

HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico

J. Puentes, G. Barluenga, I. Palomar

Departamento de Arquitectura, Universidad de Alcalá, España.

RESUMEN

El tipo y tamaño de los componentes utilizados en la producción de hormigones autocompactantes (HAC) pueden influir de manera importante en las propiedades finales del material, pero a la vez puede generar cambios en la evolución del material en las edades tempranas. Los estudios de nanotecnología aplicada a materiales en base cemento indican que la incorporación de componentes de este tamaño pueden modificar desde el primer momento el proceso de hidratación de las partículas de cemento, ya que una parte de los productos de hidratación se constituyen a esta escala.

Para valorar los efectos del uso de adiciones activas y fibras a diferentes escalas, se ha estudiado la incorporación de nanosílice (NS) y microsílice (MS), así como dos tipos de fibras de diferente tamaño: nanofibras de carbono (NFC) y microfibras de polipropileno (FPP).

El estudio experimental se ha realizado en dos etapas. En primer lugar, se ha monitorizado la evolución de pastas y HAC midiendo la velocidad de propagación de ultrasonidos, la temperatura, la pérdida de peso y la retracción y el riesgo de fisuración en muestras con alta desecación superficial. Los resultados permiten evaluar la influencia del tamaño de la adición y de las fibras en la evolución del material durante las primeras 24 horas.

En estado endurecido, se ha caracterizado el hormigón y se han realizado ensayos complementarios, ya que se ha observado que las adiciones y fibras utilizadas modifican las prestaciones en estado endurecido, pudiendo reconocer que el uso de un material a diferente escala puede mejorar algunas propiedades, aunque se han identificado algunos efectos indeseados en las edades tempranas que pudieran condicionar la durabilidad del material.

PALABRAS CLAVE: Hormigón autocompactante, microsílice, nanosílice, nanofibras de carbono, microfibras de polipropileno.

1.- INTRODUCCIÓN

La incorporación de adiciones minerales y fibras de diferentes tipos en el hormigón, es una práctica cada vez más común en el diseño de mezclas, con el interés de obtener una variación de las características del material, ya sea en edades tempranas como en estado endurecido [1,2]. En los hormigones autocompactantes (HAC) además se da un paso

HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico

adelante en la mejora de las propiedades, aplicando otro tipo de adiciones a las ya utilizadas. Hemos propuesto un estudio comparativo que tiene dos partes identificadas. La primera estudia la variación en las propiedades tanto en edades temprana como en las edades posteriores de los HAC con la incorporación de microsílíce (MS) y nanosílíce (NS). La segunda, parte de la experiencia de uso, de diferentes tipos de fibras, constituyendo un sistema híbrido en el hormigón con la incorporación de nanofibras de carbono (NFC) y fibras de polipropileno (FPP) en HAC. El objetivo del estudio es determinar si la variación de escala de las adiciones y fibras, puede mejorar las propiedades tanto en edades tempranas como en la etapa posterior de los HAC.

Gracias a los avances en los procesos de producción y la aplicación en otros campos de la ciencia ha permitido explorar la nanotecnología en los HAC [3]. El objetivo de actuar a esta escala, es partir desde la mínima unidad del proceso, para generar un material con un alto valor añadido. Algunos estudios han determinado que el tamaño de los componentes de la mezcla pueden variar los procesos de hidratación del cemento en los HAC. Está definido que el tamaño de la superficie específica de las adiciones minerales (AM), varía las propiedades del material en estado fresco y endurecido [4,5]. No obstante, a escala nanométrica no tenemos la certeza de un comportamiento similar, aunque se ha estudiado la diferencia en pastas, y se ha determinado un incremento de resistencia basado en una mejora en la actividad puzolánica de la NS, reaccionando de manera diferente con los cristales CH, mejorando la estructura de la interfase con más eficacia que el MS, al mismo tiempo que se identificó una aceleración del proceso de hidratación [6], pero sin tener claro que no afectan los procesos principales o que puedan generar efectos secundarios.

Los antecedentes del uso de fibras de carbono muestran la compatibilidad del material con el hormigón [7], mejorando la resistencia a flexión, reduciendo la retracción por secado y gracias a su capacidad piezoeléctrica y conductividad eléctrica puede el material en conjunto llegar a convertirse en un sensor, a través del cual nos permitiría medir su estado de carga y daño por sobreesfuerzo [8]. Algunos estudios incluyen el uso de NFC donde se obtienen una mejora de propiedades condicionada a la dispersión en la mezcla [9], pero aún son escasos los resultados y no se identifica claramente cómo afectan en las primeras etapas y los efectos secundarios que pueden tener.

2.- PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1.- Materiales

El estudio comprende seis dosificaciones de HAC donde un porcentaje de cemento es reemplazado por filler calizo (CA), junto con dos tipos de aditivos superplastificante/reductor de agua (SP/RA) y los dos tipos de fibras. Reflejados en la tabla 1, también se incluyen dentro del estudio, ensayos a dosificaciones de las mismas dosificaciones en pastas (sin árido).

El tipo de cemento utilizado fue un CEM I 42,5 R, suministrado por Cemento Portland Valderrivas. En todas las mezclas la relación agua /finos (a/f) se mantuvo constante a 0,36. El 50% de los finos está constituido por filler calizo (P1-DA Betocarb®, producido por Omya Clariana SL). Un superplastificante y reductor de agua de alta actividad (SP/RA), (Glenium® ACE 425 producido por BASF, base-polycarboxylato)

fue adicionado (dosificación CA), a esta dosificación se le incluyo MS y NS (CAm y CAn). Otro aditivo SP/RA con nanosilíce estabilizada (NS). (NS Ulmix ® desarrollado por Industrias Ulmen Europa), en una cantidad del 1% del peso de cemento (CAnSP). Estas tres mezclas tenían propiedades de HAC.

Tabla 1. HAC consideradas en el estudio

	CA	CA <i>m</i>	CA <i>n</i>	CAnS <i>P</i>	CAnSP+ <i>NFC</i>	CAnSP+N <i>FC/FPP</i>
Cemento I 42,5 R	350	350	350	350	350	350
Filler calizo	350	315	332	350	350	350
Agua (*)	204	204	142	206	206	215
SP/RA.	5,25	5,25	5,25	-	-	-
MS		35				
NS			79,5			
SP/RA/NS	-			3,5	3,5	3,5
NFC	-			-	58,3	58,3
FPP	-			-	-	0,9
A. grueso(4-20 mm)	790	790	790	790	790	790
Arena (0-4 mm)	691	691	691	691	691	683
A/c (**)	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
A/finos (cem.+adic.) (**)	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
djf(***) mm	815			825	765	725
CbE(***) %	28%			62%	94%	85%

(*) Agua adicionada.

(**) La cantidad de agua incluida en la arena y los componentes menores (SP/RA & NFC) fueron tenidos en cuenta.

(***)UNE 83362 :2007- Caracterización de Fluidez en presencia de barras. Ensayo de escurrimiento con anillo japonés.

A la mezcla CAnSP se le incorporaron Nanofibras de carbono (NFC) en suspensión acuosa (GANF® suministrada por Grupo Antolin) al 0.5% de peso de cemento obteniendo la dosificación CAnSP+NFC. Posteriormente se realizo otra mezcla adicionando a la anterior las fibras de polipropileno (FPP) (900g/ m³ de 19 mm de longitud producida por Grace). El resultado es la dosificación con dos tipos de fibras (CAnSP+NFC/FPP).

2.2.- Método experimental

Se han realizado los ensayos de caracterización en edades tempranas como en estado endurecido. El estudio a edades tempranas comprende desde el vertido hasta las primeras 24 horas, donde se monitorizaron la evolución física y mecánica de las muestras [10, 11, 12]. Para la mezcla, los componentes secos (cemento, filler y áridos) fueron colocados en la hormigonera de eje vertical, una vez combinados, se añadió en agua, finalmente los aditivos y las fibras fueron incorporadas en ese orden. El promedio de tiempo de mezcla fue entre 5 y 6 minutos.

El sistema de medición simultáneo [13, 14] está compuesto por: velocidad de impulsos ultrasónicos, bandeja de retracción, temperatura, humedad relativa en superficie, temperatura hidratación, pérdida de peso, bandeja de fisuración, losa Kraai modificada

HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico

[15]. Estos ensayos se realizaron en condiciones ambientales agresivas (corriente de aire de 3 m/s) con el objetivo de maximizar las tendencias de comportamiento de la evolución del material, y tener una lectura más clara de los fenómenos que ocurren y determinar unas diferencias de comportamiento. En estado endurecido se realizaron los ensayos de caracterización del material a 28 días: compresión y flexotracción (en pastas), velocidad de transmisión de impulsos ultrasónicos (US), densidad aparente, porosimetría, permeabilidad y rugosidad.

3.- RESULTADOS Y ANALISIS

Dado que objetivo de la adición de fibras de diferentes tamaños es la mejora en estado endurecido, presentamos los resultados de estado endurecido primero

3.1.- Comportamiento en estado endurecido y caracterización mecánica

En los ensayos a flexotracción de pastas se ha obtenido una mejora en los resultados de la dosificación que contiene las nanofibras de carbono, respecto a las demás dosificaciones Figura 1. La mejora puede estar alrededor de un 30%.

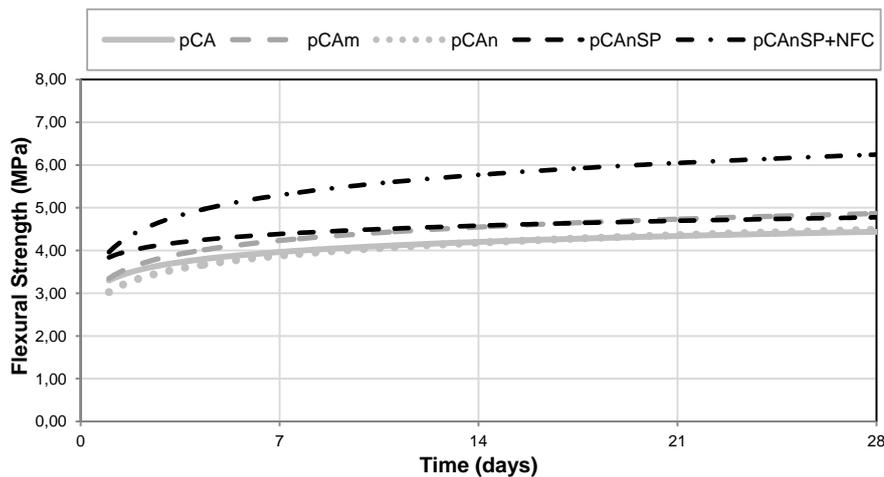


Figura 1. Resistencia a flexotracción en pastas

Se determinó la resistencia a compresión a 1,7 y 28 días del hormigón en probetas cúbicas de 10 cm, curadas por inmersión. En las dosificaciones con adiciones NS y MS se aprecia una mayor influencia, de acuerdo a los resultados de la figura 2. La adición de las fibras no presenta variación en la resistencia a compresión.

En estado endurecido se midió la velocidad de impulsos ultrasónicos (UPV) en hormigones y pastas. De los datos de medida de la velocidad se han determinado los módulos de elasticidad. Los resultados de ultrasonidos están presentados en la tabla 2 y calculados de acuerdo a la Ecuación (1) [14]. E_s : Módulo ultrasónico (MPa), ρ : Densidad aparente (g/cm^3), v : velocidad de propagación (v/m).

$$E_s = \rho \cdot v^2 / 1000 \quad (1)$$

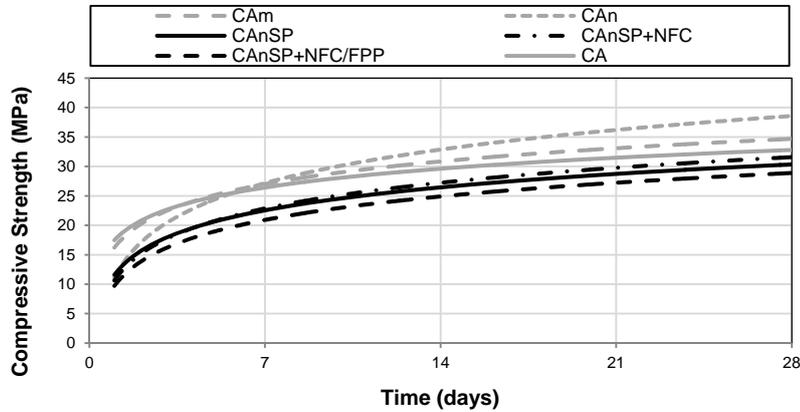


Figura 2. Resistencia a compresión

Tabla 2. Módulo elasticidad pastas

DOSIFICACIÓN	Módulo de US - 7 días	Módulo de US - 28 días
pCA	21,36	24,87
pCAm	25,75	25,83
pCAn	23,40	23,31
pCAnSP	25,68	25,22
pCAnSP+NFC	22,75	22,96
pCAnSP+NFC/FPP	21,19	21,52

También se realizaron ensayos de porosimetría de mercurio de las pastas según norma ASTM D4404-84 (2004), equipo Autopore IV 9500 presentados en la tabla 3, procedimiento adecuado para hormigones [16]. Los datos permiten determinar el índice de porosimetría y la distribución de tamaño de poro relacionándola con los procesos e hidratación y tamaño de partículas. En la tabla la adición de la microsílíce no reduce el índice de porosimetría, la reducción viene dada por el uso de nanosílíce en alrededor del 40%. El uso de la nanosílíce estabilizada (nSP) vuelve a aumentar el índice, pero el uso de NFC no varía sustancialmente el índice.

Tabla 3. Porosimetría por intrusión de mercurio pastas

DOSIFICACIÓN	Índice de porosimetría (%)	Diametro de poro promedio 4V/A (μm)	Permeabilidad (<i>mdarcy</i>)
pCA	8,92	0,5839	0,0483
pCAm	8,83	0,5894	0,0612
pCAn	5,02	0,4166	0,0185
pCAnSP	7,42	0,7882	0,1068
pCAnSP+NFC	7,73	0,5986	0,0364

Lo más relevante en el diámetro de poro promedio es el aumento por el uso de la nanosílíce estabilizada, que se reduce por la utilización de NFC. La permeabilidad real (*mdarcys*) refuerza el resultado de un material poco permeable con el uso de nanosílíce.

HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico

Se han realizado ensayos de coeficiente de permeabilidad y permeabilidad al vapor de agua según norma de referencia UNE EN 15803, los valores se recogen en la tabla 4. Se aprecia una disminución en el coeficiente de permeabilidad de la muestra que lleva NFC respecto a la que no lo lleva. Las dosificaciones con nanoadiciones y nanofibras presentan resultados de permeabilidad menores al vapor de agua.

Tabla 4. Ensayo de permeabilidad al vapor de agua en pastas

<i>DOSIFICACIÓN</i>	<i>Coefficiente de permeabilidad [g/m²24h.mmHg]</i>	<i>Permeabilidad g/m².h cm</i>
pCA	0,61	4,47
pCAm	0,58	5,94
pCAn	0,44	3,06
pCAnSP	0,58	3,76
pCAnSP+NFC	0,47	3,98

3.2.- Comportamiento en edades tempranas

3.2.1.- Fisuración en edades tempranas

Se ha comparado la fisuración en las primeras 6 horas, que comprometen las prestaciones. El HAC se ve afectado por tensiones en las primeras horas y si no tiene la suficiente resistencia a la deformación, podemos tener como resultado fisuración [15].

Tabla 5. Test losa Kraai modificado en hormigones

<i>DOSIFICACIÓN</i>	<i>Area fisurada %</i>	<i>Max. Long. de fisura %</i>
CA	100,00	100
CAm	368,73	30,91
CAn	558,03	29,09
CAnSP	0,00	0,00
CanSP+NFC	85,98	15,27
CanSP+NFC/FPP	0,00	0,00

Esto depende del momento de aparición de fenómenos que potencien la fisuración durante el proceso de hidratación. Hay que tener en cuenta que el proceso de hidratación varía en función del tipo y tamaño de la adición, de la acción de los aditivos, además de otros factores. En la tabla 5 se presentan los resultados y los valores son comparados con la dosificación CA considerada como el 100%

3.2.2.- Grado de Reacción

El grado de reacción (R_d) fue calculado a partir del comportamiento de la temperatura (T) durante las primeras 24 horas, es proporcional a la integración de la diferencia de T de cada muestra con el entorno considerando la cantidad de calor cedido en cada momento con respecto a la cantidad total al cabo de 24 horas. Nos permite identificar de cada composición los eventos de la reacción que ocurren en el tiempo. La figura 3 presenta los resultados obtenidos, determinando los grados de madurez de cada muestra.

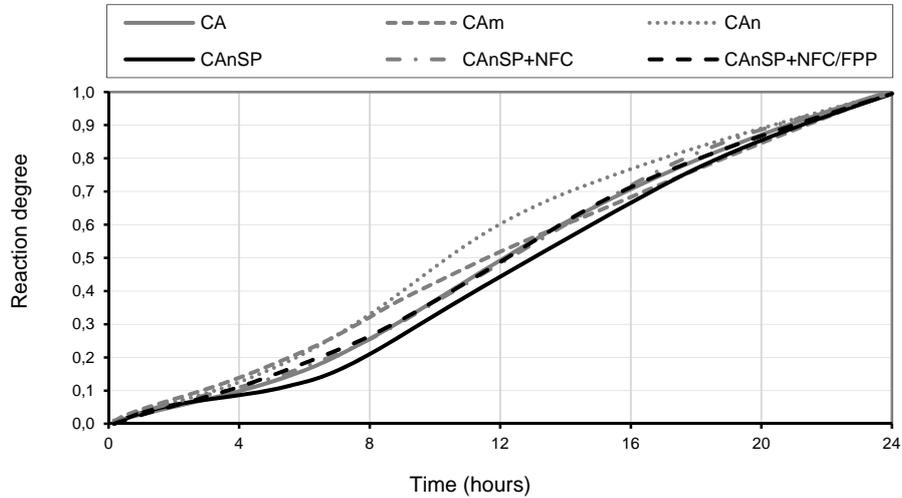


Figura 3. Grado de reacción Rd

3.2.3.- UPV, temperatura y retracción

Varios parámetros fueron monitoreados simultáneamente para tratar de entender los fenómenos relacionados con la fisuración en las primeras 24 horas, en la figura 4 se muestran los resultados de las medidas de velocidad de impulsos ultrasónicos y temperatura descrito anteriormente [14]. Se aprecian la relación directa entre el incremento de la temperatura con los cambios iniciales de UPV (posterior al periodo durmiente), al mismo tiempo se observa que la retracción libre aparece entre la 1 y 2 hora después de obtener la mínima temperatura.

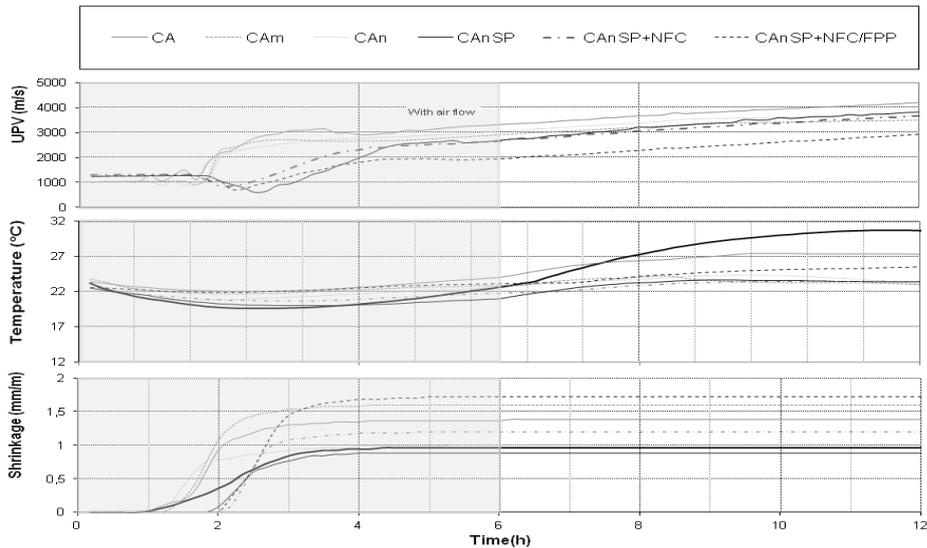


Figura 4. UPV, Temperatura y retracción

HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico

Todas las dosificaciones alcanzaron su valor máximo de retracción libre a las 3 horas y la dosificación con el valor más alto es la que contiene NFC y FPP. También se observa la diferencia de UPV entre las dosificaciones que utilizaron el aditivo SP/RA y el aditivo SP/RA con nSP en suspensión, donde el cambio entre la estructura semi-líquida y la rígida está identificado por la variación de la velocidad de UPV. En el primero se presenta alrededor de las 2 h mientras que en el segundo este punto está alrededor de las 3 horas. Estas diferencias también se aprecian en el ensayo de retracción libre.

3.2.4.- Evaporación

La pérdida de peso se determinó con el ensayo que se describe en la referencia [14]. En la figura 5 se presenta los resultados que indican una mayor pérdida de agua, con un perfil casi lineal y muy similar en las dosificaciones con nano adición y nanofibras, casi llegando a duplicar los valores de las dosificaciones con mayor tamaño de partícula. En algunos casos esta división se mantiene en el ensayo de retracción libre, con la excepción de la dosificación Can.

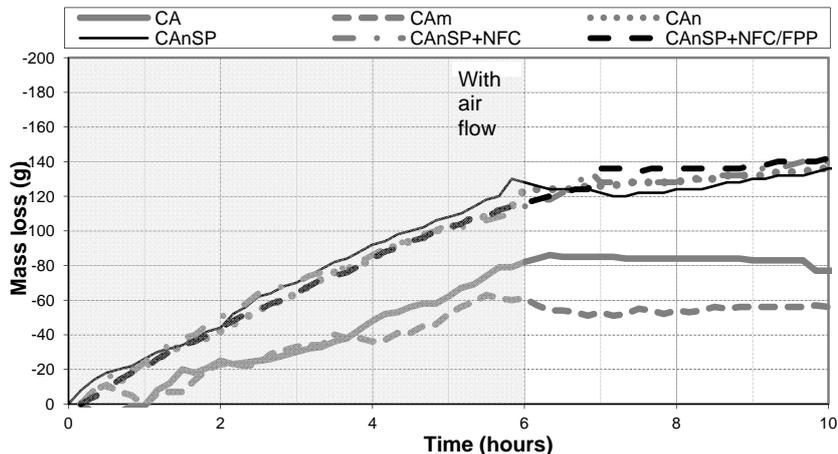


Figura 5. Pérdida de peso

3.- CONCLUSIONES

La aparición de la fisuración en los HAC responde a un modelo multivariable donde el fenómeno depende de la acción de variables coincidentes en un tiempo específico durante el proceso de rigidización, por lo que se puede presentar extremos que van desde la no afectación, hasta la fisuración máxima del material.

Se ha determinado a través del R_d que las dosificaciones con un grado de reacción por encima de 0,1 al cabo de las primeras 4 horas son las que presentan valores de mayor área de fisuración en losas Kraai. Son las mismas mezclas que presentaron el inicio de la fisuración antes que las demás en el ensayo de bandeja de fisuración. Se considera que la gran mayoría de los eventos importantes transcurren entre un R_d de 0,1 y 0,2.

Las mezclas con CAn y CAm tienen un proceso de hidratación más rápido que las demás acelerando los procesos y generando los problemas de fisuración.

En los ensayos realizados en pastas, la permeabilidad y el coeficiente de permeabilidad, los valores más altos se presentan en las dosificaciones CA, CAm, CAnSP, mientras que la reducción se obtiene en la dosificación CAn. Este mismo comportamiento se refleja en los ensayos de porosimetría. La adición de NFC en la mezcla aunque no reduce los valores de coeficiente de permeabilidad y permeabilidad al vapor de agua muy apreciable, lo que si nos permite es una reducción en el diámetro del poro promedio y una sustancial reducción de la permeabilidad por porosimetría por intrusión de mercurio, debido a una diferente generación de estructura sólida por acción de la NFC, comparada con la mezcla que no lleva las NFC.

La mayores pérdidas de peso, por acción de la evaporación durante el proceso de hidratación con corriente de aire, se presenta en las mezclas donde la composición de las mezcla tiene una granulometría menor (nanoadiciones). Se ha determinado que las fibras a escala nanométrica no impiden la aparición de las fisuras en edades tempranas, que son finalmente controladas en nuestro estudio por otras fibras a escala micrométrica (FPP).

Nos confirma que el grado de efectividad de las adiciones y fibras puede depender más de su tamaño que de la cantidad y en algunos puede generar efectos secundarios a edades tempranas, comprometiendo la durabilidad del hormigón.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a R.Tascón, G.Sánchez, A.Delgado, P.Soto, D.González e I.Pajares por su apoyo técnico. A H. Arenas por su colaboración en el laboratorio. Algunos de los componentes fueron aportados por BASF Constr. Chemicals España S.L., Omya Clariana SL., Industrias Ulmen Europa., Grace S.A., Grupo Antolín and Cementos Valderrivas. También queremos agradecer por el apoyo financiero a través del proyecto CCG-08-UAH/MAT 4038, co-financiado por la Universidad de Alcalá y la Comunidad de Madrid, PI3-2008-0499, que también financia el proyecto Geomateriales (S2009/Mat-1629), y al proyecto financiado por Castilla-La Mancha PPII11-0167-3491.

REFERENCIAS

- [1] VERA-AGULLO, J., CHOZAS V., PORTILLO D., GARCÍA CASAS M.J., GUTIÉRREZ A., MIERES J.M., GRÁVALOS J. - Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials. Nanotechnology in Construction 3, Springer Berlin Heidelberg. 2009. 383-387 p. ISBN 978-3-642-00979-2
- [2] BRANDT A.M. - FRC-based composites after over 40 years of dev. in building and civil eng., Composite Structures, Volume 86, Issues 1–3, 2008, 3-9 p, ISSN 0263-8223
- [3] GARBOCZI E. J. - Concrete Nanoscience and Nanotechnology: Definitions and Nanotechnology in Construction 3, Springer Berlin Heidelberg 2009, 81-88 p, ISBN 978-3-642-00979-2
- [4] WU Z-Q, YOUNG J.F. - The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica, Journal of Materials Science, Springer Netherlands 1984 , 3477-3486, ISSN 0022-2461

HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico

- [5] ESPING O. - Effect of limestone filler BET(H₂O)-area on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete, *Cement and Concrete Research*, Volume 38, Issue 7, 2008, 938-944 p, ISSN 0008-8846
- [6] QING Y., ZENAN Z., DEYU K., RONGSHEN C. - Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume, *Construction and Building Materials*, Volume 21, Issue 3, 2007, 539-545 p, ISSN 0950-0618
- [7] CHEN P.W., CHUNG D.D.L. - Low-drying-shrinkage concrete containing carbon fibers, *Composites Part B: Engineering*, Volume 27, Issues 3–4, 1996, 269-274 p, ISSN 1359-8368
- [8] CHUNG D.D.L. - Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material, *Composites Part B: Engineering*, Volume 31, Issues 6–7, 2000, 511-526 p, ISSN 1359-8368
- [9] GAO D., STURM M.S., MO I.L. - Development of carbon nanofiber SCC, 2nd Int. Symposium on Design, Performance and Use of Self Consolidating Concrete RILEM Publications sarl, 126-134, 2009, ISBN978-2-35158-073-8
- [10] HOLT E. - SCC: Early age shrinkage technical research centre of Finland, VTT Building and Transport. 184 p, 2002, ISBN 951–38–5870–7
- [11] KRONLÖF A., LEIVO M. SIPARI P. - Experimental study on the basic phenomena of shrinkage and cracking of fresh mortar, *Cement and Concrete Research*, Volume 25, Issue 8, 1995, Pages 1747-1754 p, ISSN 0008-8846
- [12] WEISS J.- Experimental determination of the 'Time Zero', Early Age Cracking in Cementitious Systems - Report of RILEM Tech. Committee 181-EAS - Early age shrinkage induced stresses and cracking in cementitious systems RILEM Publications.
- [13] BARLUENGA G.[et al] - Early age and hardened performance of fluid cement pastes combining mineral additions, *Materials and Structures*, Springer, online first, ISSN 1871-6873 DOI: 10.1617/s11527-012-9944-9.
- [14] BARLUENGA G., PALOMAR I., PUENTES J. - Cracking control of concretes modified with short AR-glass fibers at early age. Experimental results on standard concrete and SCC, *Cement and Concrete Research*, Volume 37, Issue 12, 2007, 1624-1638 p, ISSN 0008-8846
- [15] KRAAI P. - Proposed test to determine the cracking potential due to drying shrinkage of concrete, *Concrete Construction*, 30, The Aberdeen Group, 1985,775-778.
- [16] BERMEJO E. B., MORAGUES A., GÁLVEZ J.C., FÉRNANDEZ CÁNOVAS M. - Permeability and pore size distribution in medium strength self-compacting concrete, *Materiales de Construcción*, Vol.60, 299, 2010,37-51 p, ISSN: 0465-2746