua en su superficie, reduciendo el agua libre para aportar docilidad a la amasada. Todo esto condujo a la obtención de un hormigón de consistencia seca.

5.3.2 Resistencia a compresión

En la *Fig. 4-229* (*pág. 152*) y en la *Tabla 4-35* (*pág. 151*) se recogen los resultados del ensayo de resistencia a compresión realizado sobre las probetas de hormigón a las edades de curado de 7 y 28 días. En la *Tabla 4-35* (*pág. 151*) se observa que, tanto a 7 como a 28 días de curado, la resistencia a compresión de los hormigones con adiciones de micro, nano y mezcla de micro y nanosílíce es mayor que la resistencia del hormigón de referencia. En este caso, a diferencia de lo observado en las probetas de mortero, la mayor resistencia a compresión no la alcanza la muestra con un 10% de adición de microsílíce, sino que la mayor resistencia a la edad de curado de 28 días la desarrolla la muestra H-8F2N-U. Estos resultados parecen indicar que en estos tipos de materiales, en los que se emplean áridos de diferentes granulometrías, el uso

combinado de distintos tamaños de sílice como adición, aporta una continuidad a la granulometría de los finos del hormigón, aumentando la compacidad de las partículas y consecuentemente mejorando sensiblemente sus prestaciones mecánicas frente al resto de los especímenes.

Por otro lado, es destacable que la muestra H-10F-U también desarrolla buenos valores de resistencia a compresión y más elevados que los del hormigón de referencia.

Además, para la muestra H-10N-U se observa de nuevo, como en el caso de la muestra análoga de mortero, que la mayor parte del total de la resistencia mecánica a compresión de esta muestra se desarrolla a los 7 días de curado, debido principalmente a que la nanosílice presenta una actividad puzolánica más rápida que la microsílice, escenario concordante con lo descrito en la bibliografía (Qing, 2007).

5.3.3 Resistividad eléctrica

En la **Tabla 5-82** se recogen los valores medios de resistividad eléctrica para el conjunto de hormigones estudiados a las edades de 7 y 28 días.

Tabla 5-82: Valores resistividad eléctrica para las muestras de hormigón a 7 y 28 días de curado

Muestra	Edad de curado (días)	Resistividad eléctrica (kΩ.cm)
H-REF-I	7	5.02
	28	8.25
H-10F-U	7	8.65
	28	41.58
H-10N-U	7	23.54
	28	28.09
H-8F2N-U	7	17.17
	28	81.82

En la **Tabla 5-82** se observa que todos los hormigones objeto de estudio presentan mayores valores de resistividad eléctrica que el hormigón H-REF-I, a las dos edades de curado estudiadas, tal y como cabía esperar dados los precedentes bibliográficos en hormigones con adiciones del mismo tipo (Jalal, 2012). El uso de adiciones aumenta ampliamente los valores de resistividad eléctrica respecto del hormigón H-REF-I; este hecho indica que los hormigones con adiciones de sílice de distinta granulometría modifican la microestructura porosa haciendo que haya una menor conexión entre los poros, dificultando la conductividad iónica. Al reducirse la movilidad de los iones por el interior de las probetas es esperable una mejora importante en las prestaciones durables de estos hormigones respecto del hormigón de referencia, de acuerdo con lo descrito por Madani y col. (Madani, 2014). Para la muestra H-10N-U se observa la misma evolución en este parámetro que en el ensayo de resistencia a compresión, es decir también desarrolla la mayor parte del total de su resistividad eléctrica a la edad de 7 días, tal como se muestra en la **Fig. 4-230** (pág. 153), donde se recoge la resistividad eléctrica frente a la edad de curado para todos los hormigones preparados.

Analizando los resultados por edades de curado, se observan datos interesantes. Así, en la **Fig. 5-86** se muestran los valores de resistividad eléctrica para los hormigones objeto de estudio a la edad de 7 días de curado.

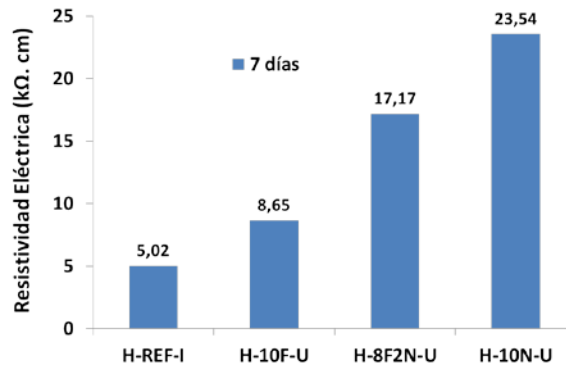


Fig. 5-86: Resistividad eléctrica para H-REF-I, H-10F-U, H-8F2N-U y H-10N-U a 7 días de curado

Se observa que a esta edad de curado los hormigones que presentan como adición nanosílice dan lugar a valores mayores de resistividad eléctrica. Además, se observa que el aumento del porcentaje de nanosílice electrodepositada produce un incremento de resistividad eléctrica respecto del hormigón de referencia. También se aprecian grandes diferencias entre los valores de resistividad del hormigón H-10F-U y el hormigón H-10N-U, siendo el valor de resistividad eléctrica casi tres veces mayor para éste último. La diferencia entre ambas muestras se debe a las diferencias de tamaño entre ambas adiciones y a su diferente actividad puzolánica; así, la adición de nanosílice presenta un tamaño de partícula considerablemente inferior y esto le proporciona una relación superficie/volumen muy elevada, confiriéndole mayor superficie de reacción y, por lo tanto, mayor actividad puzolánica a edades tempranas de curado que la adición de microsílice. Debido a esto, en el H-10N-U se producen mayores contenidos de gel C-S-H de carácter secundario que en el hormigón H-10F-U, lo que a su vez reduce la conectividad de los poros dificultando el transporte de iones. Esta situación se observa claramente en el hormigón H-8F2N-U donde el cambio de un 2% de micro por nanosílice prácticamente duplica la resistividad eléctrica de este hormigón respecto de la muestra H-10F-U.

En la **Fig. 5-87** se recogen los valores de resistividad eléctrica para los hormigones objeto de estudio a la edad de curado de 28 días.

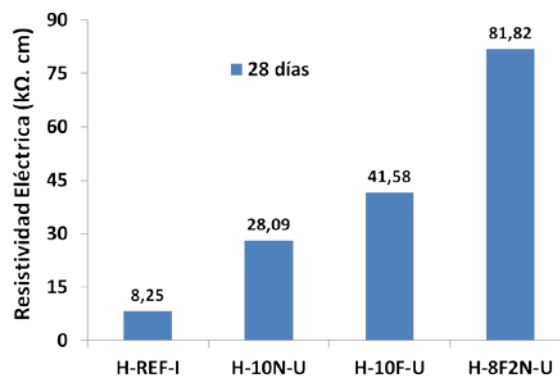


Fig. 5-87: Resistividad eléctrica para H-REF-I, H-10F-U, H-8F2N-U y H-10N-U a 28 días de curado.

Cuando se alcanza la edad de 28 días de curado, se produce un cambio importante en la tendencia observada en el parámetro de resistividad eléctrica a la edad de 7 días de curado; así, en la **Fig. 5-87** se observa que el hormigón H-10N-U apenas modifica el valor de resistividad eléctrica respecto de la edad de 7 días de curado. Sin embargo, el hormigón que presenta un 10% de adición de microsílice desarrolla un elevado valor de este parámetro, este cambio de escenario se debe a que la nanosílice ya ha pasado su cenit de actividad puzolánica, a esta edad

de curado ya no genera prácticamente gel C-S-H secundario. En cambio la microsílíce tarda más en alcanzar su máximo de actividad puzolánica, que es desarrollado entre los 14 y los 28 días de curado, pero una vez alcanzado da lugar a una mayor resistividad eléctrica, es decir impide la conductividad iónica en mayor medida que el hormigón H-10N-U.

Mención especial merece el hormigón H-8F2N-U. Este hormigón combina adiciones de nano y microsílíce y desarrolla casi el doble de resistividad eléctrica que el hormigón H-10F-U, por el simple hecho de sustituir un 2% de micro por nanosílíce. Parece claro que se produce un efecto sinérgico entre las adiciones de nano y microsílíce, aprovechándose los máximos de sus actividades puzolánicas y produciendo grandes cantidades de gel C-S-H secundario en este hormigón, además del efecto de máxima compacidad que se ha comentado en el apartado anterior. Este gel precipita en los poros disminuyendo su tamaño y reduciendo el grado de conectividad entre ellos, aumentando de este modo la resistividad eléctrica porque se dificulta el transporte de iones.

Por otro lado, se debe destacar el gran aumento de resistividad eléctrica respecto del hormigón de referencia, para el que el valor de este parámetro es casi diez veces menor. Estos resultados se muestran en buen acuerdo con lo observado en el ensayo de resistencia a compresión.

Además, como se describió en el epígrafe 5.2.5 se puede establecer una relación entre los valores de resistividad y el riesgo de penetración en el hormigón de aniones cloruros. De este modo, se ha determinado que los hormigones H-10F-U, H-10N-U y H-8F2N-U a la edad de 28 días de curado presentan un riesgo de penetración de aniones cloruro muy bajo, mientras que en el hormigón H-REF-I el riesgo de penetración se eleva hasta el rango de moderado.

5.3.4 Determinación del coeficiente de migración de cloruros

En la *Fig. 5-88* se recoge el coeficiente de migración de cloruros (D_{nssm}) para los cuatro hormigones estudiados, a la edad de 28 días de curado.

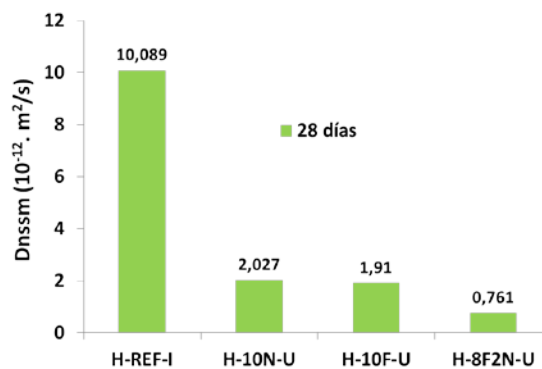


Fig. 5-88: Coeficientes de migración de cloruros a la edad de 28 días de curado para los hormigones objeto de estudio

Como puede observarse en la *Fig. 5-88*, todos los hormigones con adiciones reducen sensiblemente el valor del coeficiente de migración de cloruros respecto de la muestra empleada como referencia, tal y como cabía esperar (Said, 2012; Quercia-2, 2012). Los resultados obtenidos para este ensayo indican que los hormigones con adiciones de sílice, tanto nano como microsílíce o mezcla de ambas, dificultan en mayor medida que el hormigón de referencia el transporte de aniones cloruro bajo una diferencia de potencial. Esta situación se muestra en buen acuerdo con los resultados obtenidos en el ensayo de resistividad e indica que estos hormigones razonablemente tendrán mejor durabilidad que el hormigón empleado como referencia.

El hormigón con mayor resistencia al transporte de aniones cloruro es el H-8F2N-U, su coeficiente es más de 10 veces inferior al del hormigón de referencia. Estos resultados, unidos a

los de los ensayos de resistencia a compresión y resistividad eléctrica, convierten a este hormigón en una muestra altamente prometedora e indican de nuevo que la disposición electrostática de nano y microsílíce combinadas conduce a grandes mejoras respecto del resto de materiales ensayados.

5.3.5 Porosimetría por intrusión de mercurio

En la *Tabla 5-83* se muestran los resultados de PIM a la edad de curado de 90 días para los cuatro hormigones objeto de estudio.

Tabla 5-83: Valores de δ_c , δ_u , R_m , P_t y V_{ii} para las muestras de hormigón

Muestra	δ_c (μm)	δ_u (μm)	R_m (μm)	P_t (%)	V_{ii} (mL/g)
H-REF-I	0.041	0.431	0.037	10.5	0.047
H-10F-U	0.033	0.185	0.030	9.5	0.043
H-10N-U	0.561/0.041	0.845	0.030	10.4	0.048
H-8F2N-U	0.033	0.421	0.033	9.5	0.043

En la *Tabla 5-83* se observa como todos los hormigones preparados presentan menor porcentaje de porosidad total y menor radio medio que el hormigón empleado como referencia. Los mayores descensos de porosidad total respecto del hormigón H-REF-I se encuentran en los hormigones H-10F-U y H-8F2N-U, donde este parámetro desciende en un 1%, situación concordante con los precedentes bibliográficos en hormigones con adiciones similares (Shih, 2006). En la *Fig. 5-89 (a) y (b)* se muestra la variación del valor de diámetro crítico y diámetro umbral, respectivamente, para este conjunto de hormigones. En la *Fig. 5-89 (a)* se observa en todas las muestras una distribución de poro monomodal, salvo en el hormigón H-10N-U donde la distribución de poro encontrada es bimodal. Esta situación indica que la inclusión de nanosílíce da lugar a dos zonas de porosidad distintas, la mayor de ellas centrada en un diámetro crítico de 0.561 μm , lo que produce posiblemente que la porosidad total de esta muestra se mantenga con respecto de la muestra empleada como referencia. Por último, se observa también en estas muestras un descenso del diámetro crítico, indicativo de que el mayor volumen de poros de estas muestras se encuentra a tamaños menores que en el hormigón de referencia. En la *Fig. 5-89 (b)* se observa para las muestras H-10F-U y H-8F2N-U una reducción del diámetro de poro umbral, lo que implica que la intrusión de mercurio en ellas comienza a ser apreciable a tamaños más pequeños. Por otro lado, para la muestra H-10N-U ese mismo diámetro aumenta respecto del hormigón H-REF-I, ya que aparece un modo de porosidad centrado en torno a 0.5 μm .

La situación descrita para las muestras H-10F-U y H-8F2N-U sugiere un cierto refinamiento de la microestructura porosa en estas muestras respecto del hormigón de referencia.

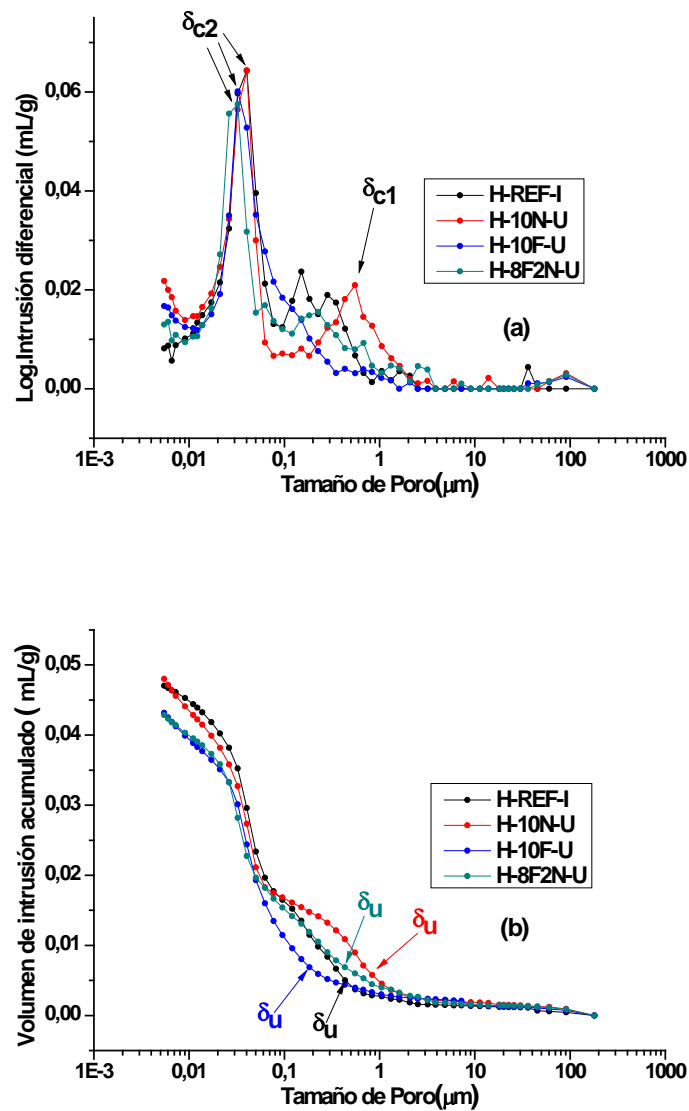


Fig. 5-89: (a) Logaritmo de intrusión diferencial de Hg y (b) volumen de intrusión acumulado de Hg frente al tamaño de poro, para los hormigones objeto de estudio a la edad de curado de 90 días

En la *Tabla 5-84* se recoge la distribución del tamaño de poro para los hormigones estudiados

Tabla 5-84: Volumen porcentual según el tamaño de poro para los hormigones estudiados a 90 días de curado

Muestra	Capilares pequeños ($2.5 \text{ nm} < \phi < 10 \text{ nm}$) (%)	Capilares medianos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) (%)	Capilares grandes ($50 \text{ nm} < \phi < 10 \mu\text{m}$) (%)	Macroporos $\phi > 10 \mu\text{m}$ (%)
H-REF-I	2.91	46.72	44.76	5.60
H-10F-U	10.06	45.26	41.35	3.34
H-10N-U	10.73	45.32	40.01	3.94
H-8F2N-U	7.76	46.39	42.23	3.62

Lo más destacable de los resultados recogidos en la **Tabla 5-84** es, por un lado, el aumento del porcentaje de poros capilares pequeños en los hormigones H-10F-U, H-10N-U y H-8F2N-U respecto del hormigón de referencia; y, por otro lado, el descenso también en estos hormigones respecto del hormigón H-REF-I del porcentaje de macro poros, mostrándose éste de acuerdo con los precedentes bibliográficos (Kong, 2012). En lo que se refiere a los poros capilares pequeños, el mayor aumento respecto del hormigón de referencia se encuentra en el hormigón H-10N-U, donde el aumento se puede cifrar en un 7.8%; y, en lo que se refiere a los macro poros, el mayor descenso se encuentra para la muestra H-10F-U, con un 2.3%. El sensible aumento de los poros capilares pequeños en los hormigones con adiciones indica que este tipo de hormigones presentan una microestructura porosa desplazada hacia diámetros de poro más pequeños, y por lo tanto más refinada y consolidada que la del hormigón empleado como referencia. Estos resultados se muestran en buen acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de resistividad eléctrica y determinación del coeficiente de migración de cloruros. Los datos encontrados indican que en estos hormigones el transporte de iones agresivos es más complicado que en el H-REF-I y, por lo tanto, se puede esperar de ellos una durabilidad muy superior.

5.3.6 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG/ATD)

En la **Tabla 5-85** se recogen los resultados de ATG/ATD para los hormigones objeto de estudio, a la edad de curado de 90 días

Tabla 5-85: Resultados ATG/ATD para el conjunto de muestras de hormigón

Muestra	DHd (%)	DHx (%)	DC (%)	CH equivalente (%)	H (%)
H-REF-I	2.205	0.699	9.546	4.604	41.7
H-10F-U	3.088	0.524	8.672	4.072	59.6
H-10N-U	3.218	0.339	9.955	4.411	61.9
H-8F2N-U	3.130	0.384	8.523	3.872	60.1

En la **Tabla 5-85** se observa que los hormigones con adiciones de sílice dan lugar a mayores porcentajes de DHd y H que el hormigón empleado como referencia, independientemente de la granulometría de la misma. En lo que respecta al aumento del grado de hidratación respecto del hormigón de referencia, en el peor de los casos se cifra en un 18%. Este hecho indica que los hormigones con adiciones de nano, microsílíce y mezcla de ambas, además de encontrarse sensiblemente más hidratados, presentan mayores contenidos de gel C-S-H. Estos resultados concuerdan con lo observado en los ensayos de resistencia a compresión dado que todos estos hormigones presentaban mayores valores de resistencia. Además, se observa que en todos estos hormigones con adiciones se produce un descenso de los porcentajes de DHx y CH equivalente respecto al de referencia. Estos resultados también se muestran en buen acuerdo con los resultados de otros ensayos discutidos anteriormente, dado que un descenso de los porcentajes de DHx y CH equivalente implica un aumento de la vida media esperable. Este hecho se debe, por un lado, a que una menor presencia de CH da lugar a una menor porosidad de gran tamaño en la probetas, dificultando el paso de iones agresivos que pueden mermar su capacidad resistente y durable. Por otro lado, la portlandita es el compuesto hidratado más lixiviable y, por lo tanto, el más susceptible de producir problemas de durabilidad por aguas puras y ácidas, y por carbonatación.

Además, en los hormigones con adiciones se puede evaluar la cantidad del gel C-S-H total formado que procede de la hidratación de las fases anhidras del cemento (C-S-H primario) y la procedente de las reacciones puzolánicas entre las adiciones y la CH libre (C-S-H secundario).

En la **Fig. 5-90** se recogen los porcentajes de C-S-H total, C-S-H primario y C-S-H secundario los hormigones H-10F-U, H-10N-U y H-8F2N-U.

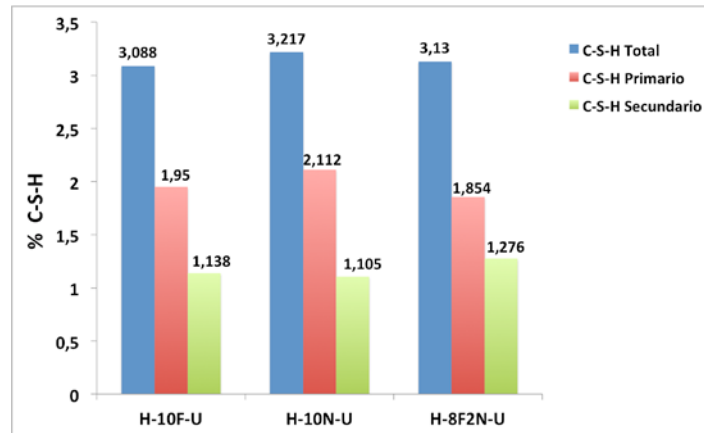


Fig. 5-90: Porcentajes de C-S-H total, primario y secundario para los hormigones H-10F-U, H-10N-U y H-8F2N-U

En la **Fig. 5-90** puede observarse que los tres hormigones con adiciones presentan una distribución del gel C-S-H primario y secundario muy similar. Aun así se aprecia que la muestra H-8F2N-U presenta los mayores contenidos de gel C-S-H secundario, de manera que la cantidad formada de este tipo de gel representa el 40% del total del gel C-S-H del material, mientras que para los H-10F-U y H-10N-U representa el 37% y el 35% del total, respectivamente.

De nuevo la combinación de nano y microsílíce en el seno de la muestra genera una serie de efectos sinérgicos que permiten aprovechar el máximo de actividad puzolánica de ambas adiciones, reduciéndose en mayor medida el porcentaje de CH equivalente en este hormigón, lo que lleva consigo un aumento de la cantidad de gel C-S-H secundario. Esta situación se muestra en buen acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos anteriormente discutidos.

5.3.7 Difracción de rayos X (DRX)

Debido a la alta cristalinidad de la sílice respecto del resto de fases presentes en la composición de los hormigones estudiados, los máximos de difracción de este óxido predominan en todos los difractogramas de las muestras. Aun así es posible extraer algunos resultados interesantes de este análisis como el descenso de la intensidad del máximo de difracción más intenso de la CH en los hormigones con adiciones respecto del hormigón H-REF-I.

En la **Fig. 5-91** se recoge la variación de la intensidad del máximo de difracción más intenso de la portlandita para todos los hormigones estudiados a la edad de 90 días de curado.

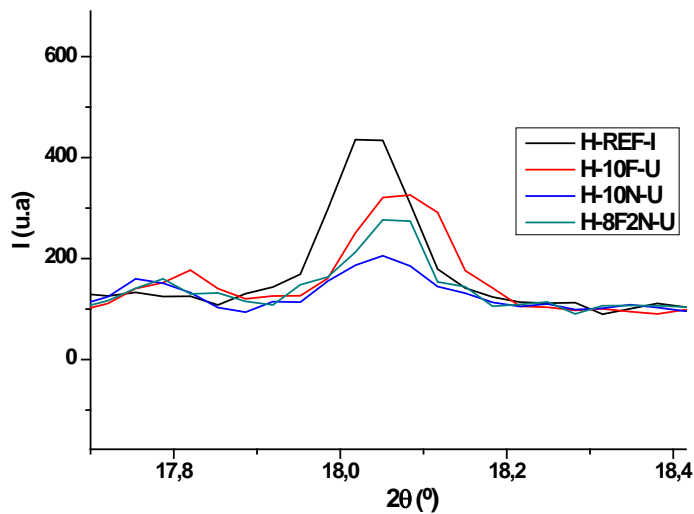


Fig. 5-91: Máximo de difracción más intenso de CH para todos los hormigones

En dicha figura se observa que en todos los hormigones con adiciones de nano, microsílíce y mezcla de ambas se produce un descenso significativo de la intensidad del máximo de difracción más intenso de la CH. Así, el mayor descenso respecto del H-REF-I se observa para el hormigón H-10N-U, lo que indica que la reacción entre la nanosílíce y la portlandita se produce en mayor extensión. Dicha situación concuerda con lo observado en la bibliografía, donde se describe que la nanosílíce presenta mayor actividad puzolánica que la microsílíce, tal y como cabía esperar dados los precedentes bibliográficos (Haruehansapong, 2014)

Además, los descensos en intensidad observados, recogidos en la **Fig. 5-91**, se muestran en buen acuerdo con el parámetro Δpuz calculado para estos hormigones, que se recoge en la **Tabla 4-42** (pág. 159), donde el mayor incremento de actividad puzolánica se registra en la muestra con un 10% de nanosílíce.

5.3.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este epígrafe se realiza la discusión de las imágenes SEM para todos los hormigones objeto de estudio, analizando las diferencias entre los geles C-S-H formados, la zona de transición árido-pasta y las fases cristalinas CH, AFt y C₃A.

- Geles C-S-H y ITZ

En la **Fig. 4-249 (b)** (pág. 161) se observa una micrografía del gel C-S-H presente en el hormigón de referencia; donde se observa un gel de carácter esponjoso, poco compacto, poco

denso y bastante disgregado. En la **Fig. 4-249 (a) y (b)** (pág. 161) se observa la zona de transición árido-pasta. En estas micrografías se observa una adhesión muy deficiente entre ambas fases, lo que concuerda con los bajos valores de resistencia mecánica a compresión alcanzados en este hormigón.

En la **Fig. 4-251 (a)** (pág. 162) se observa el gel C-S-H del hormigón H-10F-U. Dicho gel se muestra más compacto, más denso y menos disgregado que el del H-REF-I, tal y como cabía esperar por lo descrito en la bibliografía (Gleize, 2003). Además, en esa misma micrografía se observa una mejor adhesión entre el árido y la pasta que en el hormigón empleado como referencia.

En la **Fig. 4-253** (pág. 163) puede apreciarse que el gel C-S-H del hormigón H-10N-U, al igual que en el caso anterior, es denso, compacto, poco disgregado, de aspecto vítreo y sin una morfología definida, muy similar a lo observado con anterioridad en muestras de la misma familia (Singh, 2011; Najigivi, 2013). También se muestra la ITZ de dicho hormigón, observándose una buena adhesión de las dos fases, entre árido y pasta, de esa zona, dicha situación también fue observada por Kong y col. (Kong, 2012). Para analizar correctamente la ITZ de este hormigón se debe descartar la zona donde se observa la rotura, dado que ésta se debe al corte de la probeta para obtener la muestra destinada al SEM.

En la **Fig. 4-255** (pág. 163) se muestra una micrografía con la ITZ del hormigón H-8F2N-U, donde pueden señalarse dos características interesantes. La primera de ellas es la gran adhesión entre las fases árido-pasta, siendo ésta la más eficaz de todos los hormigones estudiados en este trabajo de investigación. La segunda tiene que ver con el gel C-S-H; que parece ser aún más denso, más compacto y más vítreo que los geles de los otros hormigones con adiciones. En este gel se observa como el uso de las adiciones combinadas permite cerrar más huecos en la estructura y dar mayor homogeneidad y compacidad al gel C-S-H de este hormigón. Los resultados obtenidos están en concordancia con los de resistencia mecánica a compresión y características durables para este hormigón, que fueron los más elevados de todos los hormigones estudiados.

- Cristales de CH, AFt y C₃A de los hormigones estudiados

- Cristales de CH

Para el H-REF-I se observa la fase CH en forma de platos de gran tamaño, y un ejemplo representativo se recoge en la **Fig. 4-248** (pág. 160). En el hormigón H-10F-U, sin embargo, la CH encontrada aparece en forma de cristales hexagonales aislados de un tamaño medio próximo a 1.5 µm, tal y como muestra la **Fig. 4-251 (b)** (pág. 162), dicha morfología ya fue observada por Qing y col. (Qing, 2007)

Cuando la adición realizada en sustitución de cemento anhidro es del 10% de nanosílice, la fase CH aparece con dos morfologías diferentes. La primera consiste en cristales que fueron hexagonales pero que perdieron dicha forma al reaccionar con la nanosílice para producir gel C-S-H secundario (Pourjavadi, 2012) (**Fig. 4-252 (a)** (pág. 162)). La segunda morfología hallada para la CH en este hormigón es esférica, y las esferas formadas consisten en una agrupación de placas de CH con los bordes muy redondeados por la carbonatación del hidróxido de calcio (**Fig. 4-252 (b)** (pág. 162)).

Por último, para el hormigón H-8F2N-U se observa CH en forma de cristales que, por reacción con las adiciones puzolánicas, perdieron su forma hexagonal (**Fig. 4-255 (b)** (pág. 163)).

- Cristales de AFt

Esta fase, únicamente se observa en dos de los hormigones estudiados: H-REF-I y H-10N-U. En ambos casos esta fase se halla en el interior de los poros en forma de bastones. La diferencia

entre la etringita de ambos hormigones es el grosor y la cantidad presente de la fase. Tanto el grosor como la cantidad son muy superiores para el H-REF-I que para el H-10N-U.

Los bastones de AFt para los hormigones H-REF-I y H-10N-U se muestran en las **Fig. 4-247** (pág. 160) y **Fig. 4-252 (c)** (pág. 162), respectivamente.

- Cristales de C_3A

Esta fase se observa en todos los hormigones preparados. En el hormigón empleado como referencia aparece en pequeñas cantidades en el interior de los poros, adoptando una morfología de cristales hexagonales combados (**Fig. 4-248** (pág. 160)). Para el H-10F-U también se sitúa en el interior de los poros y adopta la misma forma, pero la cantidad de estos es muy superior a la encontrada en el H-REF-I, tal y como se aprecia en la **Fig. 4-250** (pág. 161).

Una situación análoga a la descrita en el hormigón H-10F-U se observa en las micrografías recogidas para el H-8F2N-U (**Fig. 4-254** (pág. 163)). Sin embargo, para el hormigón H-10N-U se observa esta fase como una agrupación de cristales que se han fusionado originando una textura esponjosa, sin una forma definida (**Fig. 4-252 (c)** (pág. 162)).

- CAPÍTULO 6 -

**CONCLUSIONS AND
PERSPECTIVES**

**CONCLUSIONES Y MIRADA
AL FUTURO**

6. Conclusions and perspectives

The main conclusions that can be drawn from this research work can be grouped in three blocks, one for each cement-based material studied.

The first block includes the most relevant aspects of studies on cement paste, the second block is concerned with the corresponding results from the study of mortar specimens and the third and last block is about the highlights of studies on concrete specimens.

Cement pastes studies

Comparative studies between the two types of the anhydrous cements used (ultraval and CEM I 52.5 R), indicate that:

- The highest values of C-S-H gel contents and hydration degree (H) are obtained in samples of CEM I 52.5 R with microsilica additions and samples with ultraval and nanosilica.
- The electrostatic deposition of additions of nanosilica and microsilica on ultraval brings to the samples higher degrees of polymerization (P), mean chain length values (MCL) and a porous microstructure displaced towards smaller pore diameters.
- C-S-H gels of samples with micro and nanosilica on ultraval anhydrous cement are more compact and dense. Also, when the addition is nanosilica significant changes in the AFt phase are observed, which appears completely upholstering the inner walls of the pores.

With regard to the disposition methods of additions on ultraval anhydrous cement:

- Both methods of additions deposition, in the studied percentages, give rise, as a general trend, to higher contents of C-S-H gel and H values than for the cement used as reference. In addition, the percentages of portlandite and equivalent portlandite are reduced in all samples.
- Both methods increase the percentage of secondary C-S-H gels. For samples with electrodeposited additions the largest increases correspond to P-10F-U, P-4F-U, P-10N-U and P-8F2N-U. In the case of conventional deposition of additions, the largest increases correspond to the sample P-4NMA-U.
- When comparing both addition methods, the best results are obtained for the electrodeposition one since, for a given percentage of micro and nanosilica addition, higher percentages of C-S-H gels and H are obtained, together with a reduction of the DHx percentage.
- The electrodeposition of microsilica gives rise to higher values of P and MCL, being P-10F-U the sample showing the highest value of MCL among all samples of the corresponding set. When the employed addition is nanosilica a clear trend in the modification of these two parameters is not observed.
- In general, a refinement of the porous structure of the samples, compared to the ultraval reference paste employed, is registered for both methods. The most consolidated porous microstructures are obtained for the samples of ultraval anhydrous cement with electrodeposited microsilica.

- Samples incorporating additions, both by electrodeposition and conventional method, contain denser and more compact C-S-H gels than the reference sample. For electrodeposited samples, more compact gels are obtained, for a same percentage of addition, in the samples with nanosilica. It is worth noting that, among this type of samples, in P-4F-U and P-4N-U an average size reduction of CH crystal takes place, with respect to the reference, and the inner walls of the pores become upholstered with AFt phase.
- Comparing both methods, the electrodeposition one gives rise to samples containing more compact gels, for a given type of addition and percentage. Furthermore, electrodeposition method is more efficient than the conventional one regarding the incorporation of the microsilica addition within the hydrated phases.

Comparing the effect of both additions conventionally incorporated on CEM I 52.5 R, it is observed that:

- Samples with microsilica additions originate higher C-S-H percentages and H than the reference, while those with nanosilica give rise to a decreasing in these parameters. However, lower DHx and equivalent portlandite percentages are obtained.
- In all the samples a decrease of MCL and P values with respect to the reference sample is obtained.
- Nano and microsilica do not improve the porous microstructure for the samples, compared to the reference one (in some cases even worse results have been obtained).
- The microsilica is not completely incorporated in the hydrated phases as it partially remains out of them, without reacting. Furthermore, the gels are less compact than those observed in the samples prepared by manual incorporation of additions on ultraval anhydrous cement.

In short, the most compact gels and the finest microstructures are obtained for paste samples prepared by electrodeposition on ultraval anhydrous cement, in particular with microsilica.

Mortars studies

From the studies of the mortars prepared with electrodeposited additions of nano and microsilica on ultraval anhydrous cement, it is observed that:

- All of them increase their compressive strength values with respect to the sample without additions, used as a reference. The largest increments of this parameter are observed for M-10F-U and M-8F2N-U at 28 days of curing age.
- All the prepared mortars lead to higher percentages of C-S-H gel and H, being the general trend the reduction in the percentages of DHx and equivalent portlandite.
- A refinement of the porous structure in all cases is obtained: lower values of the chloride migration coefficient and higher electrical resistivities.
- SEM images show more compact and dense gels and a better paste-aggregate adhesion than M-REF-U. In samples containing as addition some percentage of nanosilica an AFt upholstering of the inner walls of the pores is observed, contrary to that obtained in the sample M-REF-U or in mortars with electrodeposited microsilica.

For mortars prepared with additions of conventionally incorporated nano and microsilica on CEM I 52.5 R anhydrous cement, it is observed that:

- They give rise to higher values of compressive strength than the reference, M-REF-I, which increase with the increase of the percentage of addition.
- Mortars with additions of microsilica give rise to higher percentages of both H and C-S-H than the mortar M-REF-I. Furthermore, it is observed an increase of H and Δ_{puz} as the percentage of addition is increased, at 28 days of curing age.
- A considerable improvement in the porous structure with respect to the mortar M-REF-I is observed just in the sample M-10FMA-I.
- Lower chloride migration coefficients and considerably higher resistivity values than for the sample M-REF-I are obtained in all cases. From these results it can be concluded that these mortars will probably present better durable properties than the reference sample.
- The M-10FMA-I sample shows more compact and denser gels than those observed in the sample M-REF-I, and a better adhesion between the aggregate and paste. This is not observed when the percentage of addition is lower (M-4FMA-I).

Therefore, the mortars with better mechanical properties are found to be those prepared with 10% of addition; moreover, nanosilica even in small proportions, brings a pore upholstery which is interesting for possible durable properties of the materials.

Concretes studies

Studies on concrete with electrodeposited additions of micro, nano, and micro-nanosilica mixture, indicate that all the specimens give rise to samples with better mechanical and durable properties than a conventional concrete. These properties can be related to higher contents of C-S-H gel and higher percentages of H, lower percentages of portlandite and equivalent portlandite, a more refined and consolidated porous structure, electrical resistivities significantly greater and rather smaller chloride migration coefficients, together with better aggregate-paste adhesion, than the concrete employed as a reference.

The criteria used in the selection of cement pastes in order to fabricate mortars and concretes have allowed to check the full potential of the prepared concretes, compared to a conventional concrete. A significant quantitative leap in the relevant parameters concerning their potential mechanical and durable properties has been observed.

From all the above considerations, the following conclusions can be drawn:

1) In the studied based cement materials, as a general trend, the incorporation of nano, micro and mixture of nano and microsilica additions, both by electrodeposition and the conventional method, improves the durable and mechanical performance of these specimens, respect to the materials employed as references; and the best performance is obtained in the samples prepared by electrodeposition on ultraval anhydrous cement.

2) Among the variables studied in this work, a prevalence order considering the importance of their relative influence in the final properties of materials could be established as follows:

- The method of preparation is a priority: in general, **the electrostatic deposition method** gives rise to improvements in the materials with respect to the use of the conventional manual method.

-Secondly, in a somewhat synergistic way, the anhydrous cement type and particle size of the addition influence; i.e. the maximum of compactness is reached when the mix presents high homogeneity in particle size, as is the case of that formed by **ultraval and microsilica**, though the inclusion of nanosilica can provide added value to the final material regarding durable aspects and improve the pozzolanic activity.

-On the other hand, if the conditions of preparation are optimized by setting the other variables (electrostatic deposition method; ultraval cement-microsilica), the addition percentage of **10%**, regardless if only one type of addition or both are present, has given rise to materials with interesting durable properties and mechanical strength, even at the relatively low curing ages as tested in this work.

3) It is worth noting the excellent properties displayed by the concrete H-8F2N-U, especially in what refers to durable aspects, for which very high resistivity values (81.8 kΩ.cm) and an extremely low chloride migration coefficient ($0.761 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) are obtained.

4) Finally, the electrodeposition of additions is found to be a very efficient method of preparation of based cement materials, especially in what refers to the durable properties. Furthermore, it is a method that guarantees hygiene and health at work, avoiding the harmful effects that inhalation of tiny particles can cause.

Therefore, the work developed in this thesis opens up a door to the application of the method of electrostatic deposition of additions on commercial cements in order to improve mechanical and durable benefits of building cement-based materials. The obtained results can be regarded as the first step in a broader study that manages to completely adapt the technique to the constructive practice. Based on these considerations, the following points can be highlighted as possible future research areas:

- To study other dosages of paste, mortar and concrete with additions of micro, nanosilica and the mixture of both, in order to optimize the most appropriate content to add to the cement-based materials, depending on the specific application that is required in each case.
- Use of nanoindentation techniques to perform studies of strength properties at the nanoscale of the hydration products formed.
- To study the electrostatic deposition of other types of nanoparticles. The results and conclusions obtained in these materials obtained by electrodeposition of silica additions, would address the preparation and evaluation of the incorporation in the cement-based materials of other types of nanoparticles that can provide functional properties. Among these additions, the following ones would be of great interest:
 - o nano titanium oxide, which can provide the capacity to be self-cleaning and contributes to the reduction of pollutants because, due to its high photocatalytic activity, removes nitrogen oxides in the form of nitrates, which are soluble;
 - o nano iron oxide, which gives to this type of materials magnetic and conductive properties which could be useful in instruments and auscultation fields.
 - o nano alumina, which improves compressive strength, the paste-aggregate interface density and the durable benefits.
 - o nano zinc oxide, which provides fungicidal and bactericidal properties to these materials.

6. Conclusiones y mirada al futuro

Las conclusiones principales que se pueden extraer de este trabajo de investigación, se organizan a partir de los resultados más relevantes en tres bloques, uno por cada material base cemento estudiado.

El primer bloque recoge los aspectos más significativos de los estudios realizados sobre pasta de cemento, el segundo bloque recoge las conclusiones extraídas del estudio de las probetas de mortero y el tercer y último bloque versa sobre lo más destacado de lo relativo a las probetas de hormigón.

Estudios en pasta de cemento

Los estudios comparativos entre los dos tipos de cemento anhidro empleados, ultraval y CEM I 52.5 R indican que:

- Los mayores valores de contenido de gel C-S-H y grado de hidratación (H) se obtienen en las muestras de CEM I 52.5 R con adiciones de microsílíce y en las de ultraval con nanosílíce.
- La disposición por electrodeposición de las adiciones de nanosílíce y microsílíce sobre ultraval, aportan en general a las muestras, mayores valores de grado de polimeración (P), longitud media de cadena (MCL) y una microestructura porosa desplazada hacia diámetros de poro menores.
- Los geles C-S-H de las muestras con adiciones de micro y nanosílíce dispuestas sobre cemento anhidro ultraval presentan mayor compacidad y densidad. Además, para la adición de nanosílíce se observan cambios significativos en la fase AFt, que aparece tapizando por completo las paredes internas de los poros.

Por lo que respecta a los métodos de disposición de las adiciones sobre cemento anhidro ultraval:

- Los dos métodos de disposición de las adiciones, en los porcentajes estudiados, dan lugar en general, a mayores contenidos de gel C-S-H y H que el cemento empleado como referencia. Además, se reducen los porcentajes de portlandita y portlandita equivalente en todas las muestras.
- En ambos métodos se encuentran incrementos del porcentaje de C-S-H de carácter secundario. Para las muestras con adiciones dispuestas por electrodeposición los mayores incrementos se observan en P-10F-U, P-4F-U, P-10N-U y P-8F2N-U. En el caso de la disposición manual de las adiciones los mayores incrementos corresponden a la muestra P-4NMA-U.
- Al comparar entre sí los métodos de adición, los mejores resultados se encuentran en el método de electrodeposición ya que, para un mismo porcentaje de adición de micro y nanosílíce, se obtienen mayores porcentajes de geles C-S-H y H, además de reducirse los porcentajes de DHx.
- La electrodeposición de microsílíce da lugar a valores superiores de P y MCL, siendo la muestra P-10F-U la que presenta el valor de MCL más elevado de todas las muestras del grupo estudiado. Cuando la adición es de nanosílíce no se observa una tendencia clara en la modificación de estos dos parámetros.
- Con carácter general, se registra para ambos métodos un refinamiento de la estructura porosa de las muestras respecto de la muestra de pasta de cemento ultraval empleada

como referencia. Las microestructuras porosas más cerradas y consolidadas se obtienen para las muestras de cemento anhidro ultraval con microsílíce electrodepositada.

- Las muestras con adiciones electrodepositadas y dispuestas de modo convencional originan geles C-S-H más densos y más compactos que la muestra empleada como referencia. Dentro del conjunto de muestras electrodepositadas, los geles más compactos se obtienen, para un mismo porcentaje de adición, en la muestras con adiciones de nanosílíce. En este mismo tipo de muestras cabe destacar que en P-4F-U y P-4N-U tiene lugar una reducción del tamaño medio de los cristales de CH respecto de la muestra empleada como referencia y un tapizado de Aft de las paredes internas de los poros.
- Comparando ambos métodos de disposición de las adiciones, se comprueba que la electrodeposición da lugar a muestras en las que se aprecian geles más compactos, para un mismo porcentaje y tipo de adición. Además, el método de electrodeposición es más eficaz que el convencional incorporando la adición de microsílíce a los compuestos hidratados.

Comparando el efecto de ambas adiciones dispuestas de modo convencional sobre CEM I 52.5 R, se observa que:

- Las muestras con adiciones de microsílíce originan mayores porcentajes de gel C-S-H y H que la muestra empleada como referencia, mientras que las de nanosílíce los disminuyen. Sin embargo, para todas ellas se obtienen menores porcentajes de DHx y portlandita equivalente.
- En todas las muestras se registra una disminución de los valores de MCL y P respecto de la muestra de referencia.
- Las adiciones de nano y microsílíce no mejoran la microestructura porosa respecto de la muestra empleada como referencia, (en algunos casos incluso se han obtenido resultados peores).
- La microsílíce dispuesta no reacciona en su totalidad, quedando una parte sin incorporar a los compuestos hidratados. Además, se observan geles menos compactos que los observados en las muestras con disposición manual de las adiciones sobre cemento anhidro ultraval.

En definitiva, los geles más compactos y las microestructuras más refinadas se obtienen para las muestras de pasta preparadas por electrodeposición sobre cemento anhidro ultraval, en particular con microsílíce.

Estudios en Mortero

Para los morteros estudiados, preparados con adiciones de nano y microsílíce electrodepositadas sobre cemento anhidro ultraval, se observa que:

- Todos incrementan sus valores de resistencia a compresión respecto de la muestra sin adiciones empleada como referencia, siendo los mejores M-10F-U y M-8F2N-U a la edad de 28 días de curado.
- Todos conducen a mayores porcentajes de gel C-S-H y H, siendo la tendencia general el descenso de los porcentajes de DHx y portlandita equivalente.

- Se obtiene un refinamiento de la estructura porosa en todos los casos: menores valores del coeficiente de migración de cloruros y mayores resistividades eléctricas.
- En las imágenes de SEM se observan geles más compactos y densos que en el mortero M-REF-U y una mejor adhesión entre la pasta y el árido. En las muestras con nanosílice, se observa un tapizado de AFt en las paredes internas de los poros que no aparece para la microsílice ni en el mortero de referencia.

Para los morteros con adiciones de nano y microsílice incorporadas convencionalmente sobre CEM I 52.5 R, se observa que:

- Desarrollan mayores valores de resistencia a compresión que el mortero de referencia, M-REF-I, que se incrementan con el aumento del porcentaje de adición.
- Los morteros con adiciones de microsílice dan lugar a mayores porcentajes tanto de H como de gel C-S-H que el mortero M-REF-I. Además, se observa un incremento de H y de Δ_{puz} con el aumento del porcentaje de adición a la edad de 28 días de curado.
- La estructura porosa únicamente mejora significativamente en M-10FMA-I, respecto del mortero M-REF-I.
- En todos los casos se obtienen menores coeficientes de migración de cloruros y resistividades bastante mayores que en la muestra M-REF-I. De estos resultados puede concluirse que previsiblemente estos morteros presentarán mejores prestaciones durables que la muestra de referencia.
- La muestra M-10FMA-I presenta geles más compactos y densos que los observados en la muestra M-REF-I, y una mejor adhesión entre el árido y la pasta. Esto no se observa si el porcentaje de adición es menor (M-4FMA-I).

Por tanto, los morteros con mejores propiedades mecánicas resultan ser los preparados con 10% de adición; además, la nanosílice, incluso en pequeñas proporciones, aporta un tapizado de poros interesante para las posibles propiedades durables de los materiales.

Estudios en Hormigón

Los estudios realizados sobre hormigones con adiciones electrodepositadas de micro, nano, y mezcla de micro y nanosílice indican que todas las probetas dan lugar a muestras con mejores propiedades mecánicas y durables que un hormigón convencional. Dichas propiedades pueden relacionarse con mayores contenidos de gel C-S-H y mayores porcentajes de H, menores porcentajes de portlandita y portlandita equivalente, una estructura porosa más refinada y consolidada, resistividades eléctricas sensiblemente mayores y coeficientes de migración de cloruros bastante menores junto con mejores adhesiones entre el árido y la pasta, que el hormigón empleado como referencia.

Los criterios empleados en la selección de pastas de cemento para la fabricación de morteros y hormigones han permitido comprobar el máximo potencial de los hormigones preparados, frente a un hormigón convencional. Se ha observado un salto cuantitativo notable en los parámetros relevantes de sus potenciales propiedades mecánicas y durables.

De todo lo anterior pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1) En los materiales base cemento estudiados, como norma general, la disposición de adiciones nano, micro y mezcla de nano y microsílíce, tanto por el método convencional como por electrodeposición, mejora las prestaciones durables y resistentes de estos especímenes respecto de las muestras empleadas como referencia; obteniéndose las mejores prestaciones en las muestras preparadas con cemento anhidro ultraval por electrodeposición.

2) De las variables manejadas en este trabajo, podría establecerse un orden de importancia según la influencia relativa de cada una de ellas en las propiedades finales que presentan los materiales:

-El método de preparación resulta prioritario: en general, **el método de deposición electrostática** da lugar a mejoras en los materiales respecto al empleo del método manual convencional.

-En segundo lugar, de forma algo sinérgica, influyen el tipo de cemento anhidro y la granulometría de la adición; es decir, la compacidad máxima se alcanza cuando la mezcla presenta alta continuidad en la disminución gradual del tamaño de partícula, por lo que sería óptima la formada por **ultraval y microsílíce**, teniendo en cuenta que la inclusión de nanosílíce puede aportar valor añadido al material final en los aspectos durables y mejorar la actividad puzolánica, al continuar la granulometría de la parte más fina de la curva.

-Por otro lado, si se optimizan las condiciones de preparación fijando las otras variables (método de deposición electrostática; cemento ultraval-microsílíce), el porcentaje de adición del **10%**, tanto de un solo tipo de adición como de la mezcla de ambas, ha dado lugar a materiales con interesantes propiedades durables y de resistencia mecánica, incluso a edades de curado relativamente bajas como las ensayadas en este trabajo.

3) Cabe destacar las excelentes propiedades que presenta el hormigón H-8F2N-U, especialmente en lo que se refiere a los aspectos durables, para el que se obtienen valores de resistividad muy altos ($81.8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$) y un coeficiente de migración de cloruros extremadamente bajo ($0.761 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

4) Por último, la electrodeposición de adiciones se revela como un método muy eficaz de preparación de materiales base cemento, especialmente en lo que se refiere a las propiedades durables. Además, supone un método que garantiza la higiene y salud en el trabajo, evitando los efectos nocivos que puede ocasionar la inhalación de partículas tan pequeñas.

Por todo ello, el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral deja abierta la puerta a la aplicación del método de disposición electrostática de adiciones sobre cementos comerciales para mejorar las prestaciones mecánico-resistentes y durables de los materiales de construcción base cemento. Los resultados obtenidos pueden considerarse el primer paso de un estudio más amplio que consiga adaptar completamente la técnica a la práctica constructiva. A partir de estas consideraciones, como posibles líneas de investigación futura se destacan las siguientes:

- Estudiar otras dosificaciones de pasta, mortero y hormigón con adiciones de micro, nanosílíce y la mezcla de ambas hasta optimizar los contenidos más adecuados para adicionar a los materiales base cemento, en función de la aplicación concreta que se requiera en cada caso.

- Utilizar técnicas de nanoindentación para realizar estudios de las propiedades resistentes a escala nanoscópica de los productos de hidratación formados.
- Estudiar la disposición electrostática de otros tipos de nanopartículas. Los resultados y las conclusiones obtenidos en estos materiales con adiciones de sílice electrodepositadas, permitirían abordar la preparación y evaluación de la incorporación en los materiales base cemento de otros tipos de nanopartículas que puedan aportar propiedades funcionales. Entre dichas adiciones, serían de gran interés las de:
 - nano óxido de titanio, que puede aportar a los materiales la capacidad de ser auto-limpiables y contribuye a la reducción de agentes contaminantes ya que, debido a su elevada actividad fotocatalítica, elimina óxidos de nitrógeno en forma de nitratos, que son solubles.
 - nano óxido de hierro, que aporta a este tipo de materiales propiedades conductoras y magnéticas que podrían utilizarse para instrumentación y auscultación.
 - nano alúmina, que mejora la resistencia a compresión, densifica la interfase árido-pasta y mejora las prestaciones durables
 - nano óxido de zinc, que aporta a estos materiales propiedades bactericidas y fungicidas.

- CAPÍTULO 7 -

BIBLIOGRAFÍA

7. Bibliografía

- **Abd-El-Aleem, 2014;** Abd.El.Aleem, S., Heikal, M., Morsi, W.M. “*Hydration characteristic, thermal expansion and microstructure of cement containing nano-silica*”. Cons. Build. Mater, 2014: **59**, pp. 151-160.
- **ACI 201, 1997;** *Guide to durable concrete*. Ed. Farmington Hills. American concrete institute, 1997.
- **Al-Assadi, 2009;** Al-Assadi, G., “*Influencia de las condiciones de curado en el comportamiento de hormigón sometido a ciclos de hielo-deshielo*”. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2009.
- **Al-Dulaijan, 1995;** Al-Dulaijan, S.U., Al-Tayyib, A-H.J., Al-Zahrani, M.M., Parry-Jones, G., Al-Mana, A.I., “*²⁹Si MAS-NMR study of hydrated cement paste and mortar made with and without silica fume*” J. Am. Ceram. Soc, 1995: **78**, pp. 342-346.
- **Alarcón-Ruiz, 2005;** Alarcón-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehrlacher, A., “*The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste*” Cem. Concr. Res, 2005: **35**, pp. 609-613.
- **Aligizaki, 2006;** Aligizaki, K.K., “*Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements*” ed. Modern Concrete Technology, 12: 432 ed. Taylor & Francis, London, U.K.
- **Alonso-Domínguez, 2013;** Moragues, A., Reyes, E., Álvarez-Serrano, I., Pico, C., “*Silica-additivated cement pastes obtained from different mixing conditions: influence on the hydration process*” Proceedings of VIII Internacional Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures, Toledo (España), 2013, pp. 2017-2116.
- **Alonso-Domínguez, 2015;** Moragues, A., Reyes, E., Álvarez-Serrano, I., “*Estudio de la variación de la estructura del gel C-S-H en materiales base cemento con adiciones de sílice de distinta granulometría*” Aceptado en el XIII Congreso Latino-Americano de Patología da Construção y el XV Congresso de Controlo de Qualidade na Construção, Lisboa (Portugal), 2015.
- **Amin, 2015;** Amin, M., Abu el-hassan, K., “*Effect of using different types of nano material on mechanical properties of high strength concrete*” Cons. Build. Mater, 2015: **80**, pp. 116-124.
- **Andersen, 2003;** Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J., “*Incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR investigation*” Inorg. Chem, 2003: **42**, pp. 2280-2287.
- **Andersen, 2004;** Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J., “*Characterization of white portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ²⁷Al and ²⁹Si MAS-NMR spectroscopy*”. Cem. Concr. Res, 2004: **34**, pp. 857-868.
- **Andersen, 2006;** Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J., “*A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy*” Cem. Concr. Res, 2006: **36**, pp. 3-17.

- **Appa, 2001;** Appa Rao, G., “*Development of strength with age of mortars containing silica fume*” Cem. Concr. Res, 2001: **31**, pp. 1141-1146.
- **Appa, 2003;** Appa Rao, G., “*Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars*” Cem. Concr. Res, 2003: **33**, pp. 1765-1770.
- **Arefi, 2011;** Arefi, M.R., Javaheri, M.R., Mollaahmadi, E., Zare, H., Nejand, B.A., Eskandari, M., “*Silica nanoparticles size effect on mechanical properties and microstructure of cement mortar*” J. Am. Sci, 2011: **7**, pp. 231-238.
- **Arteaga-Arcos, 2013;** Arteaga-Arcos, J.C., Chimal-Valencia, O.A., Yee-Madeira, H.T., Díaz de la Torre, S., “*The usage of ultra-fine cement as an admixture to increase the compressive strength of Portland cement mortars*” Cons. Build. Mater, 2013: **42**, pp.152-160.
- **ASTM C 125, 2013;** *Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates.* US: ATSM Internacional, 2013.
- **ASTM C 1202, 2012;** *Standard test method for electrical indication of concrete’s ability to resist chloride ion penetration.* US: ATSM Internacional, 2012.
- **ASTM D 4404, 2004;** *Standard test method for determination of pore volumen and pore volumen distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry.* US: ATSM Internacional, 2004.
- **ASTM E 1131, 2008;** *Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry.* US: ATSM Internacional, 2008.
- **Bach, 2012;** Bach, T.T.H., Cau Dit Coumes, C., Pochard, I., Mercier, C., Revel, B., Nonat, A., “*Influence of temperatura on the hydration products of low pH cements*” Cem. Concr. Res, 2012: **42**, pp. 805-817.
- **Bagheri, 2012;** Bagheri, A.R., Zanganeh, H., Moalemi, M.M., “*Mechanical and durability properties of ternary concretes containing silica fume and low reactivity blast furnace slag*” Cem. Concr. Comp, 2012: **34**, pp. 663-670.
- **Bagel, 1997;** Bagel, L., Zivica, V., “*Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars: on the choice of effective por estructure parameter*” Cem. Concr. Res, 1997: **27**, pp. 1225-1235.
- **Beaudoin, 1983;** Beaudoin, J.J., “*Comparison of mechanical properties of compacted calcium hydroxide and Portland cement paste systems*” Cem. Concr. Res, 1983: **13**, pp. 319-324.
- **Bensted, 2002;** Bensted, J., “*Structure and performance of cement*” ed. Spon Press, London & New York, 2002, pp. 253.
- **Berke, 1989;** Berke, N.S., “*Resistance of microsilica concrete to Steel corrosión, erosion, and chemical attack*” Proceedings of international conference on fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete, American Concrete Institute SP-114, Farmington Hills, 1989, pp. 861-886.
- **Bermejo, 2010;** Bermejo, E., “*Dosificación, propiedades y durabilidad en hormigón autocompactante para edificación*” Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2010.

- **Berra, 2012;** Berra, M., Carassiti, F., Mangialardi, T., Paolini, A.E., Sebastiani, M., “*Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes*” Cons. Build. Mater, 2012: **35**, pp. 666-675.
- **Bhatty, 1986;** Bhatty, J.I., Dollimore, D., Gamlen, G.A., Mangabhai, R.J., Olmez, H., “*Estimation of calcium hydroxide in OPC, OPC/PFA and OPC/PFA polymer modified systems*” Thermo. Act, 1986: **106**, pp. 115-123.
- **Bigare, 1967;** Bigare, M., Guinier, A., Mazieres, C., Regaurd, M., Yannaquis, N., Eysel, W., Hahn, T.H., Woermann, E., “*Polymorphismo of tricalcium silicate and its solid solutions*” J. Am. Soc, 1967: **50**, pp. 609-619.
- **Binici, 2008;** Binici, H., Cagatay, I.H., Shah, T., Kapur, S., “*Mineralogy of plain Portland and blended cement pastes*” Build. Enviorn, 2008: **43**, pp. 1318-1325.
- **Birchall, 1984;** Birchall, J.D., Thomas, N.L., “*The mechanism of retardation of setting of OPC by sugars*” Proceedings of the British Ceramic Society, 35, pp. 305-315.
- **Bjornstrom, 2004;** Bjornstrom, J., Martinelli, A., Matic, A., Borjesson, L., Panas, I., “*Accelerating effects of colloidal nanosilica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement*” Chem. Phys. Lett, 2004: **392**, pp. 242-248.
- **Blanco-Varela, 2006;** Blanco-Varela, M.T., Martinez-Ramirez, S., Ereña, I., Gener, M., “*Pozzolanicity of two zeolitics rocks from Cuba: characterization of reaction products. Part II*” App. Clay. Sci, 2006: **33**, pp. 149-159.
- **Boddy, 2003;** Boddy, A.M., Hooton, R.D., Thomas, M.D.A., “*The effect of the silica content of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction*” Cem. Concr. Res, 2003: **33**, pp. 1263-1268.
- **Breval, 1977;** Breval, E., “*Gas-phase and liquid-phase hydration of C₃A*” Cem. Concr. Res, 1977: **7**, pp. 297-304.
- **Brough, 1994;** Brough, A.R., Dobson, C.M., Richardson, I.G., Groves, G.W., “*In situ solid-state NMR studies of Ca₃SiO₅: Hydration at room temperatura using ²⁹Si enrichment*” J. Mater. Sci, 1994: **29**, pp. 3926-3940.
- **Bullard, 2001;** Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A., W., Scherer, W., Schweitzer, J.S., Scrivener, K.L., Thomas, J.J., “*Mechanism of cement hydration*” Cem. Concr. Res, 2001: **41**, pp. 1208-1223.
- **Byung-Wan, 2007;** Byung-Wan, J., Chang-Hyun, K., Ghi-Ho, T., Jong-Bin, P., “*Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles*” Cons. Build. Mater, 2007: **21**, pp. 1351-1355.
- **Cabrera, 1990;** Cabrera, J.G., Claisse, P.A., “*Measurement of chloride penetration into silica fume concrete*” Cem. Concr. Comp, 1990: **12**, pp. 157-161.
- **Castellote-Armero, 1997;** Castellote-Armero, M.M., “*Aplicación de campos eléctricos para la caracterización de hormigones en relación con el transporte de iones cloruro*” Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1997.

- **Cong, 1996;** Cong, X., Kirkpatrick, J., “²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate” *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 1996: **3**, pp. 144-156.
- **Consejo Superior De Investigaciones Científicas, 2012;** Consejo Superior De Investigaciones Científicas., “*Method for the dry dispersion of nanoparticles and the production of hierarchical structures and coatings*” España., US20120107405 A1, 3-05-2012.
- **Cook, 1999;** Cook, R.A., Hover, K.C., “*Mercury porosimetry of hardened cement pastes*” *Cem. Concr. Res.*, 1999: **29**, pp. 933-943.
- **Costoya, 2008;** Costoya, M.M., “*Effect of particle size on the hydration kinetics and microstructural development of tricalcium silicate*” Tesis Doctoral, Lausanne, 2008.
- **Cristensen, 2004;** Cristensen, A.N., Jensen, T.R., Hanson, J.C., “*Formation of ettringite, $Ca_6Al_2(SO_4)(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, AFt, and monosulfate, $Ca_4Al_2O_6(SO_4) \cdot 14H_2O$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide-calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction*” *J. Solid. State. Chem.*, 2004: **177**, pp. 1944-1951.
- **Cuberos, 2009;** Cuberos A.J.M., De la Torre, M.A., Martin-Sedeño, M.C., Moreno-Real, L., Merlini, M., Ordoñez, L.M., Aranda, M.A.G., “*Phase development in conservacional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints*” *Cem. Concr. Res.*, 2009: **39**, pp. 833-842.
- **Cuesta, 2012;** Cuesta, A., Losilla, E.R., Aranda, M.A.G., Sanz, J., De la Torre, A.G., “*Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants*” *Cem. Concr. Res.*, 2012: **42**, pp. 598-606.
- **Cwirzen, 2005;** Cwirzen, A., Penttala, V., “*Aggregate- cement paste transition zone properties affecting the salt-frost damage of high-performance concretes*” *Cem. Concr. Res.*, 2005: **35**, pp. 671-679.
- **Chaichana, 2007;** Chaichana, E., Jongsomjit, B., Praserttham, P., “*Effect of nano-SiO₂ particle size on the formation of LLDE/SiO₂ nanocomposite synthesized via the in situ polymerization with metallocene catalyst*” *Chem. Eng. Sci.*, 2007: **62**, pp. 899-905.
- **Chaipanich, 2010;** Chaipanich, A., Nochaiya, T., “*Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes*” *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010: **99**, pp. 487-493.
- **Chen, 2004;** Chen, J.J., Thomas, J.J., Taylor, H.F.W., Jennings, H.M., “*Solubility and structure of calcium silicate hydrate*” *Cem. Concr. Res.*, 2004: **34**, pp. 1499-1519.
- **Chiang, 2013;** Chiang, W., Fratini, E., Ridi, F., Lim, S., Yeh, Y., Baglioni, P., Choi, S., Jeng, U., Chen, S., “*Microstructural changes of globules in calcium-silicate-hydrate gels with and without additives determined by small-angle neutron and X-ray scattering*” *J. Coll. Inter. Sci.*, 2013: **398**, pp. 67-73.
- **Darcy, 1856;** Darcy, H.P., “*Les fontaines publiques de la ville de Dijon*”, 1856 Dalmont, París.
- **Delgado, 2013;** Delgado Quiñones, A., “*Contribución al análisis y estudio de la zona interfacial árido-pasta de cemento portland*” Tesis doctoral, Universidad de Castilla La Mancha , 2013.

- **Diamond, 1976;** Diamond, S., “*Hydraulic cement pastes: their structure and properties*” Cem. Concr. Assoc, 1976, Wexhan Springs, Slough, UK. pp. 55-70.
- **Dolado, 2007;** Dolado, J.S., Campillo, I., Erkizia, E., Ibañez, J.A., Porro, A., Guerrero, A., Goñi, S., “*Effect of nanosilica additions on Belite cement pastes held in sulfate solutions*” J. Am. Ceram. Soc, 2007: **90**, pp. 3973-3976.
- **Doppler, 2014;** Doppler, G., Bakker, R.J., “*The influence of the a-b phase transition of quartz on fluid inclusions during re-equilibration experiments*” Lithos, 2014: **198-199**, pp. 14-23.
- **Dotto, 2004;** Dotto, J.M.R., de Abreu, A.G., Dal Molin, D.C.C., Müller, I.L., “*Influence of silica fume addition on concretes physical properties and on corrosion behaviour of reinforcement bars*” Cem. Concr. Comp, 2004: **26**, pp. 31-39.
- **Du, 2014;** Du, H., Du, S., Liu, X., “*Durability performances of concrete with nano-silica*” Cons.Build.Mater, 2014: **73**, pp. 705-712.
- **Duan, 2013;** Duan, P., Shui, Z., Chen, W., Shen, C., “*Effects of metakaolin, silica fume and slag on por structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete*” Cons. Build. Mater, 2013: **44**, pp. 1-6.
- **Emanuelson, 1996;** Emanuelson, A., Henderson, E., Hansen S., “*Hydration of ferrite Ca_2AlFeO_5 in the presence of sulphates and bases*” Cem. Concr. Res, 1996: **26**, pp. 1689-1694.
- **Escalante-García, 1999;** Escalante-García, I.J., Sharp, J.H., “*Variation of composition of C-S-H gel in Portland cement pastes cured at various temperatures*” J. Am. Ceram. Soc, 1999: **82**, pp. 3237-3241.
- **Esmaeili, 2013;** Esmaeili, J., Andalibi, K., “*Investigation of the effects of nano-silica on the properties of concrete in comparasion with micro-silica*” Int. J. Nano Dimension, 2013: 3, pp. 321-328.
- **Esteves, 2011;** Esteves, L.P., “*On the hydration of water-entrained cement-silica systems: Combined SEM, XRD and termal analysis in cement pastes*” Thermo. Act, 2011: **518**, pp. 27-35.
- **Everett, 1971;** Everett, D.H., Koopal, L.K., “*Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units- Appendix II Definitions, terminology and symbols in coloid and surface chemistry, Part I*” IUPAC, Divison of Physical Chemistry, Washington, DC, USA.
- **Faucon, 1998;** Faucon, P., Charpentier, T., Bertrandie, D., Nonat, A., Virlet, J., Petit, J.C., “*Characterization of calcium aluminate hidrates and related hydrates of cement pastes by $(27)Al$ MQ-MAS NMR*” Inorg. Chem, 1998: **37**, pp. 3726-3733.
- **Faucon, 1999;** Faucon, P., Delagrave, A., Petit, J.C., Richet, C., Marchand, J.C., Zanni, H., “*Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio*” J. Phys. Chem. B, 1999: **103**, pp. 7796-7802.
- **Feldman, 1982;** Feldman, R.F., Ramachandran, V.S., “*Microstructure of calcium hydroxide depleted Portland cement paste. 1. Density and helium flow measurements*” Cem. Concr. Res, 1982: **12**, pp. 179-189.

- **Fernández-Canovas, 2007;** Fernández-Canovas, M., “*Hormigón*” Colección escuelas: Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Madrid, 2007.
- **Fick, 1995;** Fick, A., “*On liquid diffusion*” Journal of Membrane Science, 1995: 100, pp. 33-38.
- **Fonseca, 2010;** Fonseca, P.C., Jennings, H.M., “*The effect of drying on early-age morphology of C-S-H as observed in environmental SEM*” Cem. Concr. Res, 2010: **40**, pp. 1673-1680.
- **Gaitero, 2008;** Gaitero, J.J., Campillo, I., Guerrero, A., “*Reduction of the calcium leaching rate of cement paste addition of silica nanoparticles*” Cem. Concr. Res, 2008: **38**, pp. 1112-1118.
- **Gartner, 2002;** Gartner, E.M., Young, J.F., Damidot, D.A., Jawed, I., “*Structure and performance of cement*” ed. Spon Press, London and New York, 2002, pp. 57.
- **Ghafari, 2014;** Ghafari, E., Costa, H., Júlio, E., Portugal, A., Duraes, L., “*The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete*” Mater. Design, 2014: **59**, pp. 1-9.
- **Gleize, 2003;** Gleize, P.J.P., Müller, A., Roman, H.R., “*Microstructural investigation of a silica fume-cement-lime mortar*” Cem. Concr. Comp, 2003: **25**, pp. 171-175.
- **Gobbo, 2004;** Gobbo, L., Sant’Agostino, L., Garcez, L., “*C₃A polymorphs related to industrial clinker alkalis content*” Cem. Concr. Res, 2004: **34**, pp. 657-664.
- **Gómez de la Torre, 2003;** Gómez de la Torre, M.A., “*Estudio del cemento y materiales relacionados por el método de Rietveld*” Tesis doctoral, Universidad de Málaga, 2003.
- **Gonen, 2007;** Gonen, T., Yazicioglu, S., “*The influence of mineral admixtures on the short and long-term performance of concrete*” Build. Environ, 2007: 42, pp. 3080-3085.
- **Groves, 1981;** Groves, G.W., “*Microcrystalline calcium hydroxide in Portland cement pastes of low water/cement ratio*” Cem. Concr. Res, 1981: **11**, pp. 713-718.
- **Grutzeck, 1989;** Grutzeck, M., Benesi, A., Fanning, B., “*Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates*” J. Am. Ceram. Soc, 1989: **72**, pp. 665-668.
- **Gu, 2006;** Gu, W., Bousfield, D.W., Tripp, C.P., “*Formation of calcium carbonate by direct contact of Ca(OH)₂ powders with supercritical CO₂*” J. Mater. Chem, 2006: **16**, 3312-3317.
- **Güneyisi, 2007;** Güneyisi, E., Özturan, T., Gesoglu, M., “*Effect of initial curing on chloride ingress and corrosion resistance characteristics of concretes made with plain and blended cements*” Build. Environ, 2007: 42, pp. 2676-2685.
- **Haas, 2015;** Haas, J., Nonat, A., “*From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling*” Cem. Concr. Res, 2015: **68**, pp. 124-138.

- **Hadley, 1972;** Hadley, D.H., “*The nature of the paste aggregate interface*” Tesis Doctoral, Purdue University, 1972.
- **Hamze, 2014;** Hamze, Y., “*Concrete durability in harsh environmental conditions exposed to freeze thaw cycles*” Phys. Proc, 2014: **55**, pp. 265-270.
- **Haruehansapong, 2014;** Haruehansapong, S., Pulngern, T., Chucheeesakul, S., “*Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂*” Cons. Build. Mater, 2014: **50**, pp. 471-477.
- **He, 2008;** Xe, X., Shi, X., “*Chloride permeability and microstructure of Portland cement mortars incorporating nanomaterials*” J. Transport. Res. Board, 2008, pp. 13-21.
- **Heikal, 2014;** Heikal, M., Ali, A.I., Ismail, M.N., Ibrahim, S.A.N.S., “*Behavior of composite cement paste containing silica nano-particles at elevated temperature*” Cons. Build. Mater, 2014: **70**, pp. 339-350.
- **Hemalatha, 2015;** Hemalatha, T., Gunavadhi, M., Bhuvaneshwari, B., Sasmal, S., Iyer, N., “*Characterization of micro and nano modified cementitious system using micro analytical techniques*” Cem. Concr. Comp, 2015: **58**, pp. 114-128.
- **Henocq, 2012;** Henocq, P., Samsom, E., Marchand, J., “*Portlandite content and ionic transport properties of hydrated C₃S pastes*” Cem. Concr. Res, 2012: **42**, pp. 321-326.
- **Hernández-López, 1997;** Hernández López, F., Martin Sanz , A., “*Introducción a la química de materiales*” ed. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 1997, Madrid, España.
- **Hewlett, 1988;** Hewlett, P.C “*Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*” 4^a ed, ed. Elsevier. 1988, Oxford, U.K.
- **Hooton, 1993;** Hooton, R.D., “*Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack freezing and thawing, and alkali-silica reactivity*” ACI Materials Journals, 1993: 90, pp. 143-152.
- **Hosseini, 2011;** Hosseini, P., Booshehrian, A., Madari, A., “*Developing concrete recycling strategies by utilization of nano- SiO₂ particles*” Waste. Biomass. Valor, 2011: **2**, pp. 347-355.
- **Hou, 2013;** Hou, P., Kawashima, S., Kong, D., Corr, D.J., Qian, J., Shah, S.P., “*Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property*” Comp. B, 2013: **45**, pp. 440-448.
- **Hou, 2015;** Hou, P., Qian, J., Cheng, X., Shah, S.P., “*Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials*” Cem. Concr. Comp, 2015: **55**, pp. 250-258.
- **Jalal, 2012;** Jalal, M., Mansouri, E., Sharifipour, M., Pouladkhan, A.R., “*Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles*” Mater. Desig, 2012: **34**, pp. 389-400.

- **Jawed, 1983;** Jawed, I., Skalny, J., “*Structure and performance of cements. Hydration of portland cements*”. Applied Science Publishers, ed. P.Barnes, 1983, London, U.K.
- **Jelenic, 1978;** Jelenic, I., Bezjak, A., Bujan, M., “Hydration of B₂O₃-stabilized α' - and β' - modifications of dicalcium silicate” *Cem. Concr. Res*, 1978: **8**, pp. 173-180.
- **Jeng-Ywan, 2006;** Jeng-Ywan, S., Chang, T., Hsiao, T., “*Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite*” *Mater. Sci. Eng. A*, 2006: **424**, pp. 266-274.
- **Jennings, 2000;** Jennings, H.M., “*A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste*” *Cem. Concr. Res*, 2000: **30**, pp. 101-116.
- **Ji, 2005;** Ji, T., “*Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂*” *Cem. Concr. Res*, 2005: **35**, pp. 1943-1947.
- **Jiang, 2015;** Jiang, L., Niu, D., Yuan, L., Fei, Q., “*Durability of concrete under sulfate attack exposed to freeze-thaw cycles*” *Cold. Reg. Sci. Techn*, 2015: **112**, pp. 112-117.
- **Johansson, 1999;** Johansson, K., Larsson, C., Antzutkin, O.N., Forsling, W., Rao Kota, H., Ronin, V., “*Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement ²⁹Si-magic-angle-spinning NMR study*” *Cem. Concr. Res*, 1999: **29**, pp. 1575-1581.
- **Kalliopi, 2006;** Kalliopi, K.A., “*Pore structure of Cement-Based Materials: Testing interpretation and requirements*” ed. Taylor & Francis, 2006, U.K.
- **Kanning, 2014;** Kanning, R.C., Portella K.F., Bragança, M.O.C.P., Bonato, M.M., dos Santos, J.C.M., “*Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement*” *Cons. Build. Mater*, 2014: **54**, pp. 460-465.
- **Kantro, 1962;** Kantro, D.L., Brunauer, S., Weise, C.H., “*Development of surface in hydration of calcium silicates. II Extension of investigations to earlier and later stages of hydration*” *J. Phys. Chem*, 1962: **66**, pp. 1804-1809.
- **Kawashima, 2013;** Kawashima, S., Hou, P., Corr, D.J., Shah, S.P., “*Modification of cement based materials with nanoparticles*” *Cem. Concr. Comp*, 2013: **36**, pp. 8-15.
- **Khan, 2003;** Khan, M.I., “*Isoresponses for strength permeability and porosity of high performance mortar*” *Build. Environ*, 2003: **38**, pp. 1051-1056.
- **Khan, 2011;** Khan, M.I., Siddique, R., “*Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties*” *Resources, Conservation and Recycling*, 2011: **57**, pp. 30-35.
- **Kirchheim, 2009;** Kirchheim, A.P., Fernandez-Altable, V., Monteiro, P.J.M., Dal Molin, D.C.C., Casanova, I., “*Analysis of cubic and orthorhombic C₃A hydration in presence of gypsum and lime*” *J. Mater. Sci*, 2009: **44**, pp. 2038-2045.
- **Kjellsen, 1999;** Kjellsen, K.O., Atlassi, E.H., “*Pore structure of cement silica fume systems Presence of hollow-shell pores*” *Cem. Concr. Res*, 1999: **29**, pp. 133-142.
- **Klur, 1998;** Klur, I., Pollet, B., Virlet, J., Nonat, A., “*C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR*” *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, ed. Springer, 1998 pp. 119-141, Berlin, Alemania.

- **Kong, 2012;** Kong, D., Du, X., Wei, S., Zhang, H., Yang, Y., Shah, S.P., “*Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials*” *Cons. Build. Mater*, 2012: **37**, pp. 707-715.
- **Kontonleontos, 2012;** Kontonleontos, F., Tsakiridis, P.E., Marinos, A., Kaloidas, V., Katsioli, M., “*Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization*” *Cons. Build. Mater*, 2012: **35**, pp. 347-360.
- **Koohdaragh, 2011;** Koohdaragh, M., Mohamadi, H.M., “*Comparasion of mechanical of concrete samples containing micro-silica and nano-silica*” *Aust. J. Basic. Appl. Sci*, 2011: **5**, pp. 560-563.
- **Kulasuriya, 2014;** Kulasuriya, C., Vimonsatit, V., Dias, WPS., De Silva, P., “*Design and development of Alkali Pozzolan Cement (APC)*” *Cons. Build. Mater*, 2014: **68**, pp. 426-433.
- **Kumar, 2014;** Kumar, R., Sharma, U.K., “*Abrasion resistance of concrete containing marginal aggregates*” *Cons. Build. Mater*, 2014: **66**, pp. 712-722.
- **Kunther, 2015;** Kunther, W., Lothenbach, B., Skibsted, J., “*Influence of the Ca/Si ratio of C-S-H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure*” *Cem. Concr. Res*, 2015: **69**, pp. 37-49.
- **Kurczyk, 1960;** Kurczyk, H.G., Schwiete, H.E., “*Concerning the hydration products of C₃S and C₂S*” 4th Internacional Symposium on the Chemistry of Cement, pp. 349-358, Washington, DC, USA.
- **Kyoung-Min, 2014;** Kyoung-Min, K., Heo, Y., Kang, S., Lee, J., “*Effect of sodium silicate-and ethyl silicate-based nano-silica on poro structure of cement composites*” *Cem. Concr. Res*, 2014: **49**, pp. 84-91.
- **Langan, 2002;** Langan, B.W., Weng, K., Ward, M.A., “*Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement*” *Cem. Concr. Res*, 2002: **32**, pp. 1045-1051.
- **Le Saoût, 2004;** Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H., “*Study of oilwell cements by solid-state NMR*” *C. R. Chimie*, 2004: **7**, pp. 383-388.
- **Le Saoût, 2006;** Le Saoût, G., Lécolier, E., Rivereau, A., Zanni, H., “*Study of oilwell cements by solid-state NMR*” *Cem. Concr. Res*, 2006: **26**, pp. 428-433.
- **Le Saoût, 2013;** Le Saoût, G., Lothenbach, B., Hori, A., Higuchi, T., Winnefeld, F., “*Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates*” *Cem. Concr. Res*, 2013: **43**, pp. 81-94.
- **Lea, 1970;** Lea, F.M., “*The Chemistry of cement and concrete*” ed. Edward Arnold Ltd, London, 1970, U.K.
- **Lequex, 1999;** Lequex, N., Morau, A., Philippot, S., Boch, P., “*Extended X-ray absorption fine structure investigation of calcium silicate hydrates*” *J. Am. Ceram. Soc*, 1999: **82**, pp. 1299-1306.
- **Li, 2004;** Li, H., Xiao, H., Yuan, J., Ou, J., “*Microstructure of cement mortar with nano-particles*” *Comp. B*, 2004: **35**, pp. 185-189.

- **Lilkov, 2014;** Lilkov, V., Rostovsky, I., Petrov, O., Tzvetanova, Y., Savov, P., “*Long term study of hardened cement pastes containing silica fume and fly ash*” Constr. Build. Mater, 2014: **60**, pp. 48-56.
- **Lippmaa, 1984;** Lippmaa, E., Mägi, M., Engelhardt, G., Grimmer, A.R., “*A high resolution ²⁹Si MAS NMR study of the hydration of tricalcium silicate*” Cem. Concr. Res, 1984: **12**, pp. 597-602
- **MacKenzie, 2012;** MacKenzie, W.S., Adams A.E., “*A color atlas of rocks and minerals in thin section*” ed. Manson Publishing, London, UK, 2012.
- **Macphee, 1988;** Macphee, D.E., Lachowski, E.E., Glasser, F.P., “*Polymerization effects in C-S-H: implications for portland cement hydration*” Adv. Cem. Res, 1988: **1** , pp. 131-137.
- **Madani, 2014;** Madani, H., Bagheri, A., Parhizkar, T., Raisghasemi, A., “*Chloride penetration and electrical resistivity of concretes containing nanosilica hydrosols with different specific surface areas*” Cem. Concr. Comp, 2014: **53**, pp. 18-24.
- **Maki, 1978;** Maki, I., Chromy, S., “*Microscopic study on the polymorphism of Ca₃SiO₅*” Cem. Concr. Res, 1978: **8**, pp. 407-414.
- **Manzano, 2009;** Manzano, H., Dolado, J.S., Ayuela, A., “*Aluminum incorporation to dreierketten silicate chains*” J. Phys. Chem. B, 2009: **113**, pp. 2832-2839.
- **Massazza, 1993;** Massazza, F., “*Pozzolan cements*” Cem. Concr. Comp, 1993: **15**, pp. 185-214
- **Masse, 1993;** Masse, S., Zanni, H., Lecourtier, J., Roussel, J.C., Rivereau, A., “*²⁹Si solid state NMR study of tricalcium silicate and cement hydration at high temperature*” Cem. Concr. Res, 1993: **23**, pp. 1169-1177.
- **Matsuyama, 2000;** Matsuyama, H., Young, J.F., “*Effects of pH on precipitation of quasi-crystalline calcium silicate hydrate un aqueous solution*” Adv. Cem. Res, 2000: **12**, pp. 29-33.
- **Meredith, 2004;** Meredith, P., Donald, A.M., “*Tricalcium aluminate hydration: Microstructural observations by in-situ electron microscopy*”. J. Mater. Sci, 2004: **39**, pp. 997-1005.
- **Metha, 1986;** Metha, P.K., “*Concrete in the marine environment*” Modern Concrete Technology Series, Ed. Elsevier Applied Science Publishers LTD, London, U.K.
- **Metha, 1993;** Metha, P.K., Monteiro, P.J.M., “*Concrete: Microstructure, properties and materials*” 3^a ed, ed. McGraw-Hill. 1993, USA, 232.
- **Metha, 2001;** Metha, P.K., Monteriro, P.J.M., “*Concrete: Microstructure, Properties and Materials*” Ed. McGraw-Hill, NJ: Englewood Cliffs, 2001.
- **Mills, 1981;** Mills, R.H., “*Preferential precipitación of calcium hydroxide on alkali-resistant glass-fibres*” Cem. Concr. Res, 1981: **11**, pp. 689-697.
- **Mindess, 2002;** Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D., “*Concrete*” ed. 2^a, ed. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, USA, 2002.

- **Moen, 2015;** Moen, E., Hoiseth, K.V., Leira B., Hoyland, K.V., “*Experimental study of concrete abrasion due to ice friction-Part I: Set-up, ice abrasion vs. material properties and exposure conditions*” Cold. Reg. Sci. Techn, 2015: **110**, pp. 183-210.
- **Mondal, 2010;** Mondal, P., Shah, S.P., Marks, L.D., Gaitero, J.J., “*Comparative study of the effects of microsilica and nanosilica in concrete*” Journal of the Transportation Research Board, 2010: **2141**, pp. 6-9.
- **Monteagudo, 2014;** Monteagudo, S.M., “*Estudio microestructural y de los procesos de hidratación de cementos con adiciones*” Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2014
- **Naji, 2010;** Naji Givi, A., Absul Rashid, S., Nora, A., Aziz, F., Amram-Mohd Salleh, M., “*Experimental investigation of the size effects of SiO₂ nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete*” Comp. B, 2010: **41**, pp. 673-677.
- **Najjigivi, 2013;** Najjigivi, A., Khaloo, A., Irajizad, A., Rashid, S.A., “*Investigating the effects of using different types of SiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete*” Comp. B, 2013: **54**, pp. 52-58.
- **Nazari, 2011;** Nazari, A., Riahi, S., “*The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete*” Comp. B, 2011: **42**, pp. 570-578.
- **Nili, 2015;** Nili, M., Ehsani, A., “*Investigating the effect of the cement paste transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume*” Mater. Design, 2015: **In press**
- **Nonat, 1998;** Nonat, A., Lecoq, X., “*The structure. Stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C₃S hydration under controlled conditions*” Ed. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-based Materials, pp. 197-207, Springer, Berlin 1998.
- **Nonat, 2004;** Nonat, A., “*The structure and stoichiometry of C-S-H*” Cem. Concr. Res, 2004: **34**, pp. 1521-1528.
- **NT Build 492, 1999;** *Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments.* Finlandia: Nordtest Method, 1999.
- **Okada, 1994;** Okada, Y., Ishida, H., Mitsuda, T., “*²⁹Si NMR spectroscopy of silicate anions in hydrothermally formed C-S-H*” J. Am. Ceram. Soc, 1994: **77**, pp. 765-768.
- **Oltulu, 2011;** Oltulu, M., Sahin, R., “*Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume*” Mater. Sci. Eng. A, 2011: **528**, pp. 7012-7019.
- **Oltulu, 2014;** Oltulu, M., Sahin, R., “*Pore structure analysis of hardened cement mortars containing silica fume and different nano-powders*” Cons. Build. Mater, 2014: **53**, pp. 658-664.
- **Özyildirim, 1994;** Özyildirim, C., Halstead, W.J., “*Improved concrete quality with combinations of fly ash and silica fume*” ACI Materials Journal, 1991: **91**, pp. 587-594.

- **Pagliari, 2013;** Pagliari, L., Dapiaggi, M., Pavese, A., Francescon, F., “*A kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition*” J. Euro. Ceram. Soc, 2013: **33**, pp. 3403-3410.
- **Palacios-Arévalo, 2006;** Palacios-Arévalo, M., “*Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y porteros de escoria activada alcalinamente*” Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- **Pane, 2005;** Pane, I., Hansem, W., “*Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis*” Cem. Concr. Res, 2005: **35**, pp. 1155-1164.
- **Pardal, 2009;** Pardal, X., Pochard, I., Nonat, A., “*Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions*” Cem. Concr. Res, 2009: **39**, pp. 637-643.
- **Pardal, 2012;** Pardal, X., Brunet, F., Charpentier, T., Pochard, I., Nonat, A., “*²⁷Al and ²⁹Si solid-state NMR characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate*” Inorg. Chem, 2012: **51**, pp. 1827-1836.
- **Pérez, 2014;** Pérez, G., Guerrero, A., Gaitero, J.J., “*Structural characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra*” J. Mater. Sci, 2014: **49**, pp. 142-152.
- **Plowman, 1984;** Plowman, C.P., Cabrera, J.G., “*Mechanism and kinetics of hydration C₃A and C₄AF, extracted from cement*” Cem. Concr. Res, 1984: **14**, pp. 239-248.
- **Poon, 2006;** Poon, C.S., Kou, S.C., Lam, L., “*Compressive strength, chloride diffusivity and por structure of high performance metakaolin and silica fume concrete*” Cons. Build. Mater, 2006: **20**, pp. 858-865.
- **Poulsen, 2009;** Poulsen, S.L., Kocaba, V., Le Saoût, G., Jakobsen, H.J., Scrivener, K., Skibsted, J., “*Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by ²⁹Si MAS NMR: Effects of paramagnetic ions*” Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2009: **36**, pp. 32-44.
- **Pourjavadi, 2012;** Pourjavadi, A., Fakoopoor, S.M., Khaloo, A., Hosseini, P., “*Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO₂ particles*” Mater. Desig, 2012: **42**, pp. 94-101.
- **Porteneuve, 2001;** Porteneuve, C., Zanni, H., Vernet, C., Kjellsen, K.O., Korb, J., Petit, D., “*Nuclear magnetic resonance characterization of high and ultrahigh-performance concrete Application to the study of water leaching*” Cem. Concr. Res, 2001: **31**, pp. 1887-1893.
- **Puertas, 2011;** Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A., Rodríguez, J., “*A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements*” Journal of the European Ceramic Society, 2011: **31**, pp. 2043-2056.
- **Qing, 2007;** Qing, Y., Zenan, Z., Kong, D., Rongshen, C., “*Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume*” Cons. Build. Mater, 2007: **21**, pp. 539-545.

- **Quercia, 2012;** Quercia, G., Hüsken, G., Brouwers, H.J.H., “*Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste*” *Cem. Concr. Res*, 2012: **42**, pp. 344-357.
- **Quercia-2, 2012;** Quercia, G., Spiesz, P., Hüsken, G., Brouwers, H.J.H., “*Effects of amorphous nano-silica addition on mechanical and durability performance of SCC mixtures*” *Internacional Congress on Durability of Concrete*, 2012.
- **Quercia, 2014;** Quercia, G., Spiesz, P., Hüsken, G., Brouwers, H.J.H., “*SCC modification by use of amorphous nano-silica*” *Cem. Concr. Comp*, 2014: **45**, pp. 69-81
- **Rahhal, 2012;** Rahhal, V., Bonavetti, V., Trusilewicz, L., Pedrajas, C., Talero, R., “*Role of the filler on Portland cement hydration at early ages*” *Cons. Build. Mater*, 2012: **27**, pp. 82-90.
- **Ramachandran, 1979;** Ramachandran, V.S., “*Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement pastes*” *Cem. Concr. Res*, 2013: **9**, pp. 677-684.
- **Ramachandran, 2002;** Ramachandran, R.S., Paroli, R.M., Beaudoin, J.J., Delgado, H.A., “*Handbook of thermal analysis of construction materials*” ed. William Andrew Publishing, 2002, NY, USA.
- **Rawal, 2010;** Rawal, A., Smith, B.J., Athens, G.L., Edwards, C.L., Roberts, L., Gupta, V., Chmelka, B.F., “*Molecular silicate and aluminate species in anhydrous and hydrated cements*” *J. Am. Chem. Soc*, 2010: **132**, pp. 7321-7337.
- **Regnault, 2009;** Regnault, O., Lagneau V., Schneider, H., “*Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂*” *Chem. Geo*, 2009: **265**, pp. 113-121.
- **Rejmak, 2012;** Rejmak, P., Dolado, J.S., Stott, M.J., Ayuela, A., “*²⁹Si NMR in cement: a theoretical study on calcium silicate hydrates*” *J. Phys. Chem. C*, 2012: **116**, pp. 9755-9761.
- **Richardson, 1992;** Richardson, I.G., Groves, G.W., “*Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes*”. *Cem. Concr. Res*, 1992: **22**, pp. 1001-1010.
- **Richardson, 1993;** Richardson, I.G., Groves, G.W., “*The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes*” *Cem. Concr. Res*, 1993: **23**, pp.131-138.
- **Richardson-2, 1993;** Richardson. I.G., Brough, A.R., Brydon, R., Groves, G.W., Dobson, C.M., “*Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS*” *J. Am. Ceram. Soc*, 1993: **76**, pp. 2285-2288.
- **Richardson, 1999;** Richardson, I.G., “*The nature of C-S-H hardened cements*”. *Cem. Concr. Res*, 1999: **29**, pp. 1131-1147.
- **Richardson, 2000;** Richardson, I.G., “*The nature of hydration products in hardened cement pastes*”. *Cem. Concr. Comp*, 2000: **22**, pp. 97-113.

- **Richardson, 2004;** Richardson, I.G., “*Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin or silica fume*”. Cem. Concr. Res, 2004: **34**, pp. 1733-1777.
- **Richardson, 2008;** Richardson, I.G., “*The calcium silicate hydrates*”. Cem. Concr. Res, 2008: **38**, pp. 137-158.
- **Richardson, 2010;** Richardson, I.G., Skibsted, J., Black, L., Kirkpatrick, J., “*Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy*” Adv. Cem. Res, 2010: **22**, pp. 233-248.
- **Rivera-Lozano, 2004;** Rivera Lozano, J., “*Hidratación de pastas de cemento con adiciones activas: subproductos industriales y materiales de desecho*” Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2004.
- **Rodger, 1987;** Rodger, S.A., Groves, G.W., Clayden, N.J., Dobson, C.M., “*A study of tricalcium silicate hydrate from very early to very late stages*” Mater Res. Soc. Symposium Proceedings, 1987: **85**, pp. 13-20.
- **Rodger, 1988;** Rodger, S.A., Groves, G.W., Clayden, N.J., Dobson, C.M., “*Hydration of tricalcium silicate followed by ^{29}Si NMR with cross-polarization*” J. Am. Ceram. Soc, 1988: **71**, pp. 91-96.
- **Romero, 2011;** Romero, H.L., “*Deterioro del hormigón sometido a ensayos acelerados de hielo-deshielo en presencia de cloruros*” Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 2011.
- **Ruiz Santa Quiteria, 2013;** Ruiz Santa Quiteria, C., “*Materias primas alternativas para el desarrollo de nuevos cementos: activación alcalina vidrios silicoaluminosos*” Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- **Sabet, 2013;** Sabet, M.A., Libre, N.A., Shekarchi, M., “*Mechanical and durability properties of self consolidating high performance concrete incorporating natural zeolite, silica fume and fly ash*” Cons. Build. Mater, 2013: **44**, pp. 175-184.
- **Sáez del Bosque, 2012;** Sáez del Bosque, I.F., “*Modificaciones nanoestructurales en pasta de cemento*” Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- **Saéz del Bosque, 2014;** Sáez del Bosque, I.F., Martínez-Ramírez, S., Blanco-Varela, M.T., “*FTIR study of the effect of temperatura and nanosilica on the nanostructure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate*” Cons. Build. Mater, 2014: **54**, pp. 314-323.
- **Said, 2012;** Said, A.M., Zeidan, M.S., Bassuoni, M.T., Tian, Y., “*Properties of concrete incorporating nano-silica*” Cons. Build. Mater, 2012: **36**, pp. 838-844.
- **Sánchez, 2010;** Sánchez, F., Sobolev, K., “*Nanotechnology in concrete- A review*” Cons. Build. Mater, 2010: **24**, pp. 2060-2071.
- **Sánchez, 2014;** Sánchez, M., Alonso, M.C., González, R., “*Preliminary attempt of hardened mortar sealing by colloidal nanosilica migration*” Cons. Build. Mater, 2014: **66**, pp. 306-312.

- **Senhadji, 2014;** Senhadji, Y., Escadeillas, G., Mouli, M., Khelafi, H., Benosman., “*Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar*” *Powd. Techn*, 2014: **254**, pp. 314-323.
- **Scrivener, 1992;** Scrivener, K., Weiker, W., “*Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures*”. In *Proceedings of the IX International Congress of the Chemistry of Cement*, 1992. Nueva Delhi, India, 449-448.
- **Segura, 2008;** Segura, I., “*Microstructural characterization of cement-based materials by means of destructive testing. Part 2*” *Cemento y Hormigón*, 2008: **921**, pp. 1-27.
- **Sereda, 1980;** Sereda, P.J., Feldman, R.F., Ramachandran, V.S., “*Porosity and pore-size distribution in ordinary portland cement paste*” *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, París, 1980: **1**, pp. 10-21.
- **Sevelsted, 2013;** Sevelsted, T.F., Duncan, H., Skibsted, J., “*Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C chemical shift anisotropies for carbonate ions in cement minerals and the use of ¹³C, ²⁷Al, and ²⁹Si MAS NMR in studies of Portland cement including limestone additions*” *Cem. Concr. Res*, 2013: **52**, pp. 100-111.
- **Sevelsted, 2015;** Sevelsted, T.F., Skibsted, J., “*Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C, ²⁷Al, and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy*” *Cem. Concr. Res*, 2015: **71**, pp. 55-65.
- **Shebl, 2011;** Shebl, S.S., Seddeq, H.S., Aglan, H.A., “*Effect of micro-silica loading on the mechanical and acoustic properties of cement pastes*” *Cons. Build. Mater*, 2011: **25**, pp. 3903-3908.
- **Shih, 2006;** Shih, J., Chang, T., Hsiao, T., “*Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite*” *Mater. Sci. Eng. A*, 2006: **424**, pp. 266-274.
- **Siddique, 2011;** Siddique, R., Chahal, N., “*Use of silicon and ferrosilicon industry by products (silica fume) in cement paste and mortar*” *Resources, Conservation and Recycling*, 2011: **55**, pp. 739-744.
- **Singh, 2011;** Singh, L.P., Agarwal, S.K., Bhattacharyya, S.K., Sharma, U., Ahalawat, S., “*Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials*” *Nanomater. Nanotechnol*, 2011: **1**, pp. 44-51.
- **Singh, 2013;** Singh, L.P., Karade, S.R., Bhattacharyya, S.K., Yousuf, M.M., Ahalawat, S., “*Beneficial role of nanosilica in cement based-materials-A review*” *Cons. Build. Mater*, 2013: **47**, pp. 1069-1077.
- **Skalny, 1996;** Skalny, J., Johansen, V., Thaulow, N., Palomo, A., “*DEF: una forma de ataque por sulfatos*” *Materiales de construcción*, 1996: **46**.
- **Skibsted, 1990;** Skibsted, J., Hjorth, J., Jakobsen H.J., “*Correlation between ²⁹Si NMR chemical shifts and mean Si-O bond lengths for calcium silicates*” *Chem. Phys. Lett*, 1990: **172**, pp. 279-283.
- **Skibsted, 1993;** Skibsted, J., Jakobsen, H.J., “*Characterization of calcium aluminate phases in cements by aluminum-27 MAS NMR spectroscopy*” *Inorg. Chem*, 1993: **32**, pp. 1013-1027.

- **Sobolev, 2005;** Sobolev, K., Ferrada-Gutierrez, M., “*How nanotechnology can change the concrete world: Part I*” Am. Ceram. Soc. Bullet, 2005: **10**, pp. 7-14.
- **Sorensen, 1983;** Sorensen, E.V., “*Freezing and thawing resistance of condensed silica fume concrete exposed to deicing chemicals*” ACI Special Publications, 1983: **2**, pp. 709-718.
- **Stanek, 2002;** Stanek, T., Sulovsky, P., “*The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement*” Cem. Concr. Res, 2002: **32**, pp. 1169-1175.
- **Stefanidou, 2012;** Stefanidou, M., Papayianni, I., “*Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes*” Comp. B, 2012: **43**, pp. 2706-2710.
- **Sun, 1999;** Sun, G., Brought, A., Young, F., “*²⁹Si NMR study of the hydration of Ca₃SiO₅ and β-Ca₂SiO₄ in the presence of silica fume*” J. Am. Ceram. Soc, 1999: **82**, pp. 3225-3230.
- **Sun, 2006;** Sun, G.K., Young, F., Kirkpatrick, R.J., “*The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples*” Cem. Concr. Res, 2006: **36**, pp. 18-29.
- **Tavakoli, 2013;** Tavakoli, D., Heidari, A., “*Properties of concrete incorporating silica fume and nano-SiO₂*” Indian. J. Sci. Technol, 2013:6, pp.108-112.
- **Taylor, 1986;** Taylor, H.F.W., “*Proposed structure for calcium silicate hydrate gel*” J.Am.Ceram.Soc, 1986: **69**, pp.464-467.
- **Taylor, 1990;** Taylor, H.F.W., “*Cement Chemistry*” Academic Press Inc. San Diego, CA, USA, 1990.
- **Taylor, 1993;** Taylor, H.F.W., “*Nanostructure of C-S-H: Current status*” Adv. Cem. Based. Mater, 1993, pp.38-46.
- **Taylor, 1997;** Taylor, H.F.W., “*Cement Chemistry*” 2^a ed, ed. T. Telford. 1997, London, U.K.
- **Taylor, 2003;** Taylor, H.F.W., “*Cement Chemistry*” 2^a ed, ed. T. Telford. 2003, London, U.K.
- **Tennis, 2000;** Tennis, P.D., Jennings, H.M., “*A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes*” Cem. Concr. Res, 2000: **30**, pp. 855-863.
- **Thomas, 2006;** Thomas, J.J., Jennings, H.M., “*A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste*” Cem. Concr. Res, 2006: **36**, pp. 30-38.
- **Tobón, 2012;** Tobón, J.I., Payá, J., Borrachero, M.V., Restrepo, O.J., “*Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effects on mechanical strength*” Cons. Build. Mater, 2012: **36**, pp. 736-742.
- **Tobón, 2015;** Tobón, J.I., Payá, J., Restrepo, O.J., “*Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles*” Cons. Build. Mater, 2015: **80**, pp. 92-97.

- **Toutanji, 1995**; Toutanji, H.A., El-Korchi, T., “*The influence of silica fume on the compressive strength of cement paste and mortar*” Cem. Concr. Res, 1995: **25**, pp. 1591-1602.
- **UNE-EN 12350-2, 2009**; *Ensayos de hormigón fresco. Parte 2: ensayo de asentamiento*, Madrid: Aenor, 2009.
- **UNE-EN 12390-1, 2013**; *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 1: forma, dimensiones y otras características de las probetas y moldes*. Madrid: Aenor, 2013.
- **UNE-EN 12390-2, 2009**; *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia*. Madrid: Aenor, 2009.
- **UNE-EN 12390-3, 2009**; *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: determinación de la resistencia a compresión*. Madrid: Aenor, 2009.
- **UNE-EN 196-1, 2005**; *Métodos de ensayo de cementos: Parte 1: determinación de resistencias mecánicas*. Madrid: Aenor, 2005.
- **UNE-EN 196-3, 2009**; *Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen*. Madrid :Aenor, 2009.
- **UNE-EN 197-1, 2011**; *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*. Madrid: Aenor, 2011.
- **UNE-EN 83988-1, 2008**; *Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 1: Método directo (método de referencia)*. Madrid: Aenor, 2008.
- **UNE-EN 933: 2012**; *Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado*. Madrid: Aenor, 2012.
- **Valipour, 2013**; Valipour, M., Pargar, F., Shekarchi, M., Khani, S., Moradian M., “*In situ study of chloride ingress in concretes containing natural zeolite, metakaolin and silica fume exposed to various exposure conditions in harsh marine environment*” Cons. Build. Mater, 2013: **46**, pp. 63-70.
- **Vazquez-Moreno, 1976**; Vázquez Moreno, T., Triviño, F., Ruiz de Gauna, A., “*Estudio de las transformaciones de cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo*” Monografías del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, Madrid, Julio 1976. **334**.
- **Washburn, 1921**; Washburn, E.W., “*Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material*” Porc. Natl. Acad. Sci. USA, 1921: **7** pp. 115-116.
- **Wei, 2012**; Wei, Y., Yao, W., Xing, X., Wu, M., “*Quantitative evaluation of hydrated cement modified by silica fume using QXRD, ²⁷Al MAS NMR, TG-DSC and selective dissolution techniques*” Constr. Build. Mater, 2012: **36**, pp. 925-932.
- **Williamson, 1972**; Williamson, R.B., “*Solidification in Portland cement*” Progress in Materials Science, 1972: **15**, pp. 189-286.

- **Winslow, 1970;** Winslow, N., Diamonds, S., “ *A mercury porosimetry study of evolution of porosimetry in Portland cement*” J. Mat. Sci, 1970: **5**, pp. 564-585.
- **Wong, 2005;** Wong, H.S., Razak, H.A., “*Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance*” Cem. Concr. Res, 2005: **35**, pp. 696-702.
- **Xu, 2011;** Xu, Z., Zhang, M., Min, F., “*Investigation for reaction mechanism of nano-silica-modified cement-based composite materials*” Integrated Ferroelectris, 2011: **129**, pp. 160-168.
- **Yajun, 2003;** Yajun, J., Cahyadi, J.H., “*Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes*” Cem. Concr. Res, 2003: **33**, pp. 1543-1548.
- **Yu, 2014;** Yu, R., Spiesz, P., Brouwers, H.J.H “ *Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-Hight Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount*” Cons. Build. Mater, 2014:**65**, pp. 140-150.
- **Zahedi, 2015;** Zahedi, M., Ramezaniapour, A.A., Ramezaniapour, A.M., “*Evaluation of the mechanical properties and durability cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration*” Cons. Build. Mater, 2015: **78**, pp. 354-361.
- **Zhang, 2012;** Zhang, M-H., Islam, J., Peethamparan, S., “*Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag*” Cem. Concr. Comp, 2012: **34**, pp. 650-662.
- **Zelic, 2000;** Zelic, J., Rusic, D., Veza, D., Krstulovic, R., “*The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration*” Cem. Concr. Res, 2000: **30**, pp. 1655-1662.
- **Zyganitidis, 2011;** Zyganitidis, I., Stefanidou, M., Kalfagiannis, N., Logothetidis, S., “*Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with SiO₂ nanoparticles*” Mater. Sci. Eng. B, 2011: **176**, pp. 1580-1584.

- ANEJO -

Imágenes de microscopía electrónica de
barrido de pasta de cemento

Anejo: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pasta de cemento

En esta sección se recogen imágenes de microscopía electrónica de barrido que aportan información similar a la ya utilizada para discutir los resultados obtenidos en pasta de cemento.

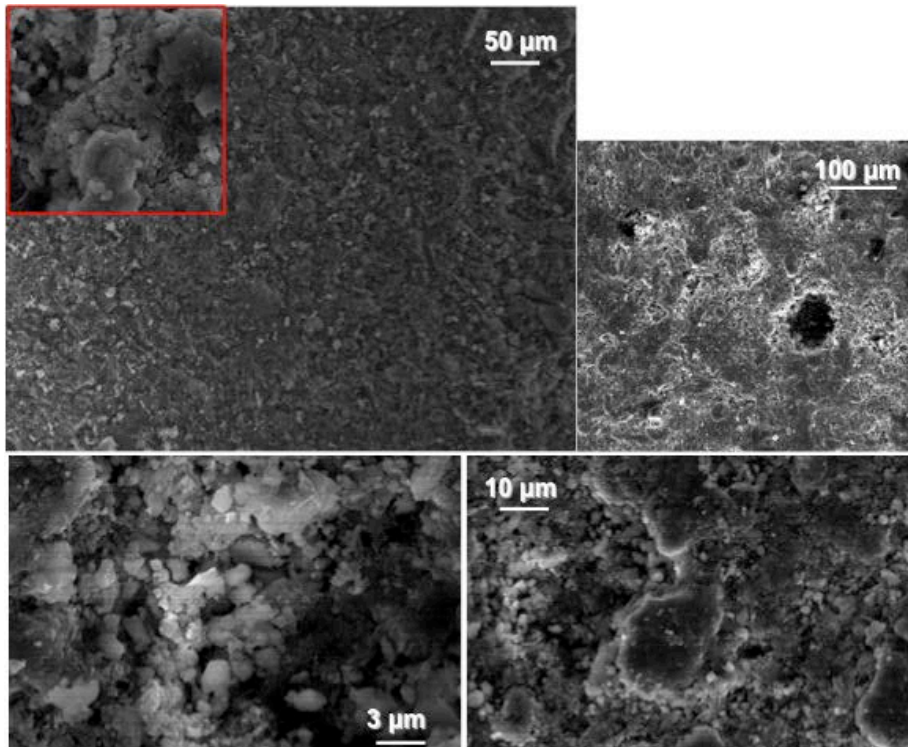


Fig. A1-1: Micrografías SEM del gel C-S-H para la muestra P-REF-I a la edad de 7 días de curado

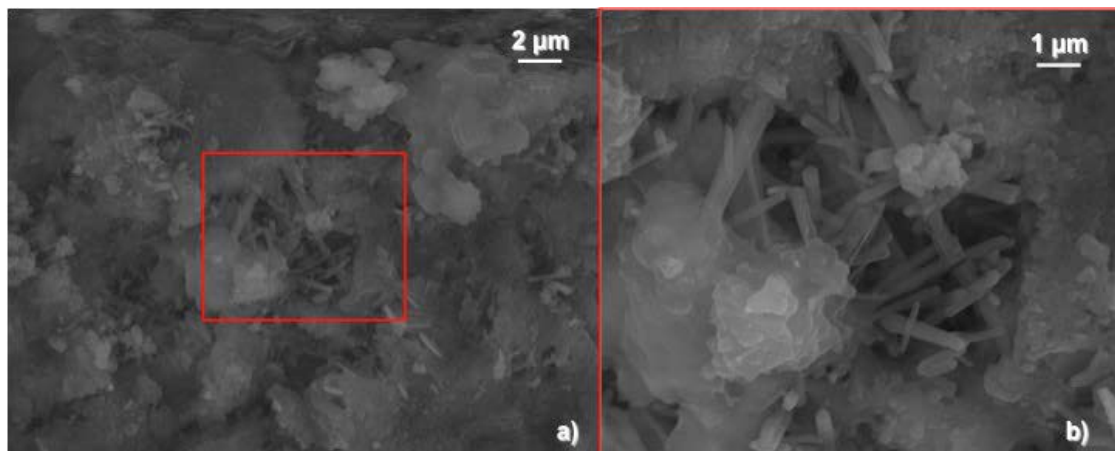


Fig. A1-2: Micrografías SEM de AFt para la muestras P-REF-I a 7 días a) gel C-S-H y poros con bastones de AFt y b) Bastones de AFt en el interior de poros, imagen ampliada de la micrografía a)

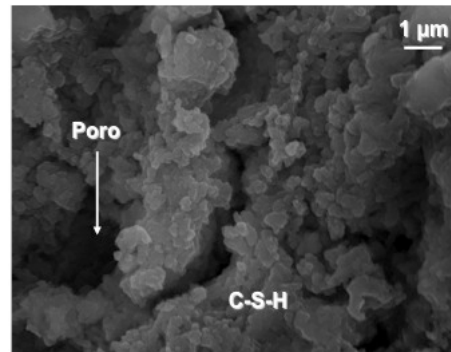


Fig. A1-3: Micrografía SEM de la compacidad gel C-S-H para la muestra P-REF-I a 7 días de edad de curado

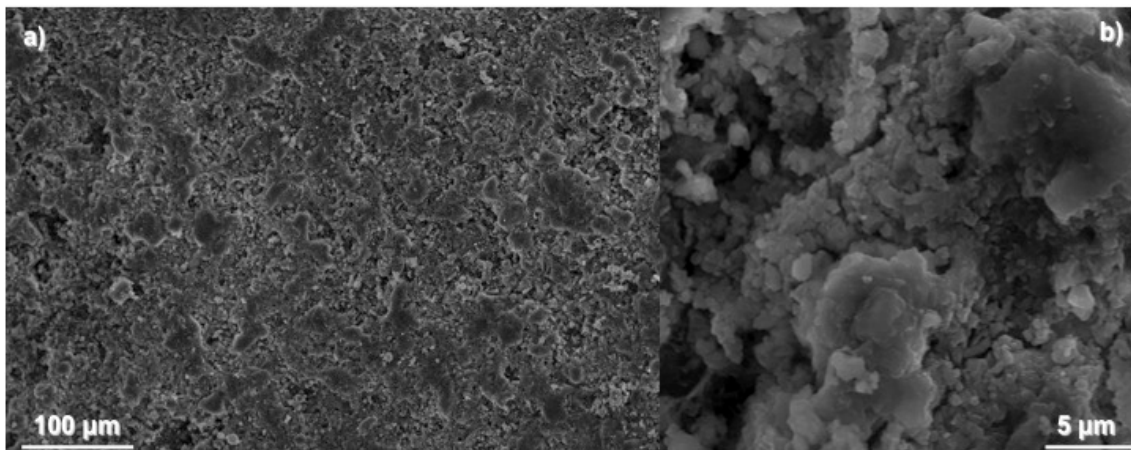


Fig. A1-4: Micrografías SEM de la compacidad gel C-S-H para la muestra P-REF-I a 7 días de edad de curado a) visionado general y b) gel C-S-H poco compacto

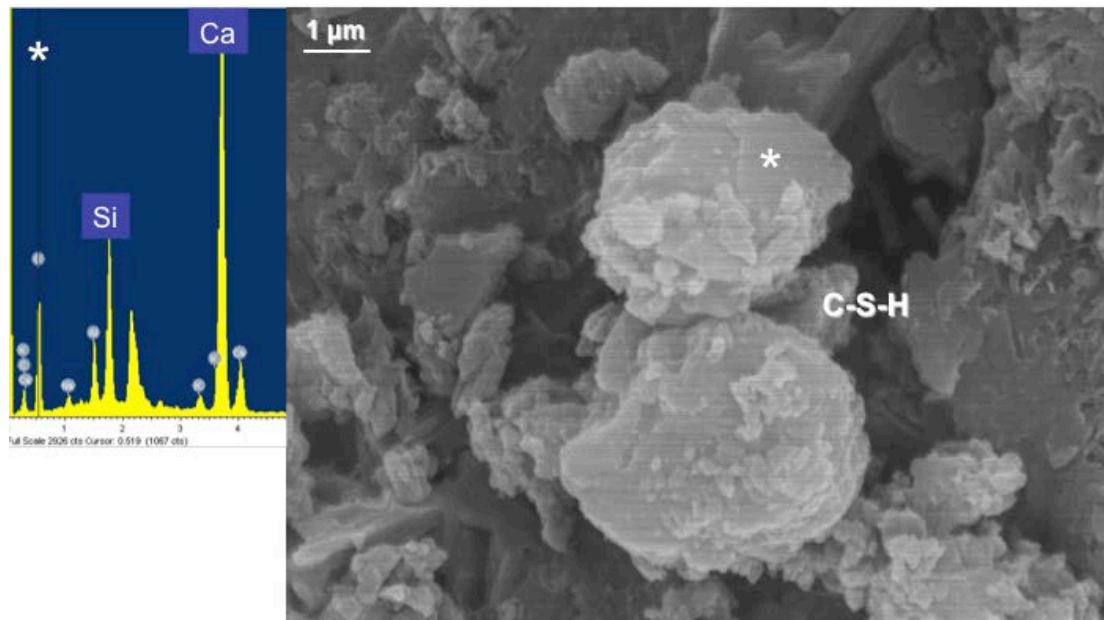


Fig. A1-5: Micrografía SEM de la compacidad gel C-S-H para la muestra P-REF-I a 28 días de edad de curado y EDS de la composición catiónica del gel

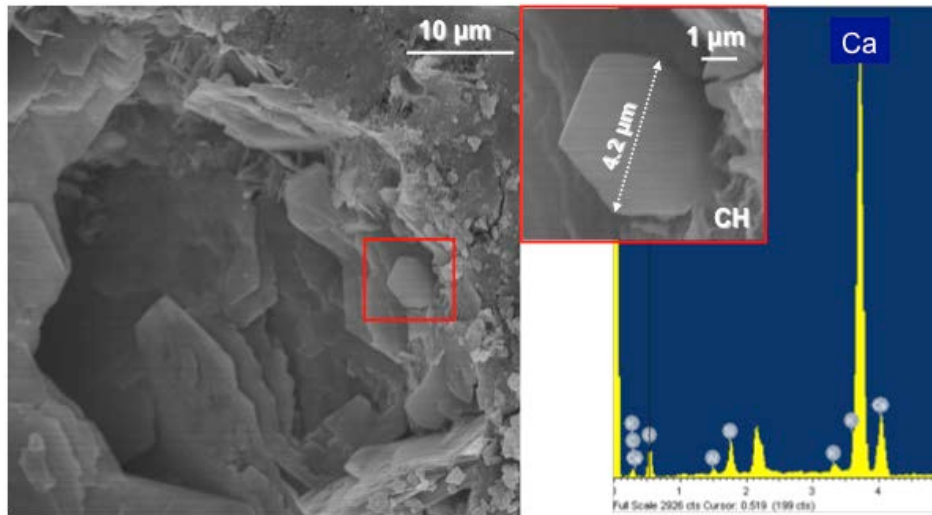


Fig. A1-6: Micrografías SEM de cristales hexagonales de CH para la muestra P-REF-I a 28 días de edad de curado y EDS de la composición catiónica de CH

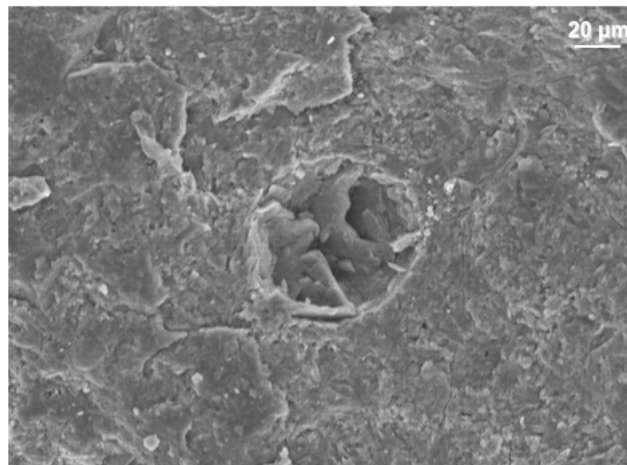


Fig. A1-7: Micrografía SEM de un macro poro para la muestra P-REF-I a 28 días de edad de curado

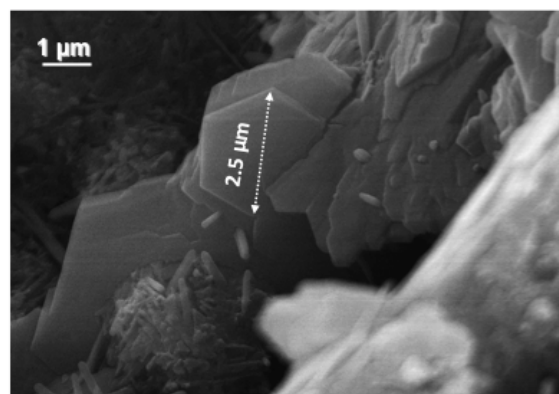


Fig. A1-8: Micrografía SEM de cristales hexagonales de CH para la muestra P-4FMA-I a 7 días de edad de curado

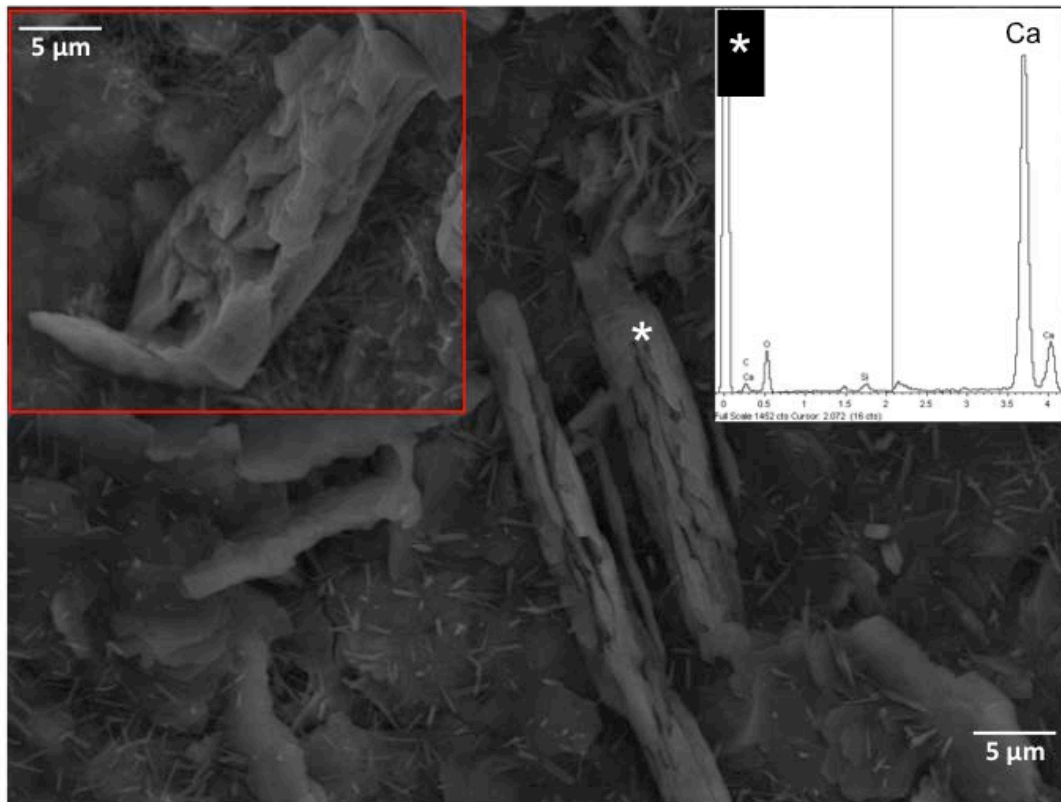


Fig. A1-9: Micrografías SEM de placas de CH para la muestra P-4FMA-I a 7 días de edad de curado y EDS de la composición catiónica de las mismas

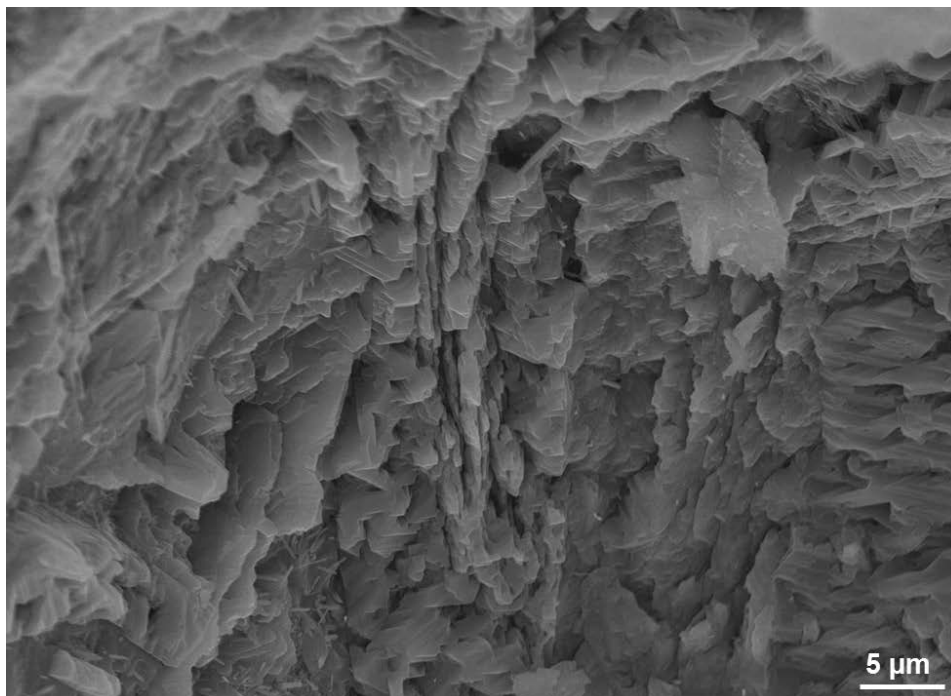


Fig. A1-10: Micrografía SEM del interior de los poros P-4FMA-I a 28 días de edad de curado donde se observan placas de CH

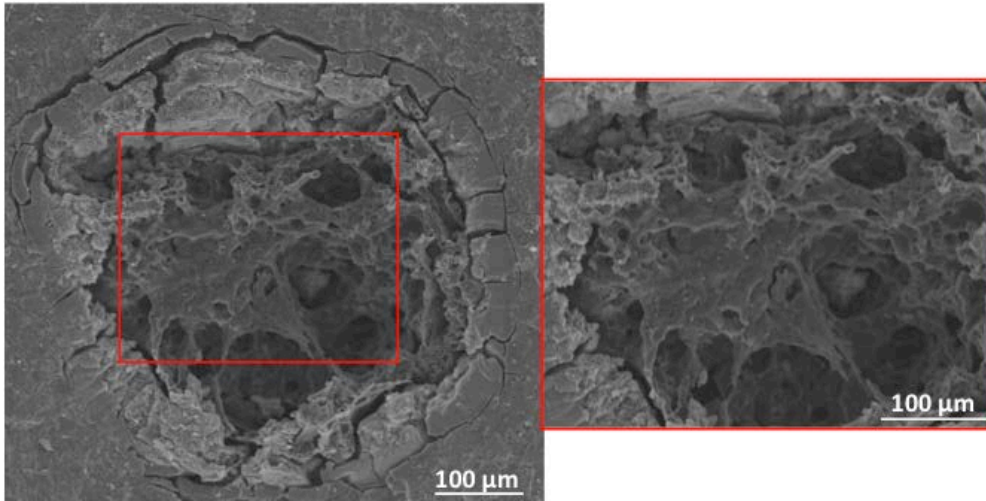


Fig. A1-11: Micrografías SEM de la muestra P-4FMA-I a 28 días de edad de curado donde se observa microsilíce incorporándose a la matriz de la pasta

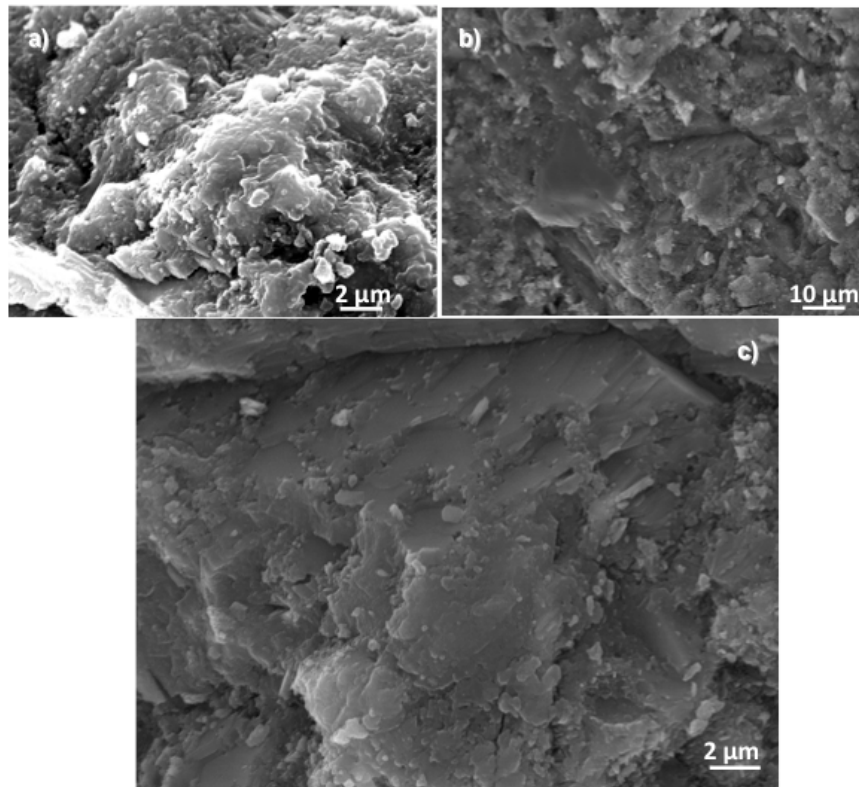


Fig. A1-12: Micrografías SEM de la muestra P-4NMA-I a 7 días de edad de curado a), b) y c) gel C-S-H

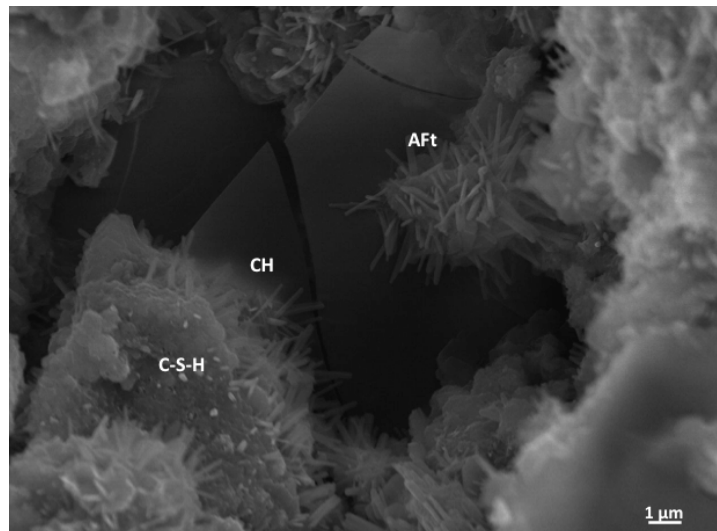


Fig. A1-13: Micrografía SEM del interior de un poro de la muestra P-4NMA-I a 7 días de edad de curado donde se observa el gel C-S-H, AFt y CH

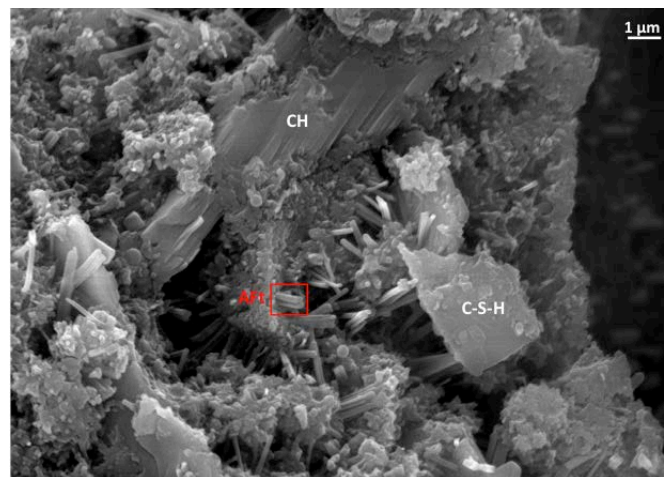


Fig. A1-14: Micrografía SEM de la muestra P-4NMA-I a 7 días de edad de curado donde se observa el gel C-S-H, bastones de AFt y láminas de CH

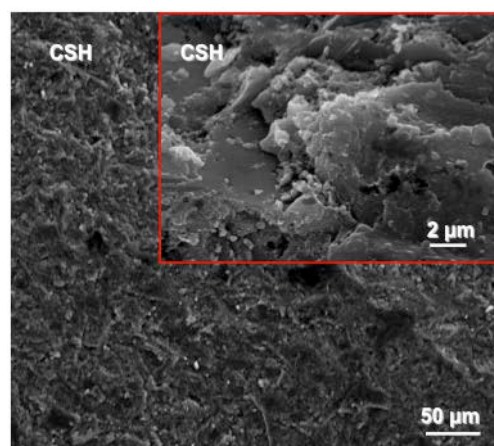


Fig. A1-15: Micrografías SEM del gel C-S-H de la muestra P-REF-U a 28 días de edad de curado

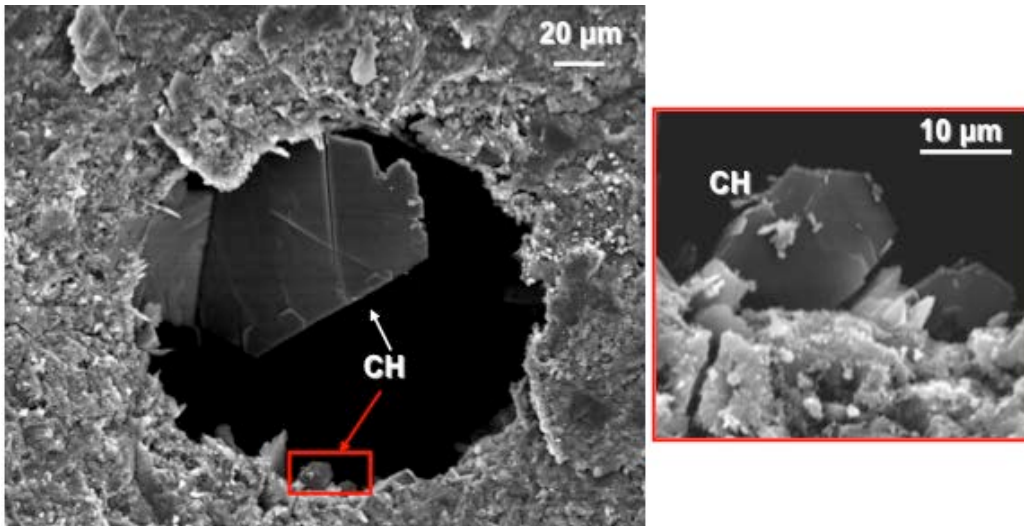


Fig. A1-16: Micrografías SEM de los cristales de CH de la muestra P-REF-U a 28 días de edad de curado

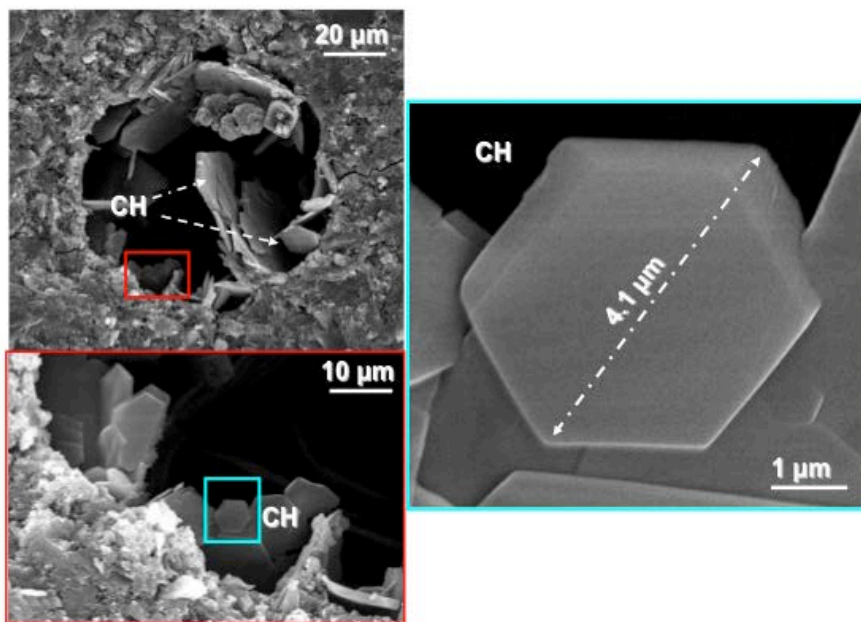


Fig. A1-17: Micrografías SEM de los cristales de CH de la muestra P-REF-U a 28 días de edad de curado

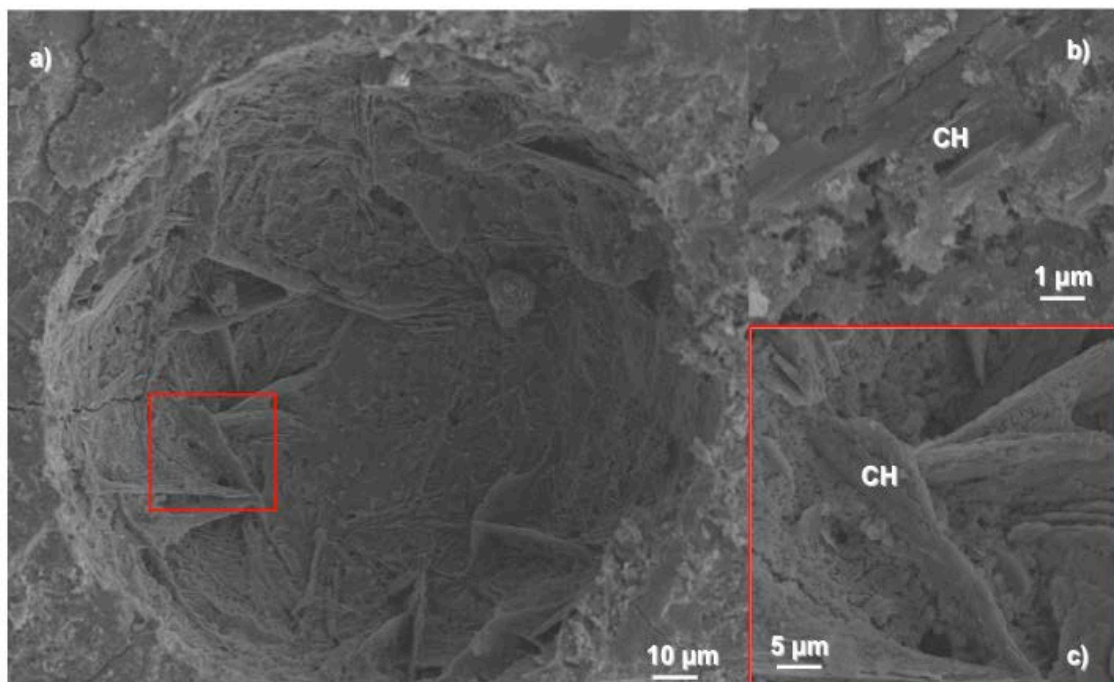


Fig. A1-18: Micrografías SEM de la muestra P-4FMA-U a 7 días de edad de curado a) Interior de un poro b) CH en láminas c) CH en placas

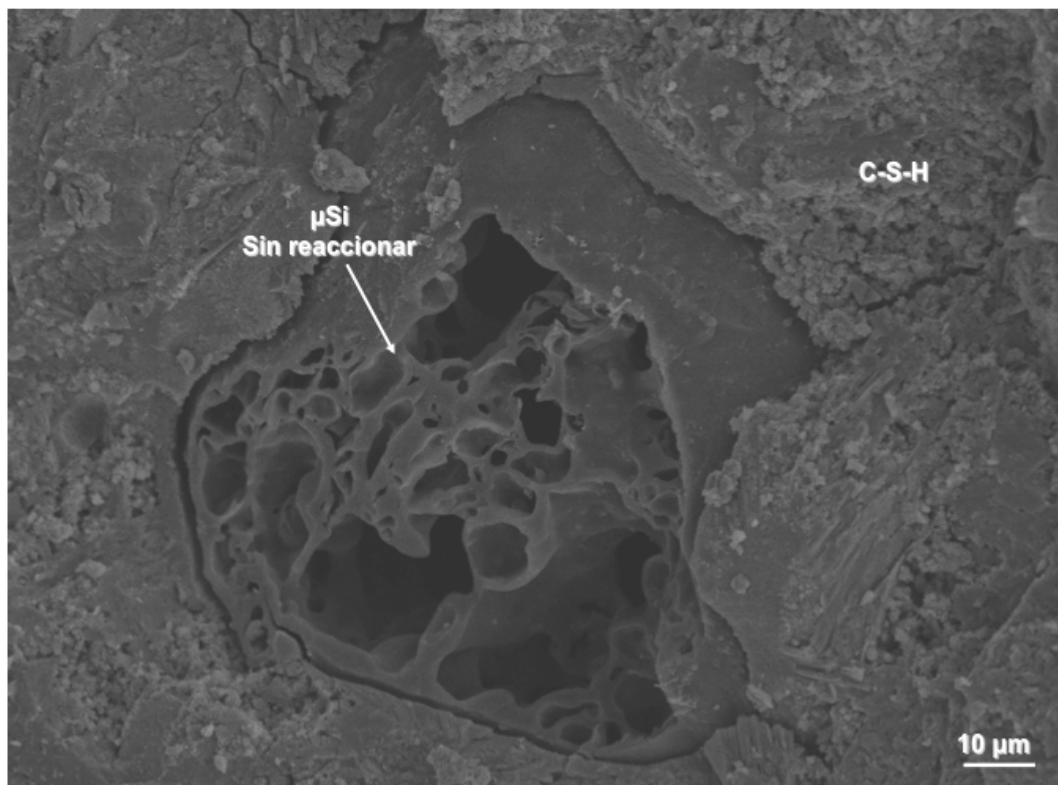


Fig. A1-19: Micrografía SEM de la muestra P-4FMA-U a 7 días de edad de curado donde se observan partículas de microsílíce que no han reaccionado por completo

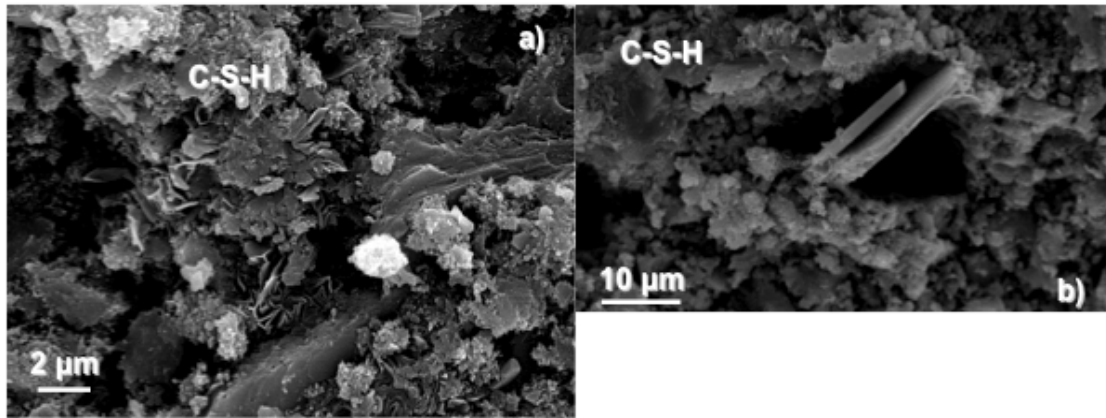


Fig. A1-20: Micrografías SEM de la muestra P-4FMA-U a 28 días de edad de curado, a) Gel C-S-H y b) gel C-S-H y poro donde se observan cristales de CH

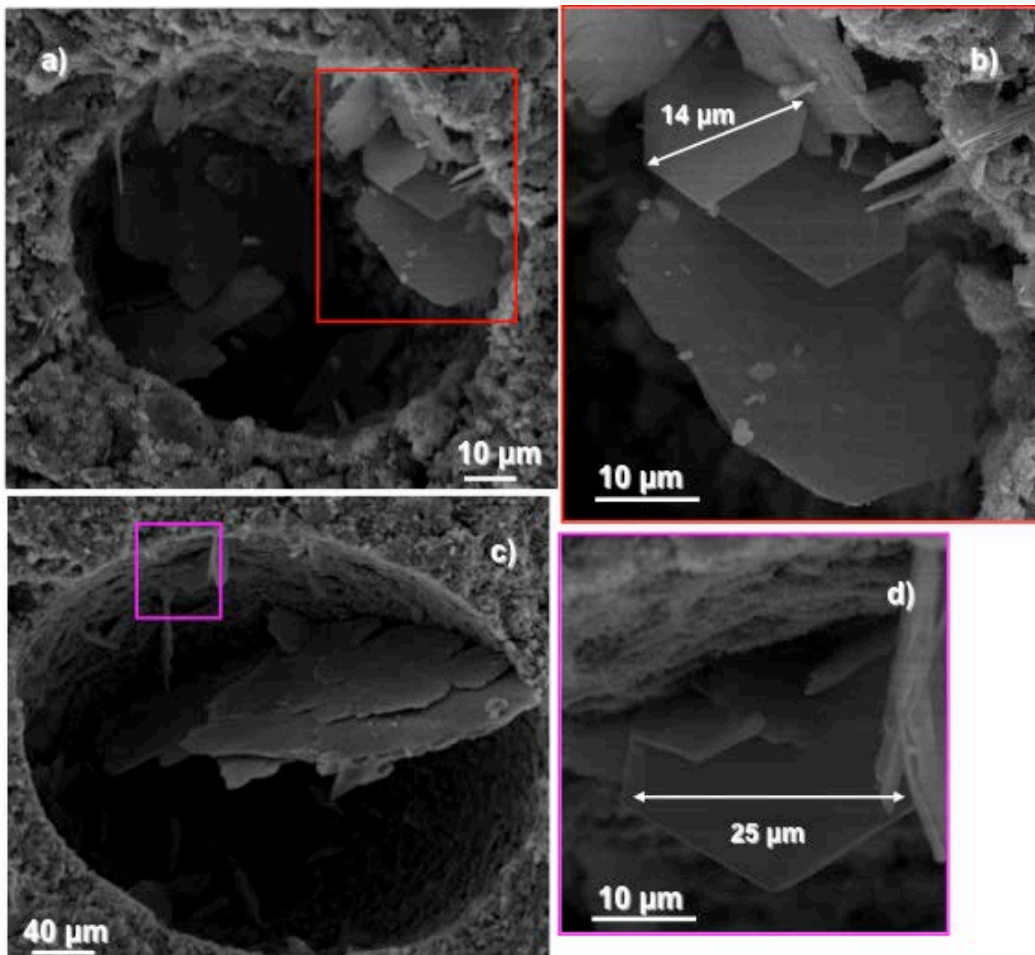


Fig. A1-21: Micrografías SEM de la muestra P-4FMA-U a 28 días de edad de curado a), b), c) y d) Cristales de CH en el interior de los poros

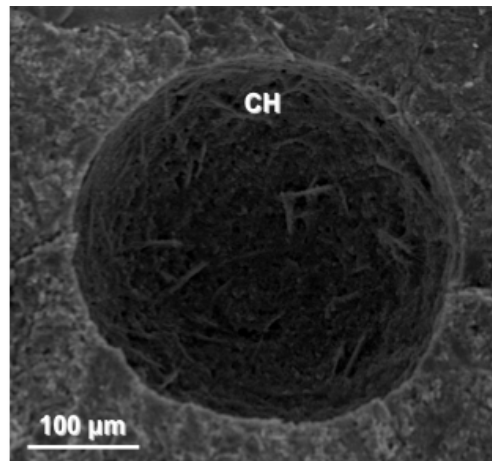


Fig. A1-22: Micrografía SEM de la muestra P-10FMA-U a 7 días de edad de curado mostrando CH en el interior de un poro

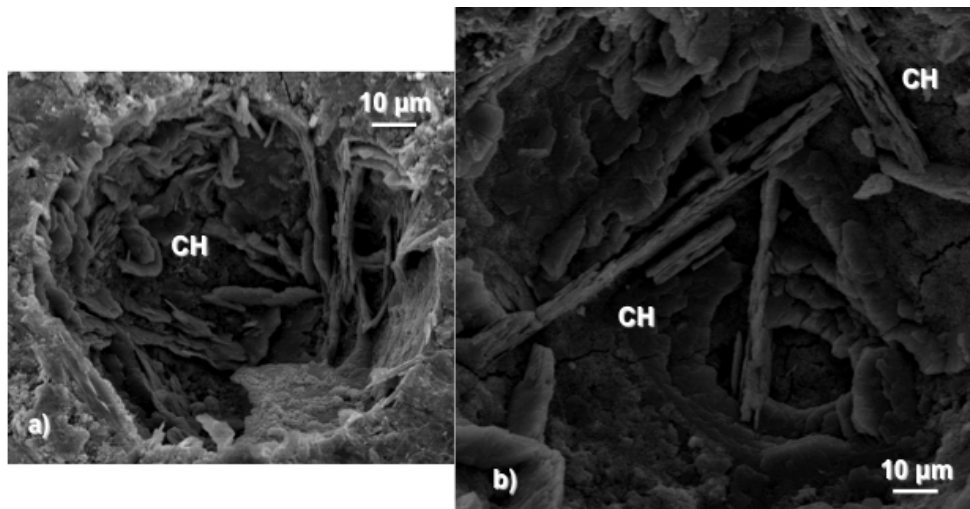


Fig. A1-23: Micrografías SEM de la muestra P-10FMA-U a 28 días de edad de curado a) y b) CH en el interior de los poros

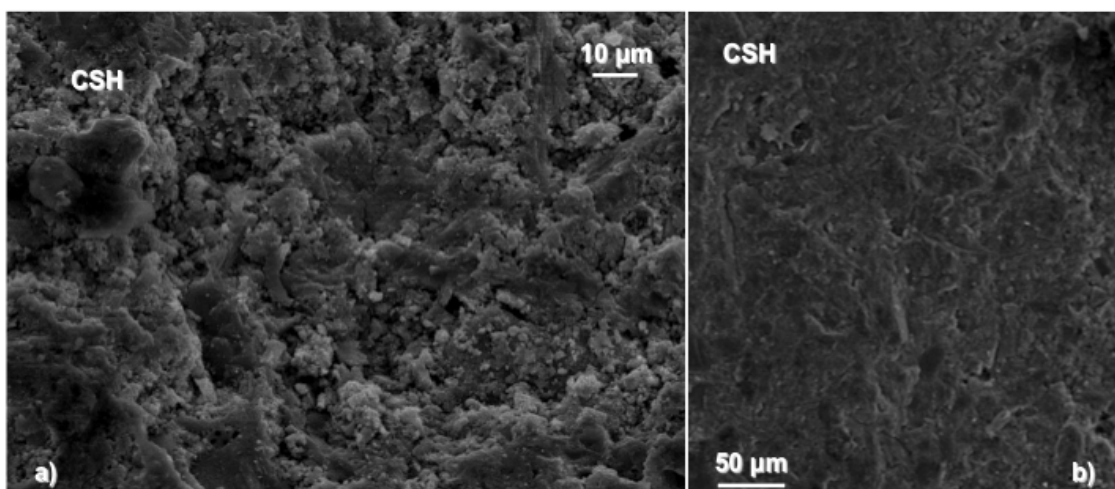


Fig. A1-24: Micrografías SEM de la muestra P-10FMA-U a 28 días de edad de curado a) y b) gel C-S-H

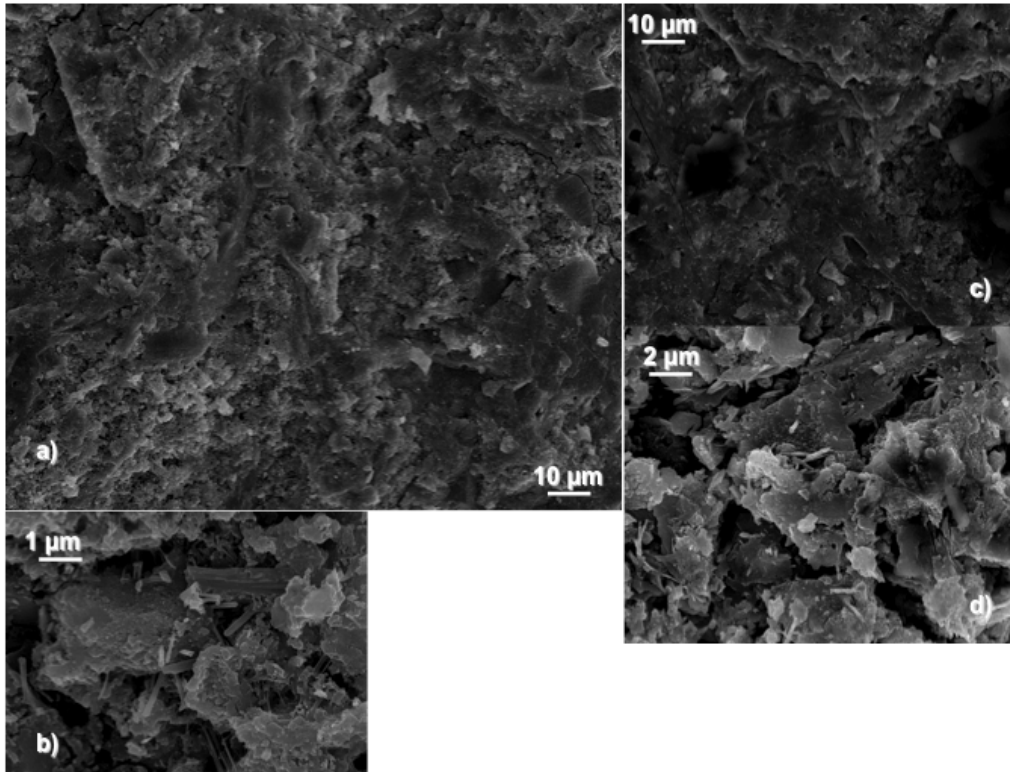


Fig. A1-25: Micrografías SEM de la muestra P-4NMA-U a 7 días de edad de curado a), b), c) y d) gel C-S-H

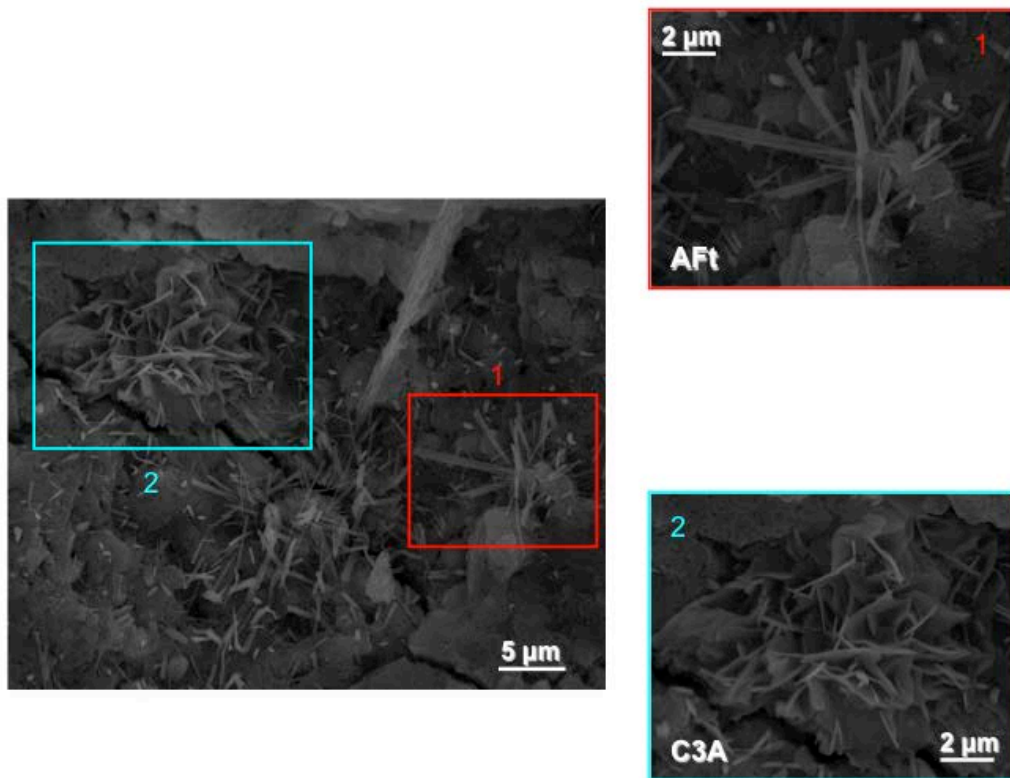


Fig. A1-26: Micrografías SEM de la muestra P-4NMA-U a 7 días de edad de curado 1) bastones de Aft y 2) aluminato tricálcico

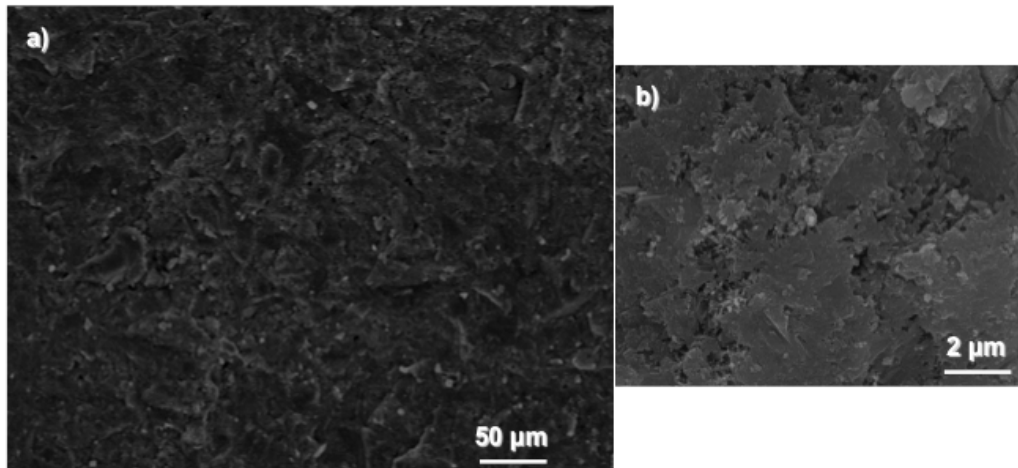


Fig. A1-27: Micrografías SEM de la muestra P-4NMA-U a 28 días de edad de curado a) y b) gel C-S-H

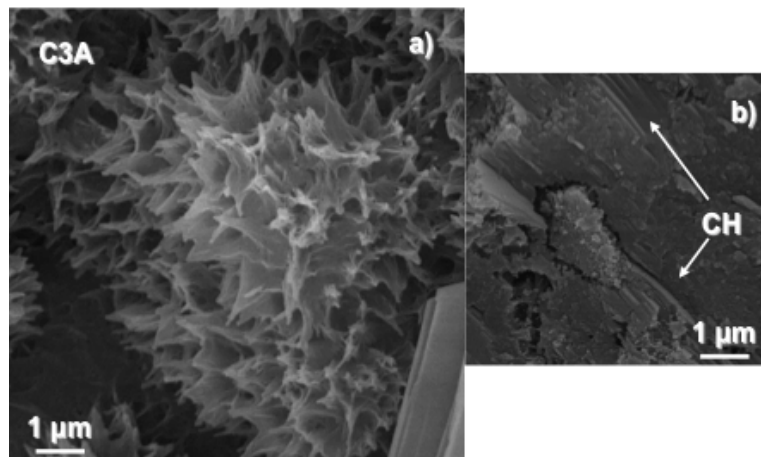


Fig. A1-28: Micrografías SEM de la muestra P-4NMA-U a 28 días de edad de curado a) aluminato tricálcico y b) CH en forma de láminas

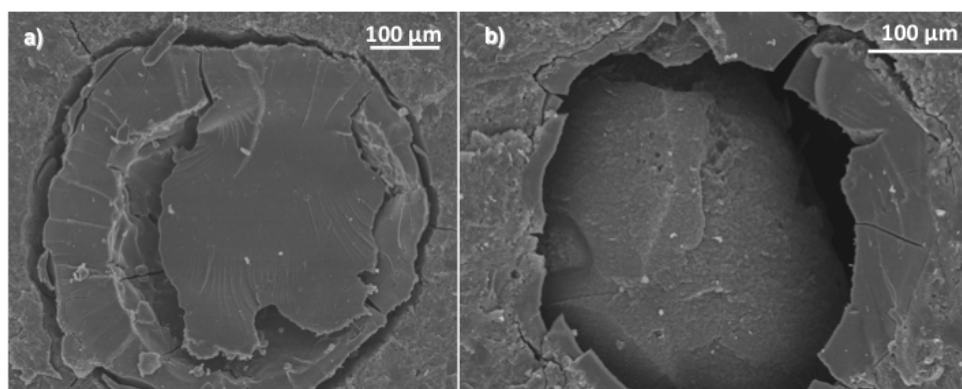


Fig. A1-29: Micrografías SEM de la muestra P-4FMA-I a 28 días de edad de curado a) microsílce incorporándose a la matriz y b) esfera de microsílce sin reaccionar

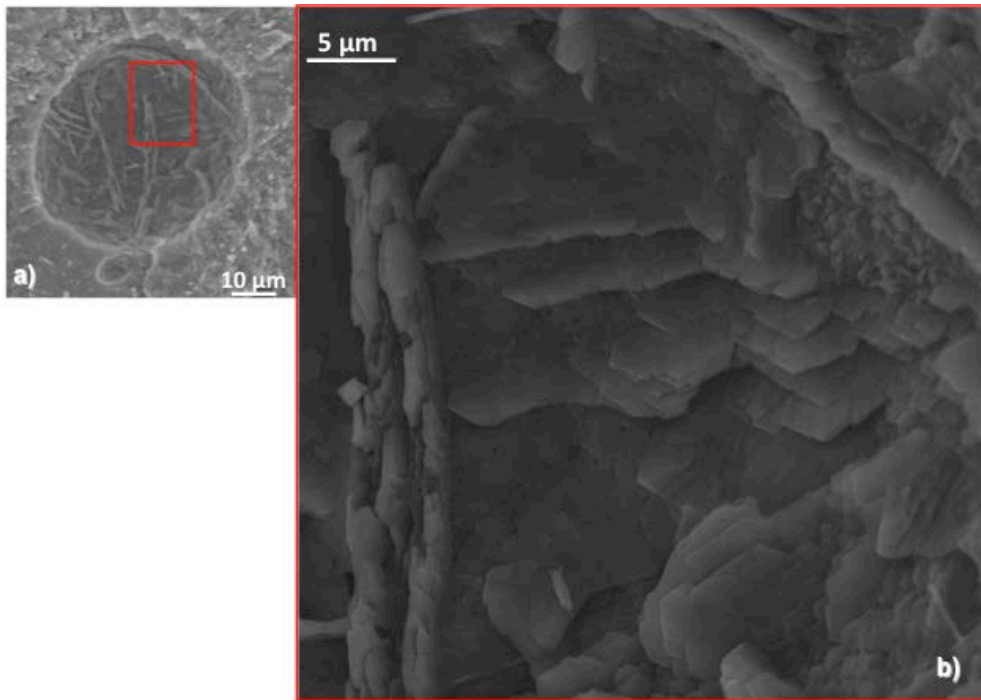


Fig. A1-30: Micrografías SEM de la muestra P-4F-U a 7 días de edad de curado a) interior de un poro y b) CH en forma de placas y cristales hexagonales

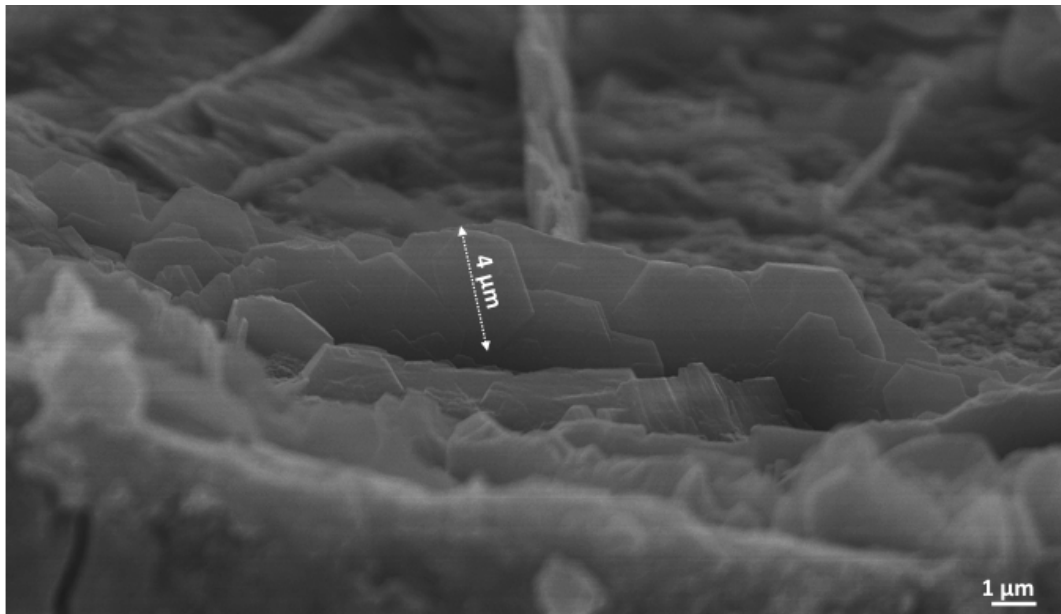


Fig. A1-31: Micrografía SEM de cristales hexagonales de la muestra P-4F-U a 7 días de edad de curado

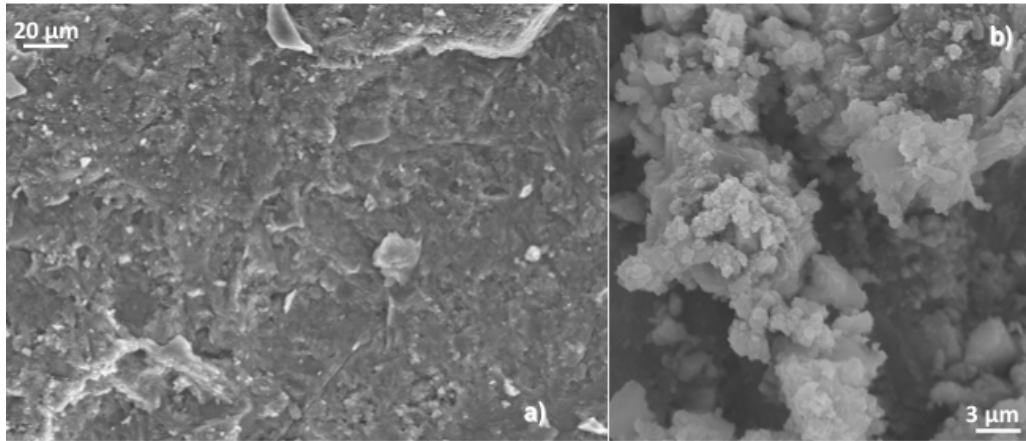


Fig. A1-32: Micrografías SEM de la muestra P-4F-U a 7 días de edad de curado a) y b) gel C-S-H

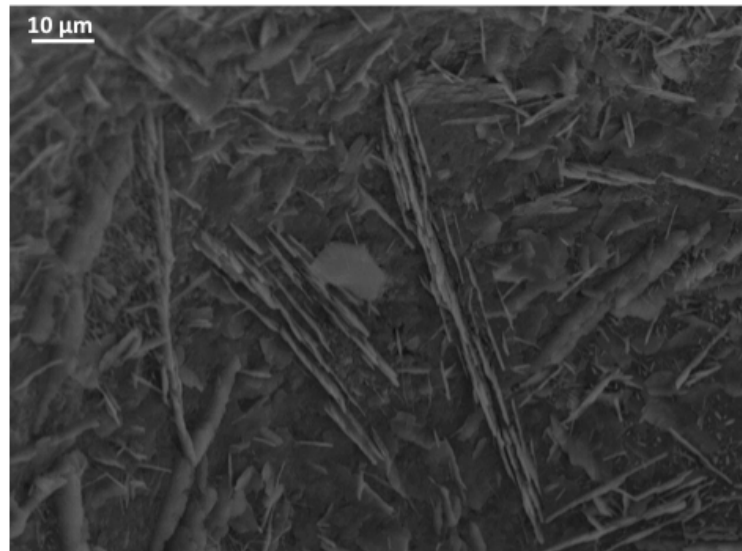


Fig. A1-33: Micrografía SEM de CH en placas de la muestra P-4F-U a 28 días de edad de curado

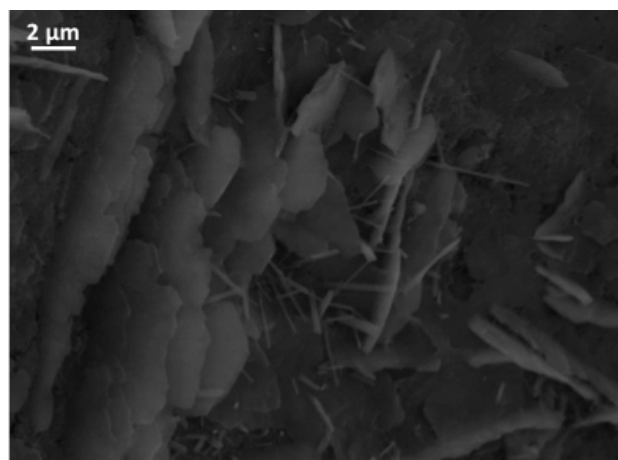


Fig. A1-34: Micrografía SEM de CH con morfología de cristales hexagonales de la muestra P-4F-U a 28 días de edad de curado

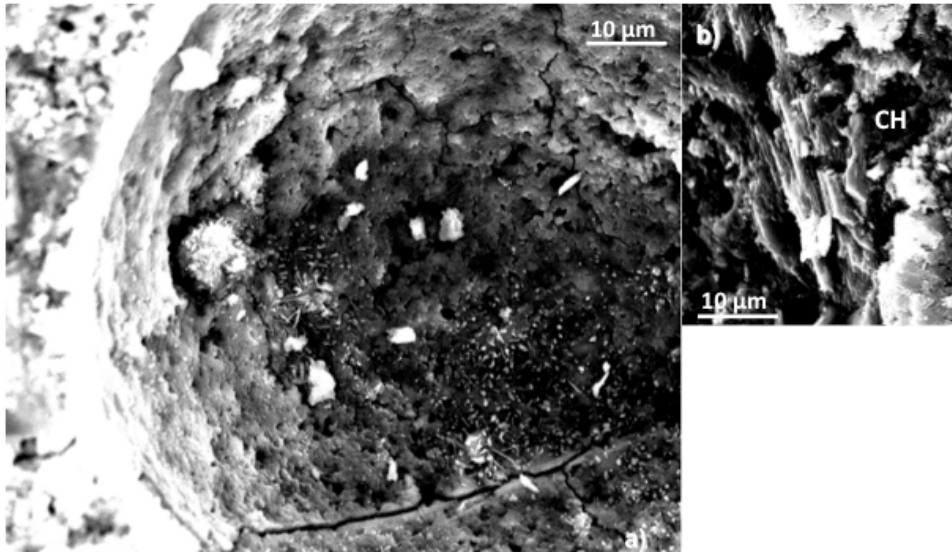


Fig. A1-35: Micrografías SEM del gel C-S-H de la muestra P-10F-U a 7 días de edad de curado a) interior de un poro y b) portlandita en placas

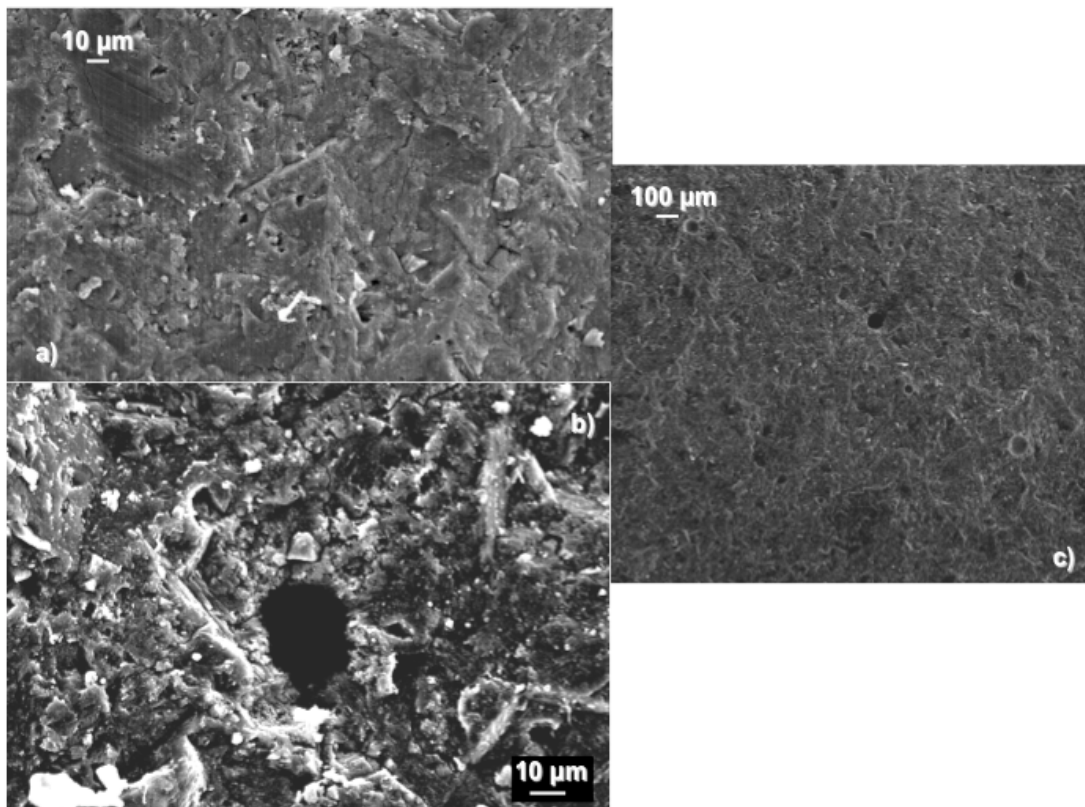


Fig. A1-36: Micrografías SEM de la muestra P-10F-U a 28 días de edad de curado a), b) y c) gel C-S-H

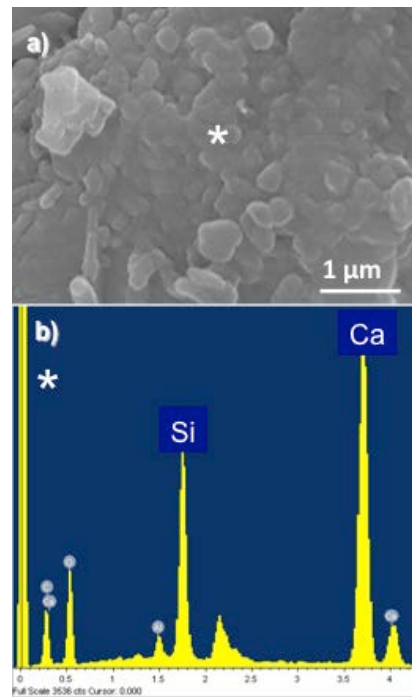


Fig. A1-37: Micrografía SEM y EDS de la muestra P-8F2N-U a 7 días de edad de curado, a) gel C-S-H y b) EDS de la composición catiónica del gel

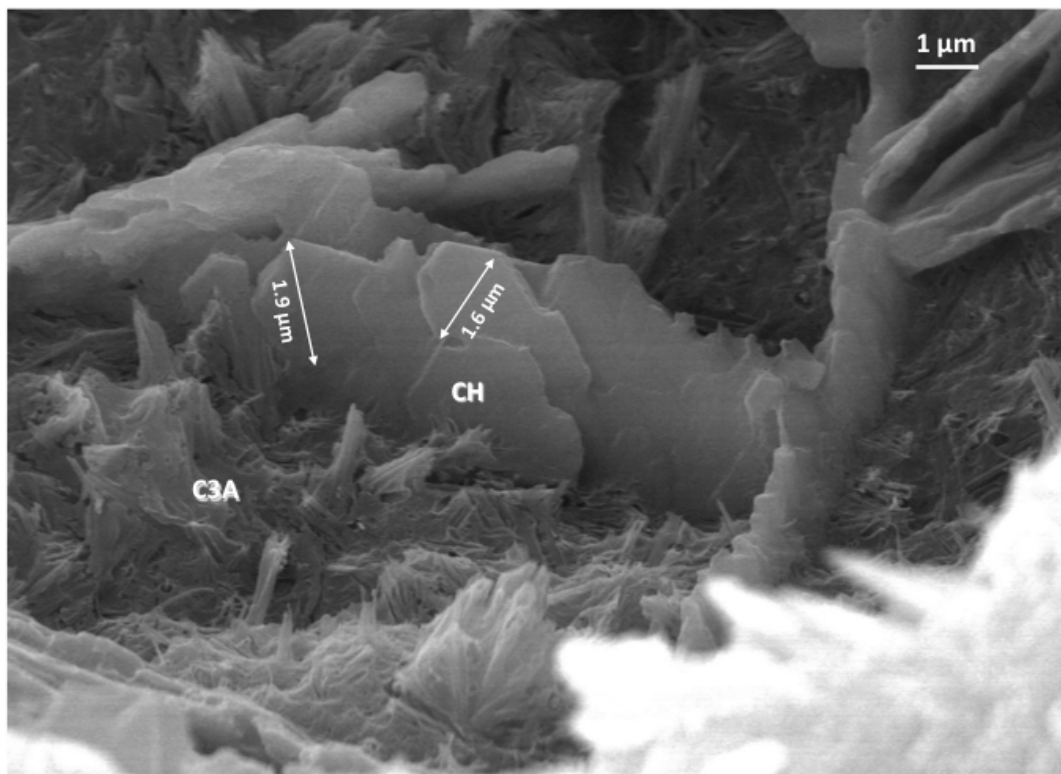


Fig. A1-38: Micrografía SEM de cristales de CH de la muestra P-8F2N-U a 28 días de edad de curado



Fig. A1-39: Micrografía SEM del gel C-S-H de la muestra P-8F2N-U a 28 días de edad de curado

