



Programa de Doctorado en Arquitectura

**PROCEDIMIENTOS DE CONTROL DE FISURACIÓN
A EDADES TEMPRANAS DE HORMIGONES
AVANZADOS PARA CONSTRUCCIONES
ARQUITECTÓNICAS**

Tesis Doctoral presentada por

JAVIER PUENTES MOJICA

**Director:
DR. GONZALO BARLUENGA BADIOLA**

Alcalá de Henares, 2015



TESIS PARA EL GRADO DE DOCTOR EN ARQUITECTURA

Procedimientos de control de fisuración a edades tempranas de hormigones avanzados para construcciones arquitectónicas.

Doctorando:
Javier Puentes Mojica
Arquitecto

Director de Tesis
Gonzalo Barluenga Badiola
Dr. Arquitecto

Departamento de Arquitectura
Escuela de Arquitectura
Universidad de Alcalá de Henares
Alcalá de Henares, España 2015

Procedimientos de control de fisuración a edades tempranas de hormigones avanzados para construcciones arquitectónicas.

Javier Puentes

Departamento de Arquitectura
Escuela de Arquitectura
Universidad de Alcalá de Henares
c/ Santa Úrsula nº 8, 28801.
Alcalá de Henares, España.
Teléfono: 91 883 92 56
Fax: 91 883 92 46

Procedimientos de control de fisuración a edades tempranas de hormigones avanzados para construcciones arquitectónicas.

Javier Puentes

Universidad de Alcalá

Resumen

La fisuración por retracción del hormigón debida a la evaporación del agua de amasado durante las edades tempranas (ET) obedece a que no es capaz de absorber las tensiones a las cuales está sometido el material por efecto de la rigidización al no tener desarrollada esta capacidad, lo que afecta seriamente a su durabilidad. Los Hormigones Avanzados (HA), caracterizados por tener una composición diferente que mejora sus prestaciones en estado fresco (EF) o en estado endurecido (EE) respecto a los hormigones convencionales (HC), son más susceptibles de sufrir fisuración a ET. Entre los HA, destacan los hormigones con capacidad autocompactante (HAC), caracterizados por sus características en EF, facilitando su colocación en obra sin necesidad de vibrado, derivadas de su mayor contenido de pasta lo que ha aumentado su uso durante los últimos años.

En este trabajo de tesis se estudia el comportamiento durante las ET y en EE de pastas y hormigones avanzados y HAC con filler calizo, diferentes adiciones activas y fibras de tamaño micro y nanométrico. El objetivo es identificar los parámetros principales que controlan la evolución de la reacción, la formación de la microestructura sólida y la red porosa y el desarrollo de sus propiedades tecnológicas, para minimizar el riesgo de fisuración a ET.

En estado endurecido (EE) los HAC de manera general poseen características similares a un HC. El desarrollo de los hormigones avanzados y HAC con la incorporación de diferentes tipos y tamaños de adiciones y aditivos busca mejorar otras características en EE enfocadas a la funcionalidad, durabilidad, mantenimiento, aspecto estéticos y ambientales, aportando un valor añadido. Sin embargo la incorporación de estos componentes afecta al hormigón a ET, variando el comportamiento del agua en la mezcla, la velocidad de los procesos de hidratación y, en consecuencia, la formación de la micro estructura rígida del material, variando la cantidad y el tamaño del poro.

Para evaluar la evolución de las propiedades del hormigón durante las primeras horas se ha establecido un protocolo de monitorización simultánea de varios parámetros experimentales relacionados con el proceso de hidratación y los

efectos en el desarrollo de las propiedades tecnológicas del material, identificando el efecto de cada uno de los componentes constituyentes de HAC durante las ET. Entre los parámetros experimentales monitorizados están la temperatura, la presión capilar, la pérdida de peso por evaporación, la retracción libre y la propagación de ondas ultrasónicas de compresión y de cortante. Se ha utilizado como referencia el grado de reacción (Rd) de la muestra obtenido a partir de la evolución térmica durante las primeras 24 horas. Se ha determinado una relación entre evolución de la presión capilar con la evolución de las propiedades mecánicas, relacionada con la velocidad de propagación de impulsos ultrasónicos. Además se ha identificado la relación entre la retracción a edades tempranas y el riesgo de fisuración por secado a ET. Se ha observado que la secuencia cronológica de sucesos influye más en el riesgo de fisuración que el valor absoluto de los parámetros.

Conocer el efecto de cada uno de los componentes de la dosificación de los HAC permite tener más herramientas para entender el proceso, mientras adquiere la estructura rígida. De esta manera es posible determinar el método de control adecuado ante la fisuración. La incorporación de adiciones activas de diferente tamaño han mejorado las propiedades mecánicas de los HAC. Sin embargo, también generan efectos secundarios que comprometen la vida útil del material, siendo la fisuración uno de los más comunes. Los efectos adversos derivados de la fisuración por secado a ET se han controlado incorporando pequeñas cantidades de microfibras de polipropileno, ya que la inclusión de nanofibras de carbono no es efectiva para este fin. Gracias al estudio multi-paramétrico se han podido identificar los aspectos más relevantes durante el proceso de rigidización y que están relacionados con la demanda tensional, el proceso de hidratación y los movimientos del agua en el sistema. Se ha actuado a través del diseño de la dosificación, con materiales que controlen la aparición de los efectos secundarios.

La tesis se organiza con una introducción general, estableciendo los objetivos y la metodología experimental, con una discusión y unas conclusiones integradas, mientras que los resultados se presentan en forma de ocho artículos de investigación.

Palabras clave: *Hormigón avanzado, hormigón autocompactante, retracción, fisuración, edades tempranas, micro-estructura.*

Control of early age cracking of advanced concretes for architectural applications.

Javier Puentes

University of Alcalá

Summary

Early age (EA) drying cracking of concrete due to water evaporation is related to the over-stresses whereby the material is subjected to during the stiffening process, which can compromise durability. Advanced concretes (AC) are characterized by a different composition that improves performance both at the fresh state (FS) and the hardened state (HS) regarding to conventional concretes (CC) and are more prone to suffer EA cracking. Concretes with self-compacting ability (SCC) can be highlighted among AC, because they can be easily placed onsite without mechanical vibration, due to the larger amount of paste, and are being increasingly used for architectural applications.

This PhD thesis deals with the behavior during EA and HS of pastes and advanced SCC with limestone filler and different size of active additions and fibers (micro and nano-size). The aim is to identify the key parameters that control the reaction evolution, the formation of the solid and porous microstructure and the development of the technological properties, in order to minimize the EA cracking risk.

Generally speaking, SCC performs very similar to CC in the hardened state (HS). The technological development of the advanced SCC with different types and sizes of additions and additives aims to improve other features in HS as functionality, durability, maintenance, aesthetic and environmentally value added. However, the addition of these components also affects the FS of concrete, varying the performance of water in the mixture, the speed of the hydration process and, thereby, modifying the microstructure development and the pore amount and size.

The evaluation of concrete properties during the early ages is a key issue and requires to monitor the evolution of several material properties. For this purpose, a protocol for simultaneous monitoring of several experimental parameters has been set, related to the process of hydration and the effects of each new component on the technological development of the material. The experimental parameters studied were: temperature, capillary pressure, weight loss due to water evaporation, EA free shrinkage, ultrasonic compression and

shear pulse propagation. The degree of reaction (Rd) of the samples was calculated from the thermal evolution during the first 24 hours. Capillary pressure was related to the evolution of mechanical properties, estimated by ultrasonic pulse transmission. The volumetric variations due to drying shrinkage were related to EA cracking. It has also been found that EA cracking risk depends on the chronology of events rather than on the total values measured. Knowing the effect of each of the components of the mix on the SCC EA performance enables more tools to understand the process, while concrete is acquiring a rigid structure. Thereby, an appropriate control method to prevent cracks can be defined.

The incorporation of different types and sizes of additions have improved the mechanical properties of the HAC. However, other side effects, as EA cracking risk increase have been identified, that compromise the lifespan of the material. The EA drying cracking side effects were controlled by the addition of small amounts of polypropylene microfibers, since the inclusion of carbon nanofibers was not effective for this purpose. The multi-parametrical approach used in this study has been able to identify the most important aspects related to the stiffening process, the stress demand, the hydration process and the movement of water in the system. The design of the compositions has been the key to control the onset of side effects.

The thesis comprises a general introduction where the objectives and experimental methodology is defined, a discussion and some integrated conclusions, while the specific results are presented and discussed in the form of eight research articles.

Keywords: *Self-compacting concrete, shrinkage, cracking, early ages, micro-structure.*

Índice

Resumen	VII
Summary	IX
Índice	XI
Notaciones y Glosario	XV
Artículos Anejos	XVII
Participación en proyectos de investigación y movilidad investigadora	XIX
1. Introducción.	1
Antecedentes.	1
Objetivo.	4
Organización de la Tesis.	5
Aportes originales	6
2. Hormigones avanzados para construcciones arquitectónicas.	9
Introducción.	9
Hormigones autocompactantes	16
Hormigones autocompactantes para construcciones arquitectónicas.	18
Conclusiones	19
3. Edades tempranas en HAC con adiciones.	21
Introducción	21
Propiedades HAC en edades tempranas.	22
Retracción y fisuración a ET	26
Método y técnicas de medida.	28
Conclusiones.	43
4. Monitorización a edades tempranas	45
Introducción.	45
Materiales y diseño de mezclas.	45
Realización de ensayos.	49
Conclusiones.	58
5. Discusión final.	61
6. Conclusiones	69
Sumario	69
Conclusiones finales	69
Investigaciones futuras	74
7. Bibliografía.	77
8. Lista de figuras y tablas.	91
9. Artículos publicados	95

Artículo I: Puentes,J;Barluenga,G;Palomar,I (2010) Estudio de comportamiento a edades tempranas de hormigones autocompactantes.	97
Artículo II: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2012), HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico.	111
Artículo III: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2012), Early age behaviour of Self Compacting Concrete with Polypropylene fibers and Carbon nanofibers.	123
Artículo IV: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2013), Nanotecnología aplicada a hormigones autocompactantes : Influencia a edades tempranas.	137
Artículo V: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2014), Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concrete.	155
Artículo VI: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2015), Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age on hardened porosity and permeability.	165
Artículo VII: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2015), Self compacting concrete behavior with nanoadditions and nanofibers at early ages.	175
Artículo VIII: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2015), Determinación de la demanda tensional y riesgo de fisuración a edades tempranas de HAC con MA.	185

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado de la participación en los proyectos de investigación llevados a cabo por el grupo del Profesor Gonzalo Barluenga del Departamento de Arquitectura de la Universidad de Alcalá, adjudicados en convocatorias competitivas.

Quiero agradecer a mi director de tesis Gonzalo Barluenga por proponer y desarrollar esta interesante línea de investigación. Por la oportunidad de participar y valorar mi aportación personal en el grupo. Su tutoría ha sido fundamental en este interesante proceso de aprendizaje.

La fase experimental ha sido de gran importancia en el desarrollo de la tesis y no habría sido posible sin la ayuda de mi colega Irene Palomar, tanto en el diseño como en la realización de los ensayos. Gracias también a Héctor Arenas y Álvaro Mozas por su aportación al trabajo en el laboratorio. Al grupo humano de Instituto de Geología económica IGE (CSIC-UCM) por permitirme realizar una movilidad en su laboratorio de petrofísica.

Finalmente y de manera muy especial quiero agradecer a mi esposa Nina y a mis hijos Nicolás, Mauro y Vera por su apoyo y paciencia conmigo durante mis estudios de Doctorado. A mis padres Mauro y Ana Mercedes, por haber fomentado este interés por la investigación y haberme ofrecido las oportunidades en los momentos adecuados de mi carrera. A mis hermanos Ximena y Diego por su apoyo incondicional. A mis suegros Jorge y Nina, y toda su familia. A mis amigos por toda la colaboración prestada.

El presente documento es el resultado de la colaboración de muchas personas y es el requisito académico para obtener el título de Doctor. Sin embargo, no debo olvidar y espero haber cumplido con el objetivo propuesto del estudio doctoral que es culminar parte de un proceso de aprendizaje personal que no termina en esta etapa, sino que continuará a lo largo de mi vida profesional.

Alcalá de Henares

Mayo 2015



Notaciones y Glosario

Símbolo	Descripción	Unidad
A	Área	$m^2 - mm^2$
Ev	Evaporación	kg/m^2
f_c	Resistencia a compresión	$MPa - N/mm^2$
f_{cf}	Resistencia a flexotracción	MPa
f_{ct}	Resistencia a tracción	MPa
l	Longitud	$mm - \mu m - nm$
Ac	Aire ocluido hormigón	%
m	masa	$kg - g$
P	porosidad	-
HR	Humedad relativa	%
R_{d24}	Grado de reacción a 24 horas	-
T^o	Temperatura	oC
V	Velocidad	m/s
t	tiempo	$s - \mu s$
V	Volumen	m^3
ρ	Densidad	g/cm^3
VF	Fracción volumétrica	%
d_{jf}	Diámetro de escurrimiento/flow spread diameter	mm
C_{bE}	Coefficiente de bloqueo/ Blocking coefficient	%
F	Frecuencia de onda	kHz
P_c	Presión capilar	kPa
K	Módulo a compresión	GPa
G	Módulo a cortante	GPa
E	Módulo elástico de Young	GPa
ν	Módulo de Poisson	-
V_p	Velocidad de p-wave	m/s
V_s	Velocidad de s-wave	m/s
α	Módulo de relación de velocidades de ondas	-
D_t	Demanda tensional	MPa
σ	Tensión	MPa

Abreviatura	Descripción
HA	Hormigones avanzados
EF	Estado fresco
EE	Estado endurecido
HAP	Hormigón de altas prestaciones
HAC/SCC	Hormigón autocompactante/Self compacting concrete
HC	Hormigón convencional
ET	Edades tempranas
AM	Adiciones minerales
HAR	Hormigón de alta resistencia
EHE	Instrucción de hormigón estructural
SP	Superplastificante
KP	Key points/Puntos destacados

<i>LVDT</i>	Medidor de desplazamiento
<i>UPV</i>	Velocidad de impulsos ultrasónicos
<i>PSS</i>	Punto autoportante/Point of self supporting
<i>HRWRA</i>	Reductor de agua de alto rango
<i>MS</i>	Micro-sílice
<i>NS</i>	Nano-sílice
<i>MK</i>	Metakaolin
<i>NFC/CNF</i>	Nanofibras de carbono/Carbon nanofibers
<i>FPP/PPF</i>	Fibras de polipropileno/Polypropylene fibers
<i>A/c</i>	Relación agua/cemento
<i>A/finos</i>	Relación agua/finos
<i>ABS</i>	Adiciones base sílice
<i>p-wave</i>	Ondas longitudinales
<i>s-wave</i>	Ondas de corte

Artículos Anejos

A continuación se incluyen los títulos y referencias de los artículos resultado de la Tesis Doctoral, incluidos en la sección 9 del presente documentos con el título de artículos publicados. También se elabora una breve descripción de la contribución del doctorando en cada una de las publicaciones.

De manera general se destaca al doctorando como responsable de la elaboración de la publicación. La posición como primer firmante en todos ellos obedece a su participación en el diseño del estudio en los proyectos de investigación a los cuales está vinculado. También en la participación en el planteamiento, en la realización de la fase de experimental y finalmente en el análisis de los resultados.

De manera concreta en la participación como elaborador del artículo en su fase preliminar y finalmente en el proceso de adecuación a las aportaciones de los integrantes del Grupo de Investigación o de los pares evaluadores del evento científico o la revista científica a la cual se presentó la publicación. En los artículos de participación en congresos, la aportación incluye la presentación como ponente del resultado científico en el congreso y la elaboración del documento de divulgación científica que acompaña la ponencia.

I. **Estudio de comportamiento a edades tempranas de hormigones autocompactantes.**

Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. II Congreso Nacional de Investigación en Edificación 15-12 diciembre 2010 ISBN 978-84-693-2844-8, p 1:11 Madrid España.

II. **HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico.**

Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. 3º CONGRESO IBEROAMERICANO SOBRE HORMIGÓN AUTOCOMPACTANTE. AVANCES Y OPORTUNIDADES 3-4 diciembre 2012, ISBN 978-84-15302-25-4 191:200 Madrid España.

III. **Early age behaviour of Self Compacting Concrete with Polypropylene fibers and Carbon nanofibers.**

Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. 8th RILEM INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FIBRE REINFORCED CONCRETE: Challenges and Opportunities (BEFIB 2012) 18-21 sept 2012, ISBN 978-2-35158-133-9 1:12 Guimaraes Portugal

- IV. **Nanotecnología aplicada a hormigones autocompactantes: Influencia a edades tempranas.**
Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. "Jornadas Internacionales de Investigación / 3er Foro Internacional de Ciencias en los Ámbitos Antrópicos: Patrimonio, Territorio, Paisaje. Alcalá de Henares, 7-8 octubre 2013". Alcalá de Henares (07/10/2013 - 08/10/2013)
- V. **Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concrete.**
Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concretes. *Construction and Building Materials*. 2014, vol 73, p. 89-96. ISSN:0950-0618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.061
- VI. **Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age on hardened porosity and permeability.**
Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. Effects of silica-based nano and micro additions on SCC at early age on hardened porosity and permeability. *Construction and Building Materials*. 2015, vol 81, p. 154-161. ISSN:0950-0618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.053
- VII. **Self compacting concrete behavior with nanoadditions and nanofibers at early ages.**
Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. Self compacting concrete behaviour with nanoadditions and nanofibers at early ages. Ponencia aceptada en el 5th International Symposium on nanotechnology in Construction (NICOM-5). 24 – 26 de Mayo, 2015, DOI: 10.1007/978-3-319-17088-6_65, Chicago, USA.
- VIII. **Determinación de la demanda tensional y riesgo de fisuración a edades tempranas de HAC con MA.**
Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. Determinación de la demanda tensional y riesgo de fisuración a edades tempranas de HAC con MA. Artículo finalizado para próxima publicación.

Participación en proyectos de investigación y movilidad investigadora

El trabajo de Tesis ha sido financiado parcialmente por los siguientes proyectos de investigación en los que el doctorando ha participado, además se incluye los datos de la movilidad realizada durante el desarrollo de la tesis doctoral.

Proyectos de investigación.

- Título del proyecto: **Propiedades a edades tempranas y durabilidad de hormigones autocompactantes (HAC) para edificación y rehabilitación del Patrimonio arquitectónico.**
Código: (PPII14-022-022-P).
Entidad financiadora: J C Castilla-La Mancha.
Entidades participantes: UAH-UPM.
Investigador responsable: Dr. Gonzalo Barluenga.
- Título del proyecto: **Durabilidad y Conservación de Geomateriales del Patrimonio Construido. Geomateriales.**
Código: S2009/Mat-1629
Entidad financiadora: Comunidad de Madrid
Entidades participantes: UCM-UAH-CSIC
Investigador responsable: Dr. R. Fort (UCM)
Responsable del grupo UAH: Dr. Gonzalo Barluenga.
- Título del proyecto: **Influencia del tipo y contenido de finos en el comportamiento a edades tempranas de hormigones autocompactantes para su uso en intervención en el Patrimonio Arquitectónico.**
Código: CCG08-UAH/MAT-4038
Entidad financiadora: UAH-Comunidad de Madrid
Entidades participantes: UAH
Investigador responsable: Dr. Gonzalo Barluenga
- Título del proyecto: **Evaluación de hormigones autocompactantes bombeados mediante indicadores prestacionales.**
Código: (BIA2013-48480-C2-2)

Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad (Plan Estatal)

Entidades participantes: IccET-CSIC, UAH, UPM

Investigador responsable del proyecto: Dr. Gonzalo Barluenga

- Programa I3 – Incentivo de la Incorporación e Intensificación de la Actividad Investigadora.

Código: PI3-2008-0499

Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación Español

Entidades participantes: UAH

Investigador responsable: Dr. Gonzalo Barluenga

Movilidad investigadora.

- Laboratorio en el laboratorio de petrofísica del Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM)

Estancia de aprendizaje y aplicación de técnicas de petrología para la caracterización de hormigones.

Inicio: 25 de enero

Finalización: 6 de abril

Investigador responsable: Dr. Rafael Fort González

1. Introducción.

Antecedentes.

Los Hormigones avanzados (HA) para construcciones arquitectónicas se definen a lo largo de este estudio como: los hormigones diseñados durante los últimos años con el objetivo de obtener mejoras en las prestaciones tanto en estado fresco (EF) como en estado endurecido (EE). La mejora de las propiedades se obtiene a partir de la variación de las dosificaciones con la incorporación de diferentes tipos y tamaños de adiciones en la búsqueda de hormigones denominados “à la carte”(de Larrard & Sedran, 2002). Estas variaciones dan como resultado hormigones de altas prestaciones(McCraven, 2002) que incluyen: alta resistencia, habilidad autocompactante (HAP), hormigón ligero, alta ductilidad además de otra serie de características y combinaciones que permiten ampliar las posibilidades de uso. La decisión de denominarlos HA y no HAP se basa en el hecho de la frecuente confusión generada a partir de los inicios en el desarrollo de los HAP. *“Todos los Hormigones de Alta resistencia son Hormigones de altas Prestaciones, pero no todos los Hormigones de altas prestaciones son Hormigones de Alta resistencia”* (Li & Yunsheng, 2005) también atribuida a Henry G. Russel, presidente del comité ACI de HAP (McCraven, 2002).

El uso de hormigones autocompactantes (HAC) en construcciones arquitectónicas adquiere cada vez más relevancia, y ya no solamente en la industria prefabricada, sino también con el uso en construcciones encofradas in situ (Ouchi, et al., 2003) (Zhang, et al., 2009). Por una parte la ventaja de no requerir energía adicional para su compactibilidad, y por otro lado la capacidad de distribuirse en el encofrado por su propio peso sin tener segregación, produce un material de alta calidad y con muy buenos acabados superficiales. También la mejora en las condiciones de seguridad y salud para los operarios, además de la reducción de costos, ha impulsado el uso de los HAC en la construcción por la demanda del mercado a nivel mundial (Scrivener & Kirkpatrick, 2008). La idea es dejar de considerar este tipo de hormigones como *especiales* y normalizar su uso para denominarlo en un futuro dentro de los “hormigones convencionales” (Okamura & Ouchi, 2003).

Uno de los parámetros que actualmente se considera importante en el diseño de materiales de construcción es la sostenibilidad medioambiental. La eficiencia se considera que tiene que ver tanto con la obtención de las materias primas como por los procesos industriales de elaboración del material.

También la eficiencia se traslada en la búsqueda de una mejora de las propiedades, por un lado con el uso de diferentes combinaciones de materias primas para obtener un material final y por otro lado con combinación de diferentes tipos de materiales ya elaborados. Durante los últimos años, la eficiencia energética del material colocado en obra se ha convertido en un parámetro importante en las especificaciones de diseño del material (Cabeza, et al., 2013). Esta es una de las premisas más importantes en la búsqueda de materiales con un bajo contenido de energía en su fabricación (low embodied energy materials). Los HAC cumplen estos requisitos, ya que la reducción de cemento en la mezcla por la incorporación de filler, reduce la emisión de CO₂ a la atmósfera en la fabricación del clinker, el uso de aditivos permite una menor incorporación de energía en el proceso de vertido y vibrado, así como el uso de adiciones que mejora las propiedades finales con menor cantidad de cemento en la mezcla.

De la misma manera, el uso de nanomateriales (materiales con tamaño de partícula del orden de varios nanómetros y menor que una micra) para mejorar las propiedades de los materiales base cemento tiene un potencial muy grande, desde el punto de vista de la eficiencia energética. Los nanomateriales incorporan características relacionadas con una baja necesidad de mantenimiento y una elevada durabilidad. Además desarrollan nuevas prestaciones propias de los HA, por lo que su uso cada vez adquiere mayor importancia (Drexler, et al., 1991). Gracias al desarrollo tecnológico en los procesos de obtención de materias primas de tamaño nano-métrico, durante los últimos años la investigación se ha focalizado en la incorporación dentro de los morteros y hormigones (Raki, et al., 2010) (Sobolev & Ferrada, 2005). Hay que tener en cuenta que las características del compuesto líquido-sólido del hormigón dificulta su uso frente a otros materiales (Garboczi, 2009). A este aspecto también se suma que la variación de la escala de la adición, produce cambios en las propiedades básicas e inclusive aporta nuevas propiedades, generando efectos secundarios que repercuten en el hormigón a ET y en EE. Estas consecuencias aún son desconocidas y no controladas, y pueden

llegar a condicionar el comportamiento. Durante la última década los HAC también han incorporado nano-materiales en sus dosificaciones y se están determinando aún las mejoras y los efectos secundarios del uso de adiciones de tamaño nanométrico (Sanchez & Sobolev, 2010) (Singh, et al., 2013) (figura.1).

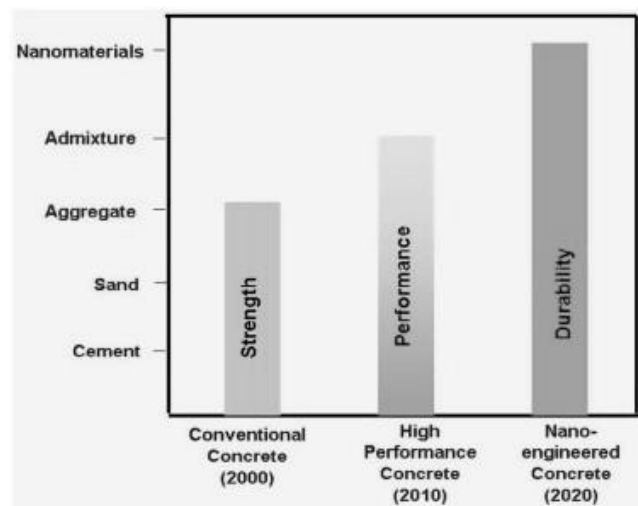


Fig. 1 Desarrollo de "Green Concrete" usando nanotecnología. (Singh, et al., 2013).

Las propiedades del un HAC no presentan grandes diferencias respecto a un hormigón convencional (HC) en EE. Las características de la mezcla, los materiales constitutivos de la dosificación, así como las adiciones usadas varían las propiedades de manera fundamental en estado fresco (Bentz, 2008). Las mezclas de este tipo de hormigones son muy sensibles tanto a la variación de las materias primas constitutivas, como al tipo de adición. La variación principal de los HAC respecto a los HC se presenta a edades tempranas (ET). Uno de los mayores problemas en el hormigón es la aparición de fisuras, como consecuencia de la variación volumétrica del material durante el proceso de fraguado. Bajo el efecto de las tensiones internas y con la incapacidad de soportarlas el material puede fisurar (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007). Estas condiciones están determinadas por tres aspectos importantes:

- El tipo de adición utilizada: Dependiendo de la actividad de la adición en la hidratación del cemento puede variar la velocidad de la rigidización, determinando una variación de comportamiento estrechamente ligada a las reacciones químicas.

- El tamaño de las partículas de la adición: Está demostrado que la finura del cemento varía el proceso de hidratación (Aïtcin, 2000). También son numerosos los estudios que han determinado el efecto del tamaño de la adición, afectando los procesos de hidratación y generando nuevas condiciones que pueden afectar las tensiones internas del hormigón durante el fraguado (Aïtcin, 2000) (Wu & Naik, 2002) (Georgin, et al., 2010) (Katsioti, et al., 2009) (Stark, 2011).
- Condiciones ambientales: Este concepto está relacionado directamente con la evolución del agua en la mezcla. A nivel interno se presenta una competencia por el agua en los procesos de hidratación y los movimientos internos del líquido, además de la evaporación de agua por condiciones ambientales del entorno.

El efecto de estos tres aspectos relacionados durante el proceso de fraguado puede desencadenar la aparición de fisuras en las edades tempranas, condicionando en EE a la estructura porosa del material y generando microfisuras que afecten seriamente la durabilidad del material.

Se han determinado mecanismos para controlar el proceso de fisuración en HAC. Sin embargo una mayor cantidad de materiales adicionados en la mezcla del material genera comportamientos complejos y nuevas pautas, que pueden desencadenar efectos secundarios indeseables.

Objetivo.

Los objetivos principales de este estudio son:

- Analizar cuantitativamente cómo funciona la aparición de fisuras en los procesos de hidratación de HA para construcciones arquitectónicas a ET.
- Describir los mecanismos básicos que intervienen en la generación de las fisuras como consecuencia del uso de diferentes tipos de adiciones, tamaños y su efecto en el proceso de evolución de la estructura rígida desde el vertido hasta las primeras 24 horas.
- El estudio también evaluará mecanismos de control de fisuración a ET intentando determinar la acción específica del mecanismo evaluado.

El estudio se centra en el uso filler calizo como elemento básico en la obtención de HAC para uso arquitectónico combinado con adiciones base sílice de tamaño nano-métrico y micrométrico combinadas con diferentes tipos de superplastificantes de alto rango. Como método de control se incorpora pequeñas cantidades de fibras de diferente tamaño y material. El método utilizado se basa en la obtención en tiempo real a través de la monitorización simultánea con técnicas no destructivas de: la evolución de la velocidad de ondas ultrasónicas, la evolución de la presión capilar, la pérdida de agua por evaporación. Estos parámetros permiten identificar la evolución de las propiedades mecánicas del material y la capacidad de absorber las tensiones generadas por los procesos de hidratación.

Para referenciar el método comparativo se ha utilizado el tiempo y el grado de reacción de cada una de las mezclas. El grado de reacción de la muestra se obtiene a través de la evolución del perfil térmico durante las primeras 24 horas tanto en pastas como en hormigones. Finalmente los datos son cruzados con los resultados de la fisuración y las características de la micro-estructura porosa, además de las propiedades mecánicas en EE al terminar la etapa de estudio. Al identificar los parámetros más importantes que ocurren durante las ET y poderlos relacionar con las características y propiedades del hormigón en EE permiten controlar la aparición de los efectos negativos y actuar sobre ellos en las fases de diseño de muestras, aportando una mejor vida útil al material.

Organización de la Tesis.

La Tesis está conformada por un texto introductorio y ocho artículos (Artículos anejos numerados de I a VIII). El texto introductorio está compuesto por tres partes (Capítulo 2 al 4). En estos apartados se describen los temas tratados, los métodos y las técnicas utilizadas en los artículos anejos, además de la fase experimental que compone la Tesis.

El primer apartado (Capítulo 2) incluye una descripción del campo objeto de la investigación, las características y propiedades de los hormigones, los componentes y aplicaciones. Analizando sus ventajas, desventajas, avances y líneas de investigación actuales.

Capítulo 1 – Introducción

A continuación (Capítulo 3) se introduce al aspecto más relevante dentro del estudio: las edades tempranas en los HAC. En este apartado se determina las propiedades a ET y las técnicas de medida. Las adiciones utilizadas y como afectan las propiedades en esta etapa. Finalmente se describe la relación entre retracción y fisuración.

Los métodos experimentales y materiales son presentados en el siguiente apartado (Capítulo 4). Contempla una pormenorizada descripción por un lado de los materiales usados y por otra parte las técnicas de medida y los métodos de análisis utilizados tanto en la fase experimental y los artículos adjuntos de la Tesis.

Los capítulos 5 y 6 tratan la discusión y las conclusiones alcanzadas a partir de los resultados de la investigación, además de las líneas de investigación futura como resultado de la fase experimental.

La totalidad del documento de Tesis, está basada en el contenido de los artículos publicados como resultado de la investigación. Las conclusiones parciales de los capítulos 4 y 5, junto a las conclusiones finales del presente documento (capítulo 6), están referenciadas a los Artículos publicados del capítulo 9.

Aportes originales

Los principales aportes originales están organizados en dos apartados y se presentan a continuación:

Aspectos metodológicos experimentales.

- Se ha incorporado y desarrollado un procedimiento de medición de la evolución de las propiedades a edades tempranas, relacionadas con los eventos más importantes durante el proceso de hidratación. Las técnicas han permitido la monitorización continua desde el vertido hasta las primeras 24 horas.
- Se ha presentado un método de evaluación de las propiedades a ET en HAC. A través de la monitorización simultánea con distintas técnicas de medida en tiempo real, se ha logrado determinar los puntos claves en el proceso de hidratación del

cemento y su rigidización para identificar el efecto de la variación de las adiciones en las muestras.

- Ha sido posible identificar el incremento de las propiedades mecánicas a través de la variación de la velocidad de impulsos ultrasónicos. Se ha relacionado la capacidad elástica del material a medida que se rigidiza teniendo como referencia el proceso secuencial en función del tiempo con otras variaciones de las propiedades que tienen relación con la hidratación
- Se ha podido identificar a través del método comparativo que la variación del tamaño en el tipo de adición afecta la velocidad de los procesos relacionados con la hidratación.

Hormigones avanzados a edades tempranas.

- Se ha podido determinar que la relación no lineal que existe entre retracción y fisuración está condicionada a la simultaneidad de eventos durante el proceso de hidratación del material durante la formación de la estructura rígida.
- La incorporación de nano-fibras de carbono mejoran los resultados a flexo-tracción de las muestras de pastas de hormigones autocompactantes en aproximadamente un 40% respecto a las pastas de las demás dosificaciones.
- Se ha determinado que la incorporación de nano-fibras de carbono presentan efectos secundarios que afectan la durabilidad del material en EE como consecuencia de la aparición de fisuras durante las ET.
- La incorporación de diferentes tipos y tamaños de adiciones varían el comportamiento durante el proceso de hidratación del cemento generando cambios y efectos secundarios nocivos relacionados con la aparición de fisuras en las ET.
- Se ha identificado la relación entre la variación de las adiciones en la mezcla y la generación de la micro-estructura porosa condicionando la durabilidad del material.

2. Hormigones avanzados para construcciones arquitectónicas.

Introducción.

Definición

El término Hormigones Avanzados (HA) se ha incorporado a la edificación y la obra civil proveniente del desarrollo de la línea de investigación de los materiales de construcción, así como de otros entornos tecnológicos industriales, ligados a la ingeniería de los materiales. Es gracias al desarrollo en esta línea de investigación, avalada por un exitoso comportamiento en obra por lo cual se ha incrementado su aplicación durante los últimos años. Son importantes los avances en la línea de hormigones de alta resistencia y durabilidad, sin embargo no se pueden excluir otro tipo de hormigones también incluidos en los HA de los cuales cada vez aumenta su solicitud en el campo de la construcción. Este avance, ha abierto una rama de aplicación de estos desarrollos tecnológicos en el área de Arquitectura. Primero con una adaptación técnica del material en el objeto arquitectónico y posteriormente en el desarrollo de la posibilidad técnica de acuerdo con las nuevas solicitudes al material. Es decir antes el material “importado” se aplicaba al objeto y ahora es el objeto el que condiciona a un desarrollo tecnológico del material.

El término avanzados, que en algunos casos se puede referir también al concepto de hormigones especiales u hormigones de características especiales, pero en realidad el término agrupa a todos los tipos de hormigones que se salen del concepto de hormigones convencionales como lo identifica el Dr. Ing. Manuel Fernández Cánovas en su clasificación, donde define el grupo de hormigones convencionales basados en la resistencia a compresión del material.

“ La mayor parte del total de los hormigones que se emplean en construcción se producen en centrales o en obra, siendo los denominados hormigones convencionales que encuentran aplicación en el hormigón armado de las estructuras o en el hormigón en masa de las presas, bloques de escollera,

fundaciones, pavimentos , etc. Estos hormigones están caracterizados por tener resistencias a compresión que oscilan, frecuentemente, entre los 20 y 30 N/ mm²” (Fernandez Canovas, 2007).

En la clasificación añade un pequeño grupo, de porcentaje reducido que se produce en plantas de prefabricación cuyo uso final es el de elementos pretensados y se caracterizan por tener resistencias superiores a los convencionales que varían entre 35 y 45 N/mm² y pueden llegar a los 60 N/mm² (Fernandez Canovas, 2007).

Desde otro punto de vista, aparte de la clasificación determinada fundamentalmente por la resistencia a compresión, se pueden tener una clasificación de los tipos de hormigón de acuerdo con su aplicación constructiva basados en otras características fundamentales: Mayor ligereza, mejor comportamiento frente a fisuración, mayor tenacidad, mayor durabilidad frente a agresivos externos sin olvidar otras como: la estabilidad de volumen y control de fisuración.

De acuerdo con el interés propio de la investigación de enfatizar en los Hormigones Avanzados para construcciones Arquitectónicas el Dr. Arq. Gonzalo Barluenga presenta una clasificación de los hormigones según su aplicación constructiva, basándose en su dosificación y combinación con otros materiales (Barluenga, 2013) y la Instrucción EHE-08 (Ministerio de Fomento, 2009). Se resuelve el poder enfocar el concepto desde el punto de vista arquitectónico como usuario del material en el proyecto Arquitectónico y que se presenta a continuación.

- *Hormigón en masa: utilizado como único componente.*
- *Hormigón armado: Combinado con barras o elementos de acero que mejoran su resistencia a flexión (armaduras pasivas).*
- *Hormigón pretensado: Tipo de armado en el que los elementos de acero están tensados y comprimen el hormigón (armaduras activas).*

- *Hormigones avanzados: Incorporan otros componentes para mejorar sus prestaciones (resistencia, fluidez,...).*

Los define como los hormigones que están dosificados con componentes diferentes a los convencionales para modificar sus propiedades y que tienen características “especiales” en estado fresco y/o endurecido que permiten aplicaciones distintas. Algunos ejemplos son los Hormigones ligeros, hormigones de altas prestaciones donde se incluyen los hormigones de alta resistencia y hormigones autocompactantes, hormigones con fibras y los hormigones reciclados (Barluenga, 2013). Las recomendaciones de uso están recogidas en algunos Anejos de la EHE-08 (Ministerio de Fomento, 2009).

Componentes.

Los hormigones avanzados basan la mejora de sus prestaciones primero con la variación de los componentes básicos del hormigón o con la incorporación de nuevos componentes, además de la combinación de los dos. Generalmente para lograr ese objetivo se le incorporan al hormigón adiciones y aditivos que afectan las propiedades tanto del hormigón en fresco: trabajabilidad, consistencia, segregación, tiempos de fraguado, exudación, retracción por secado, además de las propiedades en endurecido: resistencia a compresión, resistencia a flexotracción, porosidad.

Por una parte, la incorporación de aditivos ha permitido una mejora en las propiedades de la pasta en estado fresco. Generalmente estos compuestos orgánicos actúan de manera puntual en la modificación de las mezclas durante las primeras edades con un rango de acción muy controlado, actuando sobre las partículas de cemento.

Inicialmente el uso de aditivos en la composición del hormigón moderno de Cemento Portland se limitaba a la modificación de la cinética de la hidratación. También se enfocaba en menor medida a las adiciones que reaccionaban con algunos de los subproductos de la hidratación del cemento. El cambio fundamental

fue a finales de la década de los 60 y comienzos de los 70, cuando se descubrió la excepcional propiedad de algunos polímeros sintéticos (Aïtcin, 2000). Durante las últimas décadas el panorama ha cambiado con el uso de agentes dispersantes (reductores de agua y plastificantes), utilizados para cumplir los requerimientos en el transporte, colocación en obra, permitiendo la compactación y el completo llenado de los encofrados han convertido su uso casi en una obligación. Pero el avance tecnológico no para en ese punto, el uso de agentes dispersantes más poderosos mejor conocidos con reductores de agua de alto rango y superplastificantes (Zakka & Carrasquillo, 1989) han generado un cambio cualitativo (Cheung, et al., 2011), con la mejora de la resistencia y la durabilidad relacionada con la disminución de la relación a/c sin perder fluidez (Colleparidi, 1998) (Banfill, 2011). Este avance ha permitido el avance tecnológico en los hormigones avanzados como los HAR y HAC.

El desarrollo de los hormigones avanzados también ha sido promovido por el uso de adiciones en conjunto con los aditivos (Ministerio de Fomento, 2009). Estas adiciones son de tipo orgánicas o inorgánicas y se incorporan a los hormigones tratando de mejorar las propiedades del hormigón en EE (Seddik Meddah, et al., 2014). El uso de adiciones minerales (AM) tipo cenizas volantes, humo de sílice y escorias de alto horno se ha incorporado a las mezclas de clínker, mejorando las propiedades del cemento y como una búsqueda en la reducción de costos de producción, y la huella medioambiental. Las AM también se incorporan a las dosificaciones de morteros y hormigones (Wu & Naik, 2002), buscando una mejora en las propiedades.

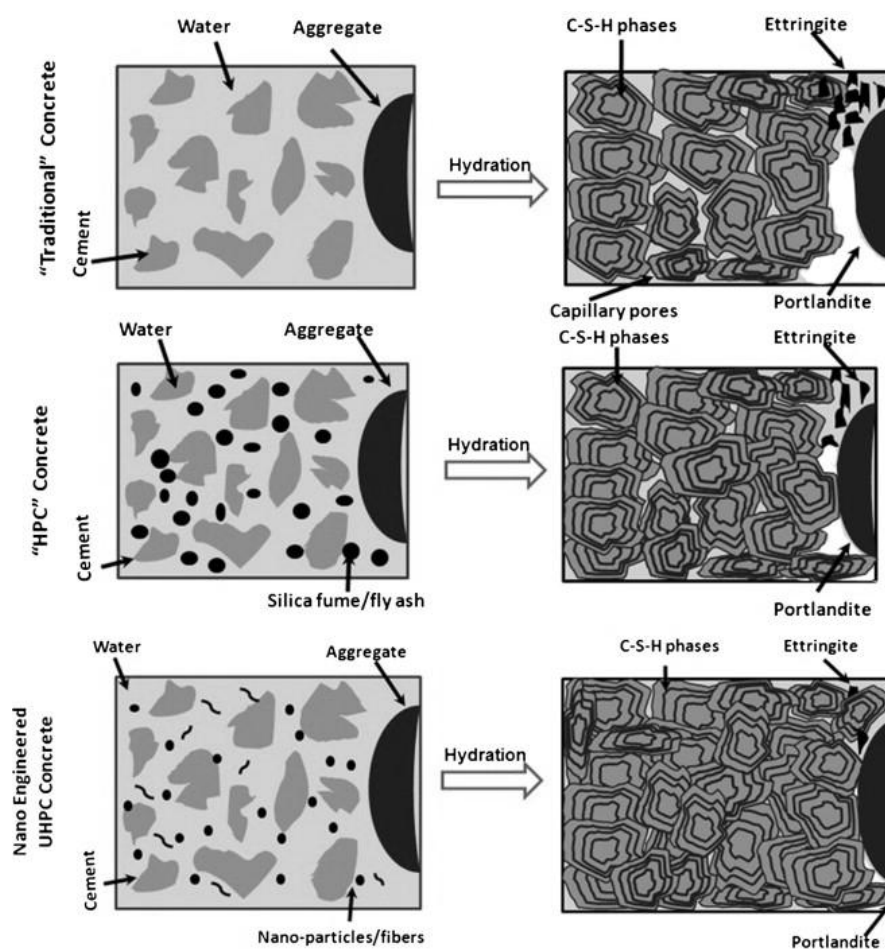


Fig. 2. H. Convencional, H. de Altas prestaciones y H. de Ultra Altas Prestaciones con nano-ingeniería. (Singh, et al., 2013).

El humo de sílice se ha utilizado como adición para incrementar la resistencia a compresión del hormigón, al mismo tiempo que se le atribuye el refinamiento de la estructura porosa mejorando su durabilidad, comparado con otro tipo de adiciones minerales (Lee, et al., 2012) (Iqbal Khan & Siddique, 2011). Esto ha convertido al humo de sílice en un componente indispensable en los HA, (Appa Rao, 2003) (Mazloom, et al., 2004). Como efecto secundario se ha establecido una variación de la fluidez y llegan a modificar la trabajabilidad en la mezcla. Varios han sido los estudios que centran su objetivo en determinar su contenido óptimo (Duval & Kadri, 1998).

Los avances en el área de la nanotecnología han determinado también un avance en la mejora de las prestaciones gracias a la variación del tamaño de las adiciones incorporadas. La incorporación de nano-sílice en las dosificaciones afecta las

características en las ET y en EE, ya que tiene un efecto de filler, rellenando los espacios vacíos entre los granos de cemento. Esto conlleva a una reducción en la cantidad de agua mejorando la resistencia, debido a una menor presión capilar. Además gracias al efecto puzolánico de la nano-sílice comparada con la micro-sílice, tiene un efecto en el desarrollo de los HA (figura 2) (Singh, et al., 2013).

Otro de los componentes utilizados dentro del desarrollo de esta tesis son las fibras, tal como lo indican la EHE-08 en el anejo 14 (Ministerio de Fomento, 2009). Existe gran variedad de tipos de fibras clasificadas por su material, dimensiones e inclusive forma (Brandt, 2008). Se ha focalizado en la incorporación de fibras en el hormigón para el control de la fisuración. Son varios los estudios que han determinado la efectividad en el control de la fisuración por retracción (Banthia & Gupta, 2006) (Barluenga, 2010). Las fibras incorporadas al hormigón pueden ser de tipo metálicas, fibras de vidrio álcali-resistente, fibras sintéticas de diferentes materiales. En este grupo están incluidas las fibras de polipropileno, polietileno, polivinil-alcohol, además de otros tipos como fibras de carbono, fibras de aramida (Kevlar™ de DuPont), fibras de poliacrilonitrilo (PAN) principalmente como precursoras en la fabricación de fibras de carbono,. Las fibras también cumplen el objetivo de lograr un hormigón “hecho a medida” (tailor-made) propio de los HA. A partir de estas líneas de investigación, la incorporación de diferentes tamaños de fibras durante los últimos años como micro-fibras y nano-fibras, se ha consolidado en la búsqueda de nuevas propiedades (Chung, 2002).

Aplicaciones.

De acuerdo con el comité ACI la definición de un HAP no es un producto sino una combinación de rendimientos y requisitos de uniformidad logrados a partir de materiales y práctica no convencional de los llamados HC. La aplicación de los HA están fundamentadas en las características que hacen parte de las propiedades en su definición (Aitcin, 1998) (Kosmatka, et al., 2003):

- De alta resistencia
- Alta resistencia inicial
- Alto módulo de elasticidad

- Alta resistencia a la abrasión
- Alta durabilidad y larga vida en ambientes severos
- Baja permeabilidad y difusión
- Resistencia al ataque químico
- Alta resistencia a las heladas
- Tenacidad y resistencia al impacto
- Estabilidad de volumen
- Facilidad de colocación y compactación sin segregación
- Inhibición del crecimiento bacteriano
- Bajo calor de hidratación
- Mejora de la fluidez y la capacidad de auto-nivelación

Determinado por las consideraciones ambientales a las cuales están expuestos los hormigones según normativa (AENOR, 2008), estas características han sido evaluadas y recogidas por diferentes grupos de investigación, dando lugar a manuales y recomendaciones de uso (Holt, 2004), confirmando el hecho de que cada vez más se utilicen estos tipos de hormigón.

Con los desarrollos tecnológicos y la incorporación de adiciones y aditivos, el primer enfoque de avance en los hormigones fue el incremento de resistencia. Hacia la década de los 70, los Hormigones de alta resistencia (HAR) se comenzaron a usar de manera sistemática en las columnas de los edificios de gran altura con estructura de hormigón. Por las características de estos HAR y como consecuencia de los cambios implementados en las dosificaciones, también se obtenían cambios en la micro-estructura que representaban mejoras en la durabilidad, permeabilidad, etc. A partir de este punto se comenzó a utilizar el término de (HAP) (Cyr & Shah, 2002). El campo de aplicación se amplió a otro tipo de estructuras como puentes, carreteras, cimentaciones y muros de presas (Konkov, 2013). La coincidencia de la aparición de estas mejoras relacionadas con el aumento de la resistencia ha dado lugar también a la confusión de los términos entre HAP y HAR (de Larrard & Sedran, 2002).

Pero el salto cualitativo en los hormigones arquitectónicos ha sido realizado cuando en los HA se optó por relevar la resistencia a los niveles de un HC en los casos que no era necesario y se comenzó a valorar las demás propiedades en los casos específicos. Todo esto de la mano del avance tecnológico en la producción de materias primas (Proske, et al., 2014).

La incorporación de AM, reemplazando un porcentaje de la cantidad de cemento, permitió una rebaja de los costos de producción, disminución de resistencia y ventajas medioambientales ampliando el campo de aplicación. De este proceso han aparecido los HA pensando específicamente en la durabilidad, los HA para rehabilitación (Tayeh, et al., 2013), hormigones con fibras tanto de refuerzo como para control de fisuración y finalmente los HAC (en los que se profundizará en el siguiente apartado) que amplían el campo de acción de los HA en uso arquitectónico.

Pero los avances no se detienen en el punto de las mejoras de propiedades ya conocidas, sino la incorporación de nuevas prestaciones en el hormigón como resultado de las mezclas ternarias en el hormigón (McCrahen, 2002) y/o con la incorporación de nuevos materiales en escala nano-métrica. Ofreciendo futuros desarrollos en el mundo del cemento y del concreto (Sobolev & Ferrada Gutierrez, 2005), dando lugar a otros HA de características y uso específico recientemente conocidos como “tailor-made” o “tailorcrete”.

Hormigones autocompactantes

Los hormigones autocompactantes (HAC) desde su primera formulación se presentaban como un tipo de hormigón de alta durabilidad como resultado de su micro estructura, la capacidad de tener acabados de alta calidad y finalmente la baja dependencia de la mano de obra en la colocación evitando posibles errores dentro del proceso constructivo. En un principio cuando se presentó el primer prototipo alrededor del año 1988, fue definido con sus propiedades como un hormigón HAP, referenciadas a los tres estados del hormigón:

- Fresco: autocompactable.
- Edades tempranas: eliminación de defectos iniciales.

- Endurecido: protección contra los factores externos.

Posteriormente los autores renombraron como “Self Compacting High Performance Concrete” tal como lo describen sus propios autores (Okamura & Ouchi, 2003).

La autocompactibilidad en el hormigón resultado de una dosificación específica caracterizada por: la compactación por su propio peso una vez vertido, sin hacer uso de energía externa para tal fin, tiene propiedades de fluidez, capacidad de relleno en los encofrados sin segregación y bloqueo, tal como indica la EHE en su anejo 17 de recomendaciones (Ministerio de Fomento, 2009).”El hormigón autocompactante añade a las propiedades del hormigón convencional, en cualquiera de las clases resistentes, la propiedad de autocompactibilidad”.

Sintetizando, las características fundamentales de los HAC se presentan en el estado fresco y se dividen en tres bloques (Rigueira Víctor, 2007).

- Capacidad de paso.
- Capacidad de llenado.
- Resistencia a la segregación

Estas características son posibles debido a un equilibrio entre la acción dispersante de un aditivo reductor de agua de alto rango – superplastificante (SP), en combinación con una alta cohesividad producida por una alta concentración de partículas finas (filler calizo) (figura 3) (Okamura & Ouchi, 1999). Estos dos conceptos basan su efectividad en fenómenos físicos y químicos simultáneamente. En algunos casos también se hace uso de aditivos moduladores de viscosidad junto al SP. Estos aspectos sumados a la variación de los porcentajes de los componentes de la mezcla, dan lugar a la principal característica: la autocompactibilidad.

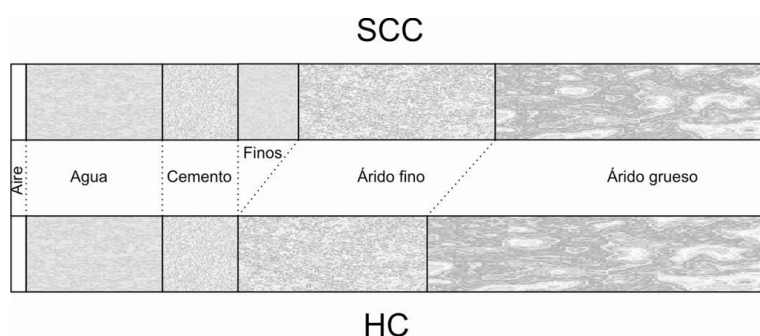


Fig. 3. Comparación de la proporción de las mezclas entre SCC(HAC) y HC, a partir de (Okamura & Ouchi, 2003).

Los denominados finos son el aspecto central de la dosificación. Está compuesto por el cemento y el filler, este último puede ser puzolánico, inerte o semi-inerte y finalmente hidráulicamente activo. (The Self-Compacting Concrete European Project Group, 2006). Comúnmente su tamaño de partícula varía entre 0,063 y 0,125 mm. Los más ampliamente usados son los finos de carbonato cálcico (filler calizo), por sus características y ventajas. Aunque el filler calizo no participa en la reacción química de hidratación del cemento ya que es una adición inerte, si está confirmado que puede jugar un papel importante en el proceso de hidratación afectando los tiempos de la reacción a edades tempranas y variar la micro estructura porosa (Péra, et al., 1999) (Ye, et al., 2007) (Poppe & De Schutter, 2005) (Heikala, et al., 2000). Queda claro que la incorporación de filler afecta las propiedades del hormigón en estado fresco, y confiere las características de autocompatibilidad junto a los demás componentes de la mezcla. Los HAC estudiados en esta Tesis están dosificados con filler calizo.

Hormigones autocompactantes para construcciones arquitectónicas.

Las aplicaciones de los HAC se iniciaron alrededor de los años 90's en Japón y su uso se extendió en puentes, edificios de gran altura y túneles. Posteriormente su uso ha comenzado a extenderse en Europa y posteriormente en Estados Unidos en el área de hormigón prefabricado (Ouchi, et al., 2003). Se han recogido aplicaciones de HAC alrededor del mundo en proyectos de construcción desde hace mas de 20 años (Okamura & Ouchi, 1999) (Domone, 2006). Se ha centrado en el periodo de 1993 al 2003 donde se aprecian la gran variedad de

dosificaciones y materiales utilizados en obras de diferentes características, y su progresivo uso extensivo según localización geográfica.

Country	% Production by strength class								% Production by consistence class								Prod. special concrete	
	Strength (N/mm ²)								Slump class								% of total ready-mix	
	< C16/20		C16/20-C20/25		C25/30-C30/37		≥ C35/45		S1		S2 - S3		S4 - S5		SCC		r.mix	other
2011	2012	2011	2012	2011	2012	2011	2012	2011	2012	2011	2012	2011	2012	2011	2012	2012	2012	
AT-Austria	5,0	5,0	50,0	50,0	40,0	40,0	5,0	5,0	9,0	7,0	75,0	75,0	15,0	17,0	1,0	1,0	5,0	1,0
BE-Belgium	0,0	0,0	10,0	9,0	58,0	59,0	32,0	32,0	10,0	10,0	45,0	45,0	44,5	44,5	0,5	0,5	-	-
CZ-Czech Republic	15,0	18,0	36,0	32,0	34,0	31,0	15,0	19,0	18,0	19,0	64,0	63,0	17,0	17,0	1,0	1,0	-	-
DK-Denmark	4,0	4,0	47,0	45,0	40,0	38,0	9,0	13,0	5,0	5,0	49,0	45,0	11,0	15,0	35,0	35,0	0,0	8,0
FI-Finland	10,0	5,0	25,0	20,0	55,0	65,0	10,0	10,0	3,0	3,0	48,0	48,0	48,0	1,0	1,0	0,0	0,0	
FR-France	2,0	2,0	43,0	41,0	49,0	50,0	6,0	7,0	8,0	8,0	71,0	70,0	16,0	16,0	5,0	6,0	5,0	2,0
DE-Germany	8,0	7,0	23,0	22,0	58,0	60,0	11,0	11,0	11,0	11,0	72,0	70,0	16,0	18,0	1,0	1,0	1,0	1,0
IE-Ireland	5,0	8,0	20,0	20,0	40,0	38,0	35,0	34,0	15,0	17,0	70,0	68,0	14,0	14,0	1,0	1,0	-	-
IT-Italy	8,0	7,0	21,0	21,0	68,0	68,0	3,0	4,0	0,0	0,0	11,0	11,0	88,0	88,0	1,0	1,0	0,0	6,0
NL-Netherlands	9,0	1,0	11,0	51,0	25,0	32,0	55,0	16,0	0,0	0,0	68,0	59,0	30,0	39,0	2,0	2,0	2,0	0,5
PL-Poland	11,7	11,0	25,5	19,0	35,6	52,0	27,2	18,0	10,0	10,0	79,0	79,0	10,0	10,0	1,0	1,0	2,0	0,0
PT-Portugal	10,0	10,0	40,0	40,0	40,0	10,0	10,0	0,0	0,0	78,0	80,0	20,0	20,0	0,0	0,0	-	-	
SK-Slovakia	16,0	24,0	28,0	24,0	39,0	35,0	18,0	17,0	18,0	13,0	60,0	63,0	21,0	24,0	1,0	0,0	0,0	1,0
ES-Spain	5,0	5,0	5,0	80,0	82,0	10,0	8,0	1,0	1,0	5,0	4,0	93,0	94,0	1,0	1,0	-	-	
SE-Sweden	0,0	0,0	18,0	18,0	50,0	50,0	40,0	40,0	0,0	0,0	33,0	33,0	80,0	60,0	7,0	7,0	-	-
UK-United Kingdom	11,0	11,0	25,0	25,0	54,0	54,0	10,0	10,0	10,0	10,0	71,0	71,0	17,0	17,0	2,0	2,0	1,0	0,0
Average EU	7,0	6,3	24,9	25,4	55,4	57,0	12,7	11,3	6,5	6,8	50,9	52,3	40,6	38,6	2,0	2,2	1,6	2,0
IL-Israel	1,0	1,0	7,0	7,0	72,0	72,0	20,0	20,0	0,0	0,0	2,0	2,0	97,0	97,0	1,0	1,0	5,0	10,0
NO-Norway	0,0	0,0	7,0	7,0	82,0	82,0	11,0	11,0	1,0	1,0	0,0	0,0	95,0	95,0	4,0	4,0	0,0	-
CH-Switzerland	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TK-Turkey	2,0	2,0	16,0	16,0	78,0	77,0	4,0	5,0	2,0	2,0	39,0	39,0	58,2	58,0	0,8	1,0	-	-
Average ERMCO	5,7	5,1	22,5	22,6	61,2	62,8	10,6	9,5	5,3	5,4	47,5	48,0	45,4	44,7	1,8	1,9	2,5	10,0
Russia	5,0	10,0	5,0	35,0	70,0	40,0	20,0	15,0	2,0	5,0	17,0	9,0	80,0	85,0	1,0	1,0	5,0	1,0
USA	40,0	40,0	25,0	25,0	25,0	25,0	10,0	10,0	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	10,0	-
Japan	1,0	0,0	39,0	40,0	47,0	47,0	13,0	13,0	0,1	0,5	42,0	41,6	56,9	56,9	1,0	1,0	0,5	0,0

Legend: data in bold are estimated
data underscored are where flow table classes have been converted to consistence classes: (S1=F1, S2-S3=F2-F3 ecc.)

Fig. 4. Estadísticas de producción en Europa y el mundo según características. (ERMCO. European Ready Mixed Concrete Organization., 2013)

Los porcentajes de producción a nivel europeo están incrementando poco a poco tal como lo indica la figura 4 y es una tendencia en aumento. Sin embargo el uso de SCC para construcciones arquitectónicas es aún limitada pero con grandes expectativas de crecimiento basadas en el desarrollo técnico de material y su aplicación en la industria de la construcción (Byfors, 1999), llegando a lo que se considera la nueva normalidad.

Conclusiones

El desarrollo de los HA han permitido ampliar el campo de acción de los materiales base cemento, gracias a las características incorporadas por medio de las adiciones y los aditivos, consolidando las cualidades propias del hormigón (resistencia a compresión, moldeabilidad, durabilidad) y además hemos añadiendo prestaciones inimaginables del tipo “tailor-made”.

Pero la complejidad de las dosificaciones (mezclas ternarias y cuaternarias) han variado las características del hormigón desde los procesos de diseño de la dosificación, durante los procesos de elaboración, mezcla, y finalmente durante el

proceso constructivo desde el vertido hasta su endurecimiento. Todo este proceso es aún desconocido y está en fase de investigación. Inclusive en algunos casos no se han identificado los efectos secundarios consecuencia de estas mejoras de las propiedades. A este hecho se suma la dificultad de caracterizar el hormigón en estado fresco.

Pero existe la noción que estamos a las puertas de uno de los avances más importantes en la tecnología del hormigón durante las últimas décadas. Gracias a los avances como.

- Mayor cantidad de adiciones de diferentes tamaños y clases.
- La evolución en el área de la química de los aditivos.
- La necesidad de obtener materiales más sostenibles
- El desarrollo en el área de la nano-tecnología de los materiales
- Incorporación de técnicas de caracterización en estado fresco.

Permiten al hormigón ser actualmente, seguir siendo y continuar en un futuro, el material de mayor uso en la construcción.

3. Edades tempranas en HAC con adiciones.

Introducción

El término “edades tempranas” (ET), comienza con el amasado y termina con el grado de madurez necesaria para la aplicación del material dentro del proceso constructivo (Berstrom, 1983). Sin embargo queda claro que la importancia del concepto no pasa por determinar un límite artificial que nos defina las diferentes etapas del proceso de endurecimiento. El concepto de “madurez” no se puede generalizar de acuerdo con un solo parámetro como es la trabajabilidad, rigidez, grado de hidratación, tasa de exudación, sino que obedece a una estructura más compleja, multivariable de características que se relacionan entre ellas, donde la proporción de crecimiento entre unas y otras condicionan la aparición de puntos destacados “key points” (KP). Se han determinado diferentes definiciones del concepto ET, relacionadas al campo de estudio, propiedades del hormigón, retracción, fluencia y relajación de tensiones (figura 5) ((Mehta & Monteiro, 2006) (Holt, 2001) (Wongtanakitcharoen & Naaman, 2007) (Brooks & Megat-Johari, 2001) (Holt & Leivo, 2004) en (Nehdi & Soliman, 2011)). Las ET se pueden definir como el lapso de tiempo durante el cual el material desarrolla la rigidez. En este periodo ocurren los KP como consecuencia de los procesos de hidratación y las condiciones ambientales, el hormigón se puede ver más afectado por esos KP desencadenando la aparición de micro-fisuras y grietas. Tomaremos como referencia las primeras 24 horas después de la colocación del HAC como las edades tempranas en este estudio.

Early-age period	Field of study	Reference
First 1–2 days	Concrete properties	Mehta and Monteiro (2006)
Up to 48 h	Concrete properties	Rilem (1981)
4 days after casting	Strength	Kahouadji <i>et al.</i> (1997)
24 h after placing concrete	Shrinkage	Holt (2001); Wongtanakitcharoen and Naaman (2007)
24 h after placing concrete	Shrinkage and creep	Brooks and Megat-Johari (2001)
24 h after placing concrete	Creep and relaxation	Holt and Leivo (2004)
5 days after casting	Shrinkage and creep	Altoubat (2002)
5 days after casting	Creep	Østergaard <i>et al.</i> (2001)
3 days after placing concrete	Strength	Khan (1995); Oluokun <i>et al.</i> (1991a)
Up to 7 days after casting	Shrinkage	Nassif <i>et al.</i> (2003)
Up to 7 days after casting	Strength	Kovler <i>et al.</i> (1999)
Up to 7 days after casting	Creep and relaxation	Pane and Hansen (2002)
Up to 7 days after casting	Creep	Bissonnette and Pigeon (1995)

Fig. 5. Recopilación de definición del periodo edades tempranas dependiendo del campo de estudio. (Nehdi & Soliman, 2011)

Tal como indicaba (Berstrom, 1983), el interés por la ET va a ir en aumento. La necesidad de enfocar la investigación en controlar los procesos que ocurren durante las edades tempranas será un pilar importante en el desarrollo de los materiales base cemento. De la misma manera que hace 30 años, el interés actual es también sobre esta etapa. Los hormigones avanzados por todas las características enumeradas en el capítulo anterior, han sufrido un cambio en sus propiedades en estado fresco, y como hace 30 años todavía hablamos de fisuración, retracción, viscosidad e hidratación y condiciones ambientales entre otros. Pero además con otras variables adicionales: reducción de cemento, características de la interface, variación de tipos de áridos por cuestiones ambientales, nuevas adiciones y aditivos que nos mejoran las propiedades pero de manera simultánea nos varían la viscosidad de la mezcla y el comportamiento en estado fresco (Kovler & Roussel, 2011). Las efectivas herramientas tecnológicas nos permiten la evolución del material, compensando la variación de las propiedades con el objetivo final: un hormigón en EE de buena calidad y durable. Es en la etapa de las ET identificada con los parámetros anteriores donde se trabajó en los procedimientos de control de fisuración, una vez identificado las circunstancias que la generan (Puentes, et al., 2015) (Puentes, et al., 2015).

Propiedades HAC en edades tempranas.

Reología

Tal como indica el RILEM TC 174 –SCC en el capítulo III de su informe (Tangtermsiriku & Kamal, 2000) la propiedad básica que influye en el desempeño del hormigón en estado fresco es su comportamiento reológico, inclusive ha sido la parte fundamental en el desarrollo de los HAC (figura 6). En EF puede ser descrito como una suspensión de partículas, aunque mucho más complejo y determinado por el tamaño de las partículas dependientes de las relaciones físicas de los componentes de la mezcla y las reacciones químicas que se producen después del vertido. Como se ha indicado, una de las diferencias fundamentales frente a los HC es la relacionada con la autocompactibilidad. Este comportamiento es estudiado interrelacionando la deformación y el flujo del material, analizado a través del diagrama de la curva de flujo que representa el esfuerzo aplicado (τ tensión de corte) y el de la velocidad de deformación (u) (Zerbino, et al., 2006) (Ferraris, 1996), según el modelo Bingham. El modelizar este comportamiento

permite obtener dosificaciones con una capacidad para fluir y llenar todos los rincones del encofrado sin perder las características de homogeneidad ni tener segregación. Para evaluar esta capacidad se han determinado diferentes métodos de evaluación que incluyen las variables de fuerza, deformación y el tiempo (Esping, 2007) (Takada & Tangtermsirikul, 2000).

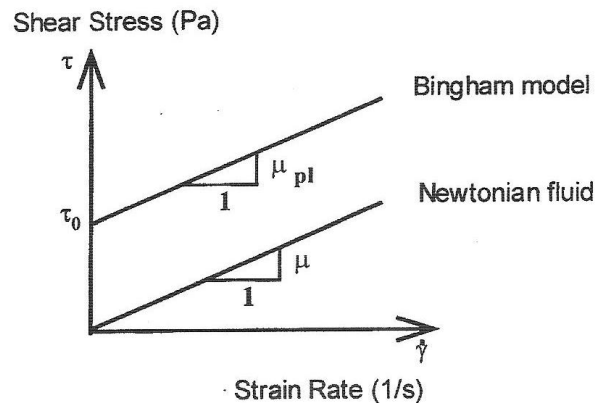


Fig. 6. Modelo reológico Bingham considerado el más adecuado para describir el comportamiento de SCC en estado fresco. (Tangtermsiriku & Kamal, 2000)

Los dos aspectos fundamentales que condicionan esta propiedad son: la reducción de la fracción volumétrica del esqueleto granular y/o con la incorporación que finos en la mezcla que reducen el límite elástico (Yammine, et al., 2008), rellenando los espacios vacíos y provee una capa lubricante alrededor de los áridos, mejorando la compacidad de la mezcla tal como lo indica K. Scrivener análogamente, con el fractal "Appolonian Gasket". (Fig. 7) (Scrivener & Kirkpatrick, 2008). Al mismo tiempo y como segundo aspecto, el uso de superplastificante produce efectos de repulsión sobre las partículas de cemento en las que actúa como resultado de la acción química de los eslabones de las largas cadenas químicas de los SP.

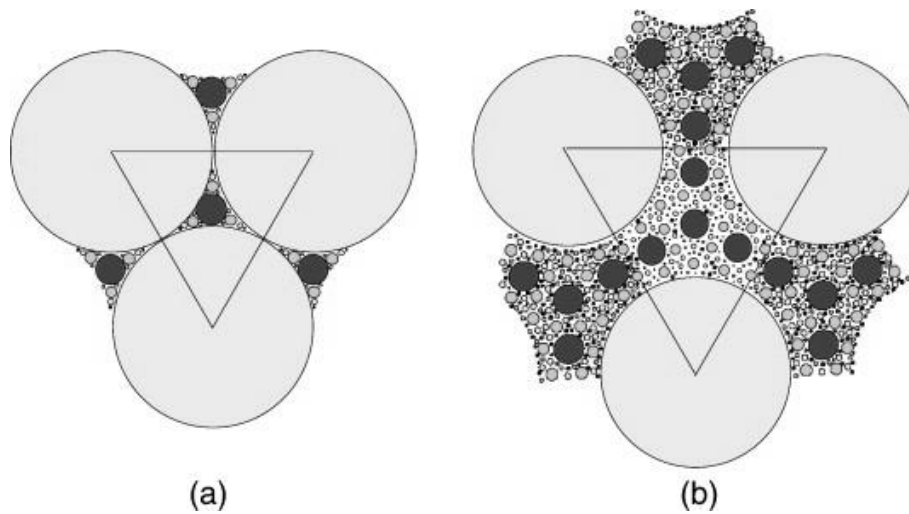


Fig. 7. Esquema basado en el fractal (a), donde se caracterizan esquemáticamente los conceptos de aumento de finos y repulsión (b). (Scrivener & Kirkpatrick, 2008)

Trabajabilidad

Las características de los HAC en estado fresco están relacionado con sus requerimientos funcionales de colocación en obra (RILEM TC 188-CSC, 2006) (Rigueira Victor, 2007) (RILEM TC 174-SCC, 2000):

- Capacidad de llenado: Se refiere al completo llenado del encofrado, incluidas las complejas formas del molde e inclusive todo alrededor del refuerzo colocado. Esta capacidad de fluir está condicionada a un equilibrio entre la capacidad de deformación y la velocidad de deformación. Para obtener esta propiedad en teoría es necesario reducir la fricción entre los áridos a través del aumento de este inter-espacio o rellenándolo. Esta característica está vinculada al comportamiento reológico de los HAC.
- Capacidad de paso: Se refiere a la capacidad de superar los obstáculos del encofrado para el llenado completo a través de las zonas estrechas y las reducciones de sección. En este parámetro se incluye las reducciones que se presentan en los nudos de los elementos estructurales donde coinciden diferentes formas geométricas y la densificación de refuerzos. El bloqueo ocurre generalmente cuando los espacios por donde debe fluir el hormigón se colapsa (arco de bloqueo, fig. 8), por un tamaño inadecuado de los áridos en los espacios libres por los cuales debe fluir el hormigón, también por una cantidad de áridos de gran tamaño en la mezcla. Se puede reducir

la tendencia de bloqueo aumentando la cohesividad de la mezcla y actuando sobre el árido.

Técnicas para mejorar la capacidad de paso con la cohesividad:

- Reducir la relación agua/finos
- Incorporación de agentes moduladores de viscosidad.

Técnicas para mejorar la capacidad de paso relacionada con el tamaño:

- Reducir la cantidad de volumen de árido en la mezcla
- Reducir el tamaño máximo de árido.

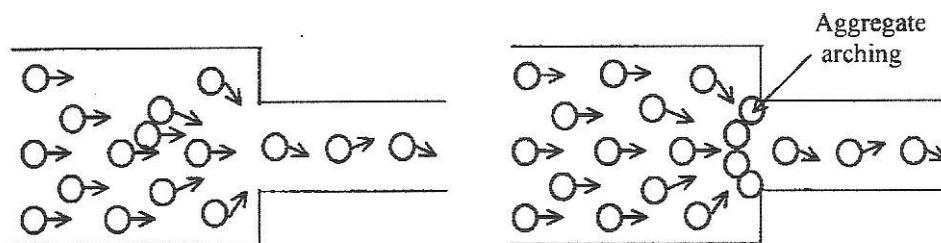


Fig. 8. Esquema de formación del arco de bloqueo. (Tangtermsiriku & Kamal, 2000)

- Resistencia a la segregación: Después del mezclado, se debe mantener la homogeneidad en los procesos constructivos de transporte y vertido. La resistencia se ofrece frente a los procesos dinámicos y estáticos de colocación y posteriores de exudación y asentamiento. Para mantener esa capacidad se debe reducir la migración de agua libre en la mezcla, definida como la que no está adherida a una partícula sólida. Se puede reducir la cantidad de agua libre con el uso de gran cantidad de finos. Esto representa un aumento de la superficie específica que puede retener el agua libre, confinándola. La incorporación de agentes moduladores de viscosidad impiden los movimientos del agua libre efectivamente.

Técnicas para reducir la separación de sólidos:

- Limitar el contenido de áridos.
- Reducir el tamaño máximo de los áridos
- Reducir la relación agua/finos
- Agentes moduladores de viscosidad

Técnicas para minimizar la exudación.

- Reducir el contenido de agua
- Reducir la relación agua/finos.
- Incorporación de finos con alta superficie específica.
- Agentes moduladores de viscosidad

Retracción y fisuración a ET

La relación entre retracción y fisuración aún no ha sido completamente identificada, se ha determinado que existe un grado de dependencia entre ambas variables, aunque no se ha identificado una relación directamente proporcional (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007).

Retracción.

La retracción básicamente es la variación volumétrica del material durante el proceso de endurecimiento. La retracción se presenta tanto en las ET como en EE (Holt & Leivo, 2004) (figura 9), han determinado como límite artificial de 24 horas para enfocar la retracción durante las edades tempranas. Durante esta primera etapa se presentan las retracciones denominadas así:

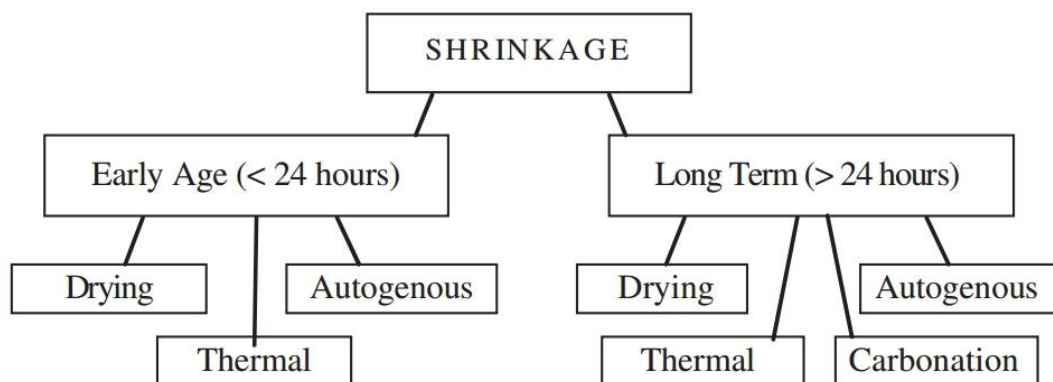


Fig. 9. Diagrama de retracción por etapas y tipos. (Holt & Leivo, 2004)

- La retracción por secado ocurre durante las primeras horas después de su colocación y se desarrolla en la superficie del hormigón en estado fresco. La pérdida de agua por evaporación desde la superficie excede la cantidad

de agua por exudación, comenzando a secarse produciendo una elevada tensión capilar cerca de la superficie. La pérdida de agua está influida por las condiciones ambientales de temperatura, baja humedad relativa, elevada velocidad del viento, ingredientes de la mezcla (naturaleza y proporciones) (Transportation Research Board of the National Academies, 2006). Se considera que este tipo de retracción está condicionada a los fenómenos y procesos que afectan al agua dentro del proceso de fraguado.

- Retracción autógena es definida como la variación macroscópica de volumen que ocurre cuando no hay transferencia de humedad del entorno, a diferencia de la retracción química que es una reducción *interna* del volumen mientras que la retracción autógena es una reducción *externa* de cambio de volumen.
- Retracción térmica como indica su nombre, está sujeta a los cambios de volumen producidos por los cambios térmicos.

Fisuración.

Resumiendo, tal como indica (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007) tres fenómenos son necesarios para la aparición de la fisuración a ET.

Primero un cambio dimensional (retracción), segundo, esta deformación produce un estado de tensión y tercero, si la tensión es superior a la capacidad de resistencia a tracción del hormigón en ese momento, la aparición de fisuras está asegurada (figura 10).

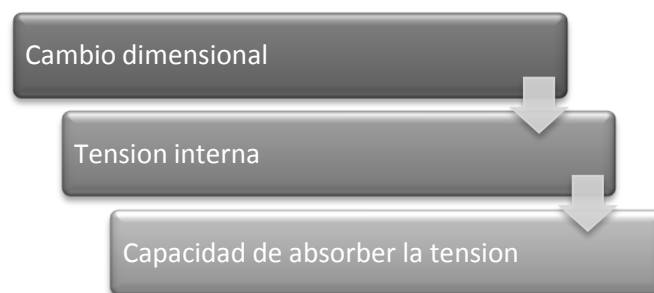


Fig. 10. Resumen de fenómenos necesarios en la aparición de fisuras a ET.

Las consecuencias de la aparición de fisuras en el hormigón aparte de ser consideradas estéticamente negativas tienen otra serie de consideraciones que afectan seriamente las propiedades:

- Incremento de la permeabilidad, esto afecta directamente a la reducción de la sección de recubrimiento de las barras de acero en el hormigón reforzado, comprometiendo la durabilidad.
- La permeabilidad permite la entrada de agentes químicos que puedan afectar directamente el hormigón, reduciendo su resistencia.
- La generación de microfisuras en el elemento de hormigón determina zonas de reducción de resistencia, cuando el hormigón entre en carga por condiciones estructurales existe la probabilidad de puntos de inicio de nuevas grietas y fisuras.

Método y técnicas de medida.

El desempeño y durabilidad del material en EE depende de la evolución de la micro-estructura durante las ET. De ahí radica la importancia de esta etapa. Una nueva aproximación considera a la evolución de los materiales base cemento en un proceso secuencial en función del tiempo, determinando su comportamiento posterior en las siguientes etapas (Barluenga, et al., 2013). Tal como redacta en la publicación posterior al 12º International Congress on the Chemistry of Cement realizado en Montreal en el año 2007 (Kovler & Roussel, 2011), enuncia que se ha marcado una tendencia en un intento de encontrar una correlación entre las propiedades del hormigón endurecido, hormigón fresco y durabilidad, como resultado se han encontrado que ciertas correlaciones funcionan bien. Muchos artículos publicados posteriormente se enfocan en el desarrollo de nuevos métodos de ensayo, interpretación de los ensayos y elaboración de modelos que puedan predecir el desarrollo de las propiedades y los cambios bajo condiciones específicas del hormigón en estado fresco y sus consecuencias en estado EE. Otro grupo de publicaciones están enfocadas en la variación y efecto en las propiedades del hormigón en estado fresco bajo la influencia de diferentes factores que incluyen adiciones y aditivos nuevos incorporados a las mezclas. También pronostica que habrá un mayor enfoque de los estudios en los efectos

controvertidos de las propiedades del hormigón, cuando un cambio positivo en una propiedad provoca un efecto adverso en otro anunciándola con algunos ejemplos.

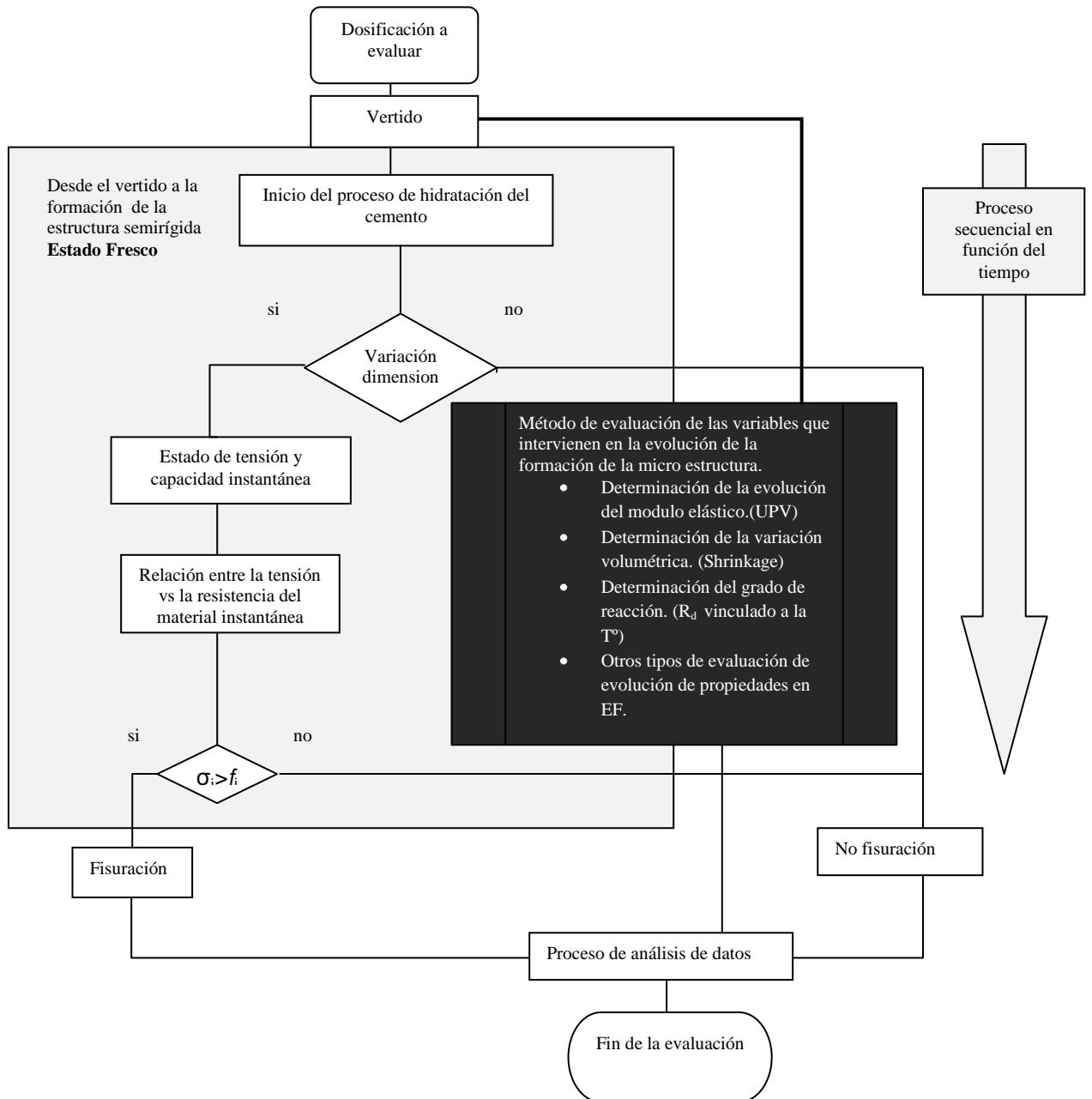


Fig. 11. Esquema básico de la metodología utilizada.

Pero la dificultad de caracterizarla radica en la heterogeneidad del material, para detectar la evolución desde el vertido hasta convertirse en un material rígido. Varios grupos de investigación han propuesto utilizar diferentes técnicas de

caracterización y recomendaciones. Por un lado se ha propuesto a través de técnicas sensibles a los cambios de volumen, al desarrollo del esqueleto sólido y a la evolución de la estructura rígida, para determinar la transición de un estado fluido a un estado sólido (Sant, et al., 2009). La figura 11 presenta el esquema básico con la metodología que se ha utilizado para la realización de los estudios experimentales de la presente tesis. La fisuración de las muestras durante los ensayos, se ha potenciado mediante la aplicación de una corriente de aire que fuerce la evaporación del agua.

El estudio se plantea en evaluar la variación de las propiedades como resultado de los procesos químicos, físicos y los efectos en la fisuración en las ET. Se han tenido en cuenta los procesos de fraguado, exudación y tasa de evaporación.

También los relacionados con la hidratación del cemento, como son la formación de la micro-estructura, la variación de temperatura y las condiciones ambientales. Una vez identificados estos parámetros como los más relevantes dentro del proceso (Bentz, 2008), se ha procedido a determinar las técnicas de evaluación más adecuadas.

Ensayos para determinar la evolución de la micro estructura a ET.

Las técnicas utilizadas en este estudio están clasificadas según la sensibilidad a su objeto de estudio. De esta forma se presentan en tres grupos: las técnicas sensibles al cambio de volumen, al grado de reacción y al desarrollo de la estructura sólida.

Todas las técnicas utilizadas, tienen en común la posibilidad de identificar durante todo el proceso de solidificación y rigidización los puntos claves relacionados con los tres parámetros anteriores, al variar los componentes las técnicas de monitorización permiten identificar los efectos de cada variación en un método comparativo. La necesidad de plantear como constante la relación agua/cemento, está basada en el principio identificado como separación sólido–sólido del sistema (floculación vs dispersión) (Sant, et al., 2009) (figura 12). El punto de partida del proceso de solidificación es el mismo en todas las dosificaciones. Sin diferencias significativas en el inicio de la separación solido-solido, que afecten la evolución de la micro-estructura a partir de este principio físico.

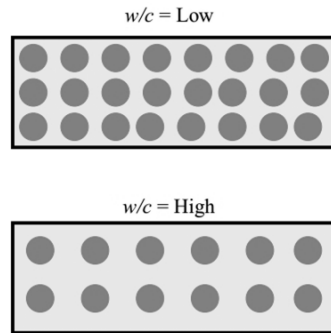


Fig. 12. Ilustración de la variación del sistema de cemento (bajo y alto) a/c. (Sant, et al., 2009)

Otro punto condicionante dentro del desarrollo metodológico empleado, incluido en el objetivo de la tesis es el estudio de la fisuración. Por lo cual se ha diseñado un procedimiento marco donde se potencia la fisuración máxima de las muestras (corriente continua de aire) de 3m/s durante la 6 primeras horas después del vertido y mientras se realizan los ensayos. Al mismo tiempo se han mantenido constantes las condiciones ambientales del laboratorio de 25°C-26°C y 50-55% RH. Con estas condiciones el efecto de cada uno de los componentes se ha identificado al establecer un patrón de evolución del proceso de hidratación y el efecto de cada de las variaciones estudiadas en la fisuración (Kronlöf, et al., 1995) (Kraai, 1985) (Barluenga, et al., 2013) (Puentes, et al., 2013).

- **Retracción:** Este ensayo básicamente intenta identificar el cambio dimensional lineal desde el EF hasta el EE. Se puede medir en sentido vertical, en sentido horizontal o en combinación de ambas direcciones. La realización puede ser llevada a cabo por medidores de desplazamiento tipo LVDT conectados a registradores digitales. El ensayo de medida de retracción libre incorporado en este estudio es de retracción horizontal. A diferencia del ensayo que describe el Japan Concrete Institute (Japan Concrete Institute, 1999) en (Holt, 2001) y (Kronlöf, et al., 1995), que mide el desplazamiento de dos medidores LVDT colocados en las caras opuestas del molde y en contacto con el material a través de la pared del molde. Se utiliza el mismo principio de ensayo, pero solo incorpora uno de los medidores LVDT en un lateral de la muestra, mientras que en el otro se procede a anclar el material a través de un gancho fijo a la pared del molde (Austrian Standards Institute ASI, 2009). Para eliminar el rozamiento

entre el material fresco y el molde, sobre el fondo y los laterales se coloca una película de polietileno y líquido desencofrante.

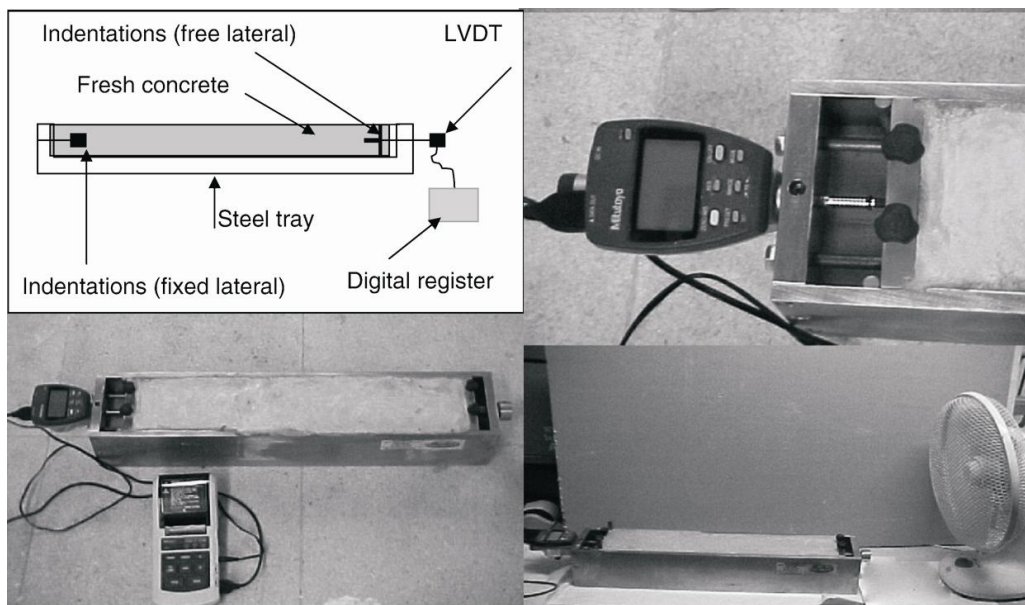


Fig. 13. Montaje de ensayo de retracción. (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007)

Se ha escogido este ensayo por su facilidad de reproducibilidad, su grado de sensibilidad y por facilitar junto a las condiciones ambientales de desecación el complemento con otro tipo de ensayos simultáneamente (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007) (figura 13).

- Temperatura: A través de la datos calorimétricos combinados con difracción de rayos X se ha demostrado que la evolución en las fases de hidratación está estrechamente ligada a los eventos del flujo de calor de la mezcla durante el proceso de hidratación (Hesse, et al., 2011). La interpretación de los cambios de temperatura son viables de relacionar con los procesos de hidratación mientras adquiere la estructura rígida inclusive en sistemas complejos.

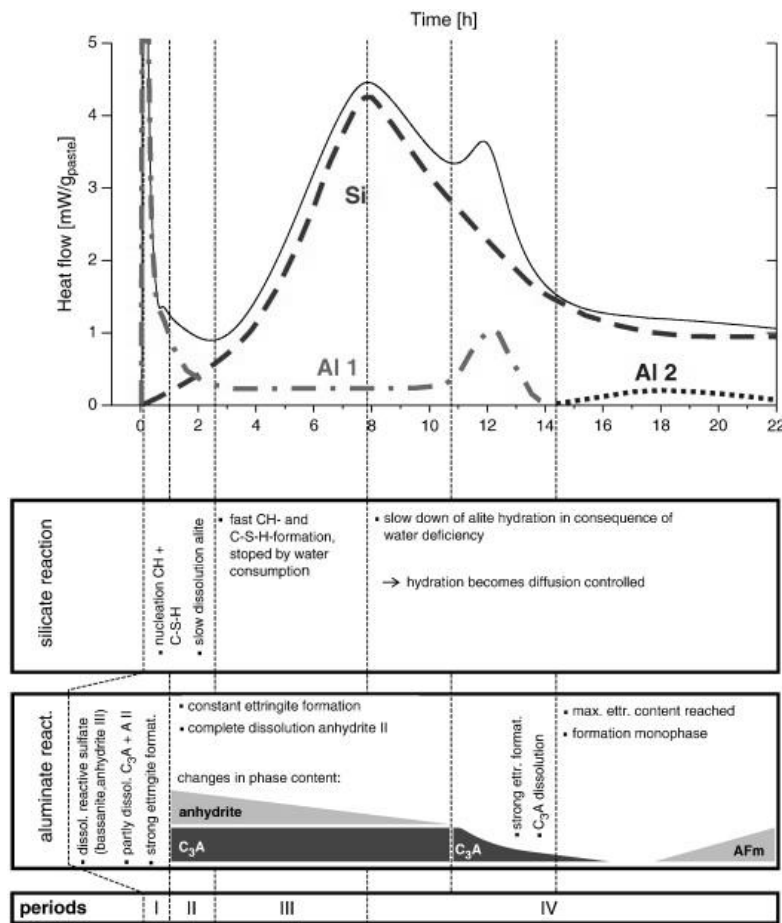


Fig. 14. Interpretación del flujo total de calor durante la hidratación temprana de OPC para la hidratación a 23 ° C según (Hesse, et al., 2011). Los periodos indicados con la nomenclatura según ((Taylor, 1997) en (Hesse, et al., 2011))

La evolución de la curva de temperatura la utilizamos en el presente estudio como una herramienta que indica la evolución del proceso de hidratación de cada una de las muestras, a partir de la variación con el patrón de evolución de la muestra de referencia nos indica el efecto de cada una de las adiciones usadas respecto a la referencia (figura 14). Se han podido identificar secuencialmente las cuatro etapas tal como indica la bibliografía de apoyo.

Otro aspecto relevante dentro del proceso de hidratación es el que está relacionado con el grado de madurez y con la temperatura, como indica V. Waller en (Waller, et al., 2004), “El concepto de madurez se introduce para describir el nivel de desarrollo del proceso de hidratación del hormigón”. A través del historial de temperatura desde el mezclado se puede correlacionar la

evolución de las características, este estudio se enfoca en el desarrollo de la resistencia y permite la comparación de diferentes tipos de hormigón con referencias a diferentes aplicaciones durante varios años en Europa. El concepto se ha utilizado para determinar una comparativa entre las diferentes dosificaciones utilizadas en el presente estudio, determinando el grado de madurez relacionado al grado de hidratación a través de la evolución de la temperatura durante las primeras 24 horas ($R_{d,24}$) (Barluenga, et al., 2013). Aunque el objetivo final del presente estudio no es la determinación de la resistencia, se ha podido explicar a través de esta aplicación (método de evolución de la temperatura) la correlación con otras características y propiedades del hormigón durante la evolución del proceso de hidratación.

.

- Grado de reacción ($R_{d,24}$)

Se ha medido la Temperatura (T°) del laboratorio y la variación de la T° de la muestra, para poder medir la cantidad de calor aportado por la muestra por el proceso exotérmico de la reacción durante la hidratación. La tasa de hidratación se ha estimado proporcionalmente a la diferencia de T° (ΔT) definida en función del calor aportada por la muestra en cualquier punto del ensayo (Poppe & De Schutter, 2005). El tiempo considerado en el estudio son las primeras 24 horas según la siguiente ecuación (Ec. 3.1).

$$R_{d,24}(t) = \int_0^t \Delta T / \int_0^{24h} \Delta T$$

El parámetro $R_{d,24}$ permite una fácil comparación de la evolución de la hidratación entre las distintas mezclas consideradas en el estudio basadas en la T° (Barluenga, et al., 2013) (Puentes, et al., 2012).

- Velocidad de impulsos ultrasónicos (UPV).

La técnica de velocidad de impulsos ultrasónicos comúnmente se ha usado como análisis en el deterioro del hormigón (figura 15). La velocidad de transmisión de la onda da nociones del grado de deterioro o como control de calidad. Sin embargo, su uso no se limita a este importante aspecto (Naik, et

al., 2004). Se han determinado otros aspectos relevantes en la caracterización del hormigón como son: la estimación de la resistencia del hormigón, el establecimiento de la homogeneidad del hormigón, la durabilidad del hormigón, la medida de profundidad de fisuras en la superficie del hormigón, la determinación del modulo de elasticidad dinámico (desarrollado en el artículo VIII en los anejos del presente documento) y por último el que más nos interesa en este momento, el estudio en la hidratación del cemento.

Bajo la ventaja de no ser un método destructivo, la monitorización de los cambios en la estructura interna de una misma muestra de hormigón durante las primeras horas después del vertido ha llevado a varios investigadores a implementar su uso con un alto grado de éxito (Bentz, 2008) (Voigt, et al., 2005) (Robeyst, et al., 2008). Varios estudios han establecido que la evolución de la UPV depende de los procesos de hidratación y se relacionan a los cambios físicos y su comportamiento mecánico (Ye, et al., 2004) (Trtnik, et al., 2008) (Sant, et al., 2009) (Barluenga, et al., 2013).

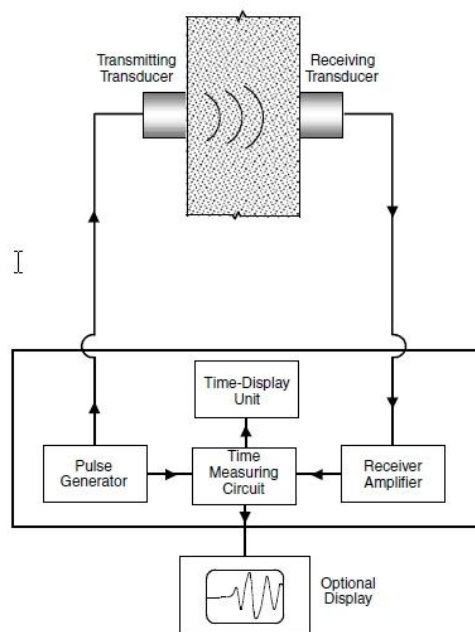


Fig. 15. Diagrama esquemático del circuito de UPV. (Naik, et al., 2004)

La técnica utilizada ofrece muchas ventajas, sin embargo hay que tener en cuenta los factores que afectan la UPV (Naik, et al., 2004). Se presenta una división entre los factores: el primero resulta directamente de las propiedades

del hormigón y un segundo grupo considerados como factores adicionales, relacionadas con el procedimiento de ensayo y condiciones ambientales.

Efecto de los propiedades del hormigón:

- Tamaño de los áridos, clasificación, tipo y contenido.
- Tipo de cemento.
- Relación agua-cemento.
- Adiciones.
- Edad del hormigón.

Otros efectos:

- Contacto de los transductores
- Temperatura del hormigón.
- Humedad y condiciones de curado.
- Longitud del recorrido de la onda.
- Tamaño y longitud de la muestra.
- Nivel de tensión al que está sometida la muestra.
- Presencia de refuerzo según el caso.

Estos efectos son pieza fundamental a tener en cuenta en la metodología aplicada del presente estudio. Como se ha indicado, su fortaleza está en identificar la uniformidad del hormigón y la sensibilidad a diferentes variables. Es éste el enfoque que se utiliza para determinar las variaciones que afectan a los procesos relacionados con la evolución de la estructura rígida, durante el proceso de hidratación del cemento y su relación con los diferentes materiales que componen las dosificaciones, teniendo en cuenta los factores mencionados anteriormente y la fisuración. Cabe destacar que la aplicación de la técnica en el laboratorio facilita mantener constantes los dos tipos de factores identificados anteriormente, y así poder determinar comparativamente la variación y su efecto directo.

- Presión capilar.

Durante la formación del pseudo-esqueleto sólido un parámetro a monitorizar es el rol del agua en el material durante la evolución del proceso (Hammer, 2006) (Slowik, et al., 2009) (Slowik & Ju, 2011).

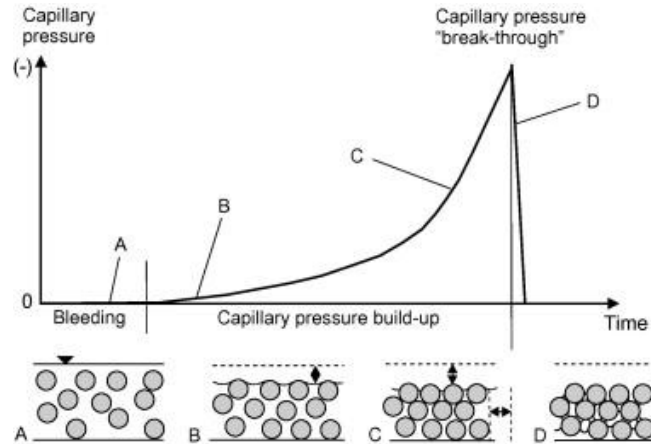


Fig. 16. Esquema de evolución de la presión capilar a edades tempranas. (Slowik, et al., 2008)

Se han identificado puntos importantes en el proceso de hidratación midiendo la evolución de la presión capilar como efecto de la pérdida de agua por exudación y la redistribución del agua dentro del sistema. Esta variación de la presión capilar en los poros se relaciona con la entrada de aire en el sistema (Hammer & Fossa, 2006) (Slowik, et al., 2008) (figura 16), comprobada en el estudio de Slowik a través de la monitorización de la conductividad eléctrica. La relación por la que se determina la inestabilidad dentro del sistema medida con la presión capilar obedece a la hipótesis de la formación del menisco en los poros, entre la superficie de las partículas sólidas (Esping, 2007) (figura 17). Cuando comienza el fraguado (inicio) tanto la presión capilar como la temperatura entran en la fase de aceleración, indicando el final de la fase durmiente. A una cierta presión, el radio del menisco crece permitiendo la entrada de aire generando tensiones capilares que pueden generar fisuras a edades tempranas. Este ensayo se ha aplicado en el estudio de la retracción y fisuración de HAC, aunque el objetivo solo se centra en la identificación del efecto de las adiciones (Leemann, et al., 2014).

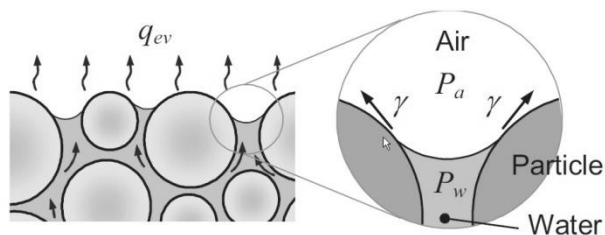


Fig. 17 Formación del menisco en los espacios entre partículas en la zona. (Esping, 2007)

De manera sencilla, la tensión capilar se puede ver como la fuerza de succión que conduce agua a la superficie dando lugar a un mayor asentamiento y retracción a edades tempranas. En su estudio (Wittmann, 1976) mostró que la presión capilar produce fuerzas de retracción entre las partículas, y demostró una correlación entre la tensión capilar y la retracción a edades tempranas. Para identificar los puntos importantes, se utilizó la descripción de Hammer donde caracteriza los eventos importantes que ocurren en la transición de la fase líquida y semilíquida (Hammer, 2006) (figura 18). Se ha podido determinar una presión inicial (PWP) que corresponde al peso de las partículas menos la presión hidrostática. Posteriormente y durante las primeras horas es cuando el valor alcanza el valor “cero” o “punto auto-portante” (PSS) identificado por Hammer. Es a partir de ese punto donde se alcanza una estructura rígida básica debido a la interconexión entre partículas sólidas. La siguiente etapa transcurre posteriormente y es donde ocurre una caída en los valores negativos, correspondientes a la succión del agua (tensión del agua dentro de los poros) y que está relacionado con el fraguado del hormigón.

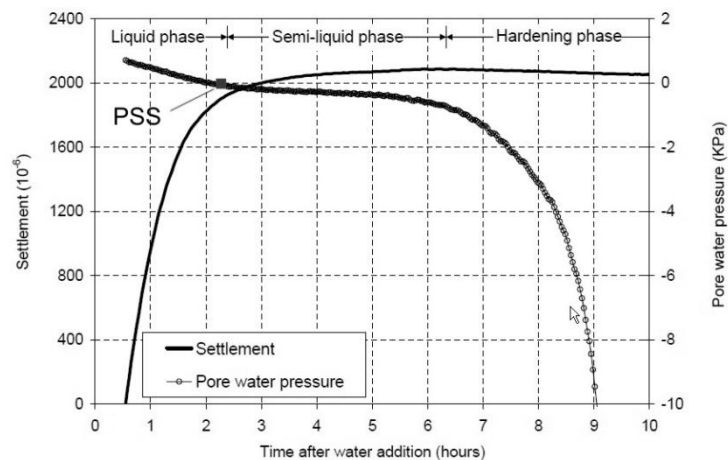


Fig. 18. Identificación del PSS. (Hammer, 2006)

La identificación de estas etapas y puntos claves son fundamentales en el desarrollo del presente estudio, complementados con la información obtenida con los diferentes ensayos enunciados.

Estas pueden ser consideradas las técnicas fundamentales para determinar la evolución de la micro estructura a ET que han permitido elaborar un mapa de evolución de la estructura rígida y sus consecuencias en el desarrollo de la

fisuración a edades tempranas y en las propiedades mecánicas en estado endurecido.

- Pérdida de peso.

Los procesos relacionados en torno a la pérdida de agua por desecación superficial se miden con la determinación de la pérdida de peso. La desecación superficial está afectada por las condiciones ambientales de viento, temperatura y humedad relativa (Holt & Schodet, 2002). La viabilidad del ensayo se ha demostrado en estudios anteriores (Barluenga, et al., 2013) donde se ha realizado el ensayo de manera simultánea con el ensayo de retracción. La muestra se ha colocado sobre una balanza conectada a un ordenador donde se registraron los datos de la pérdida de peso por efecto de las variables ambientales potenciadas por la exposición superficial de la muestra más la aplicación a una corriente continua de aire de 3 m/s durante las 6 primeras horas tal como indica la imagen del montaje.

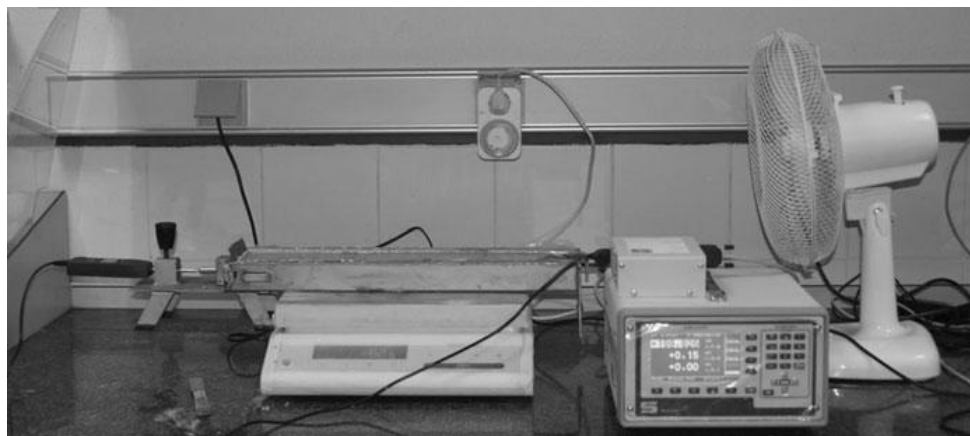


Fig. 19. Montaje del experimento de retracción y pérdida de peso a edades tempranas.
(Barluenga, et al., 2013)

- Fisuración.

Para determinar las circunstancias bajo las cuales están realizados los ensayos y para determinar de manera medible los efectos de las variaciones y la identificación de los fenómenos más significativos en la aparición de fisuras

durante el proceso de rigidización se ha incorporado el ensayo de Losa Kraai (Kraai, 1985). El ensayo no normalizado se ha modificado en el presente estudio reproduciendo los moldes del laboratorio de materiales de la ETSAM (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007).

El ensayo consiste en un molde de losa de 900 x 6000 x 50 mm con restricción doble de movimiento a través del uso de 10 perfiles en U de 42 ancho, 35 mm de longitud de alas y 125 mm de longitud, ancladas al fondo del molde. Los anclajes restringen el movimiento en los dos ejes horizontales. El molde está sellado para evitar las pérdidas de agua por sus paredes (figura 20). En pastas se ha realizado un ensayo adaptado de tamaño 390 x 390 x 40 mm y 4 perfiles en U, de medidas de 30 mm de ancho, 30 mm de longitud de alas y 200 mm de longitud ancladas al fondo de la bandeja (figura 21).

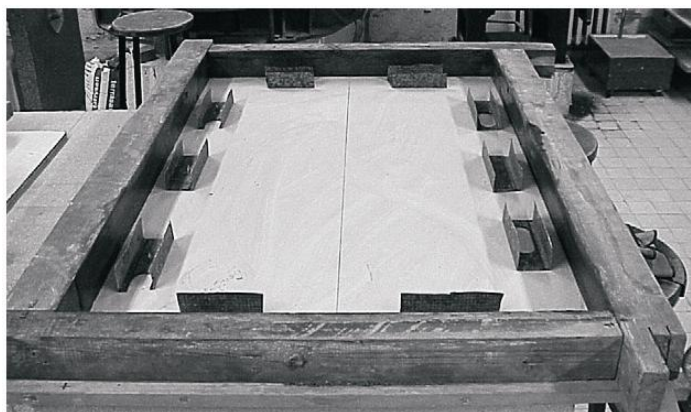


Fig. 20 Molde de doble restricción de movimiento para ensayo de fisuración. (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007)

El ensayo se ha realizado en las condiciones de laboratorio (22 ± 2 °C y 60 ± 10 % RH) y una corriente de aire continua durante las 6 primeras horas en la superficie libre de 3 m/s. El objetivo es aumentar la evaporación del agua en superficie por efecto de la exudación, mientras se restringe el movimiento de la losa durante el fraguado potenciando el efecto de la fisuración en superficie. El efecto de las condiciones se puede medir en la cara expuesta como consecuencia de la exudación. Las losas se desmoldan y se almacenan en el laboratorio. A la edad de 7 días se marcan las fisuras con tinta, midiendo su longitud y ancho utilizando calibre y regla calibrada para establecer una medida

comparativa respecto al área total de la muestra. La medida se realizó a esta edad al considerar que durante las edades tempranas el pequeño tamaño de la fisura y la superficie húmeda podría generar dificultades de lectura (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007).

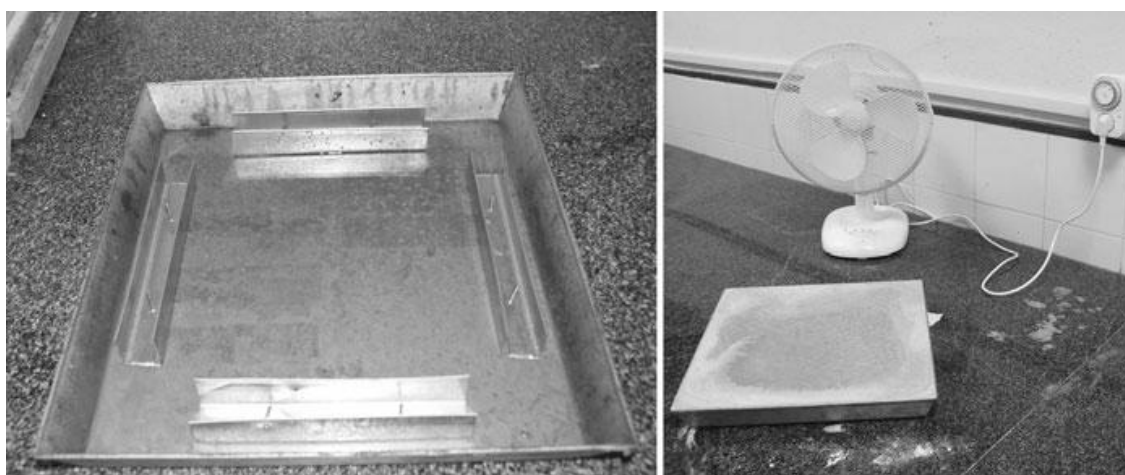


Fig. 21. Bandeja de retracción y montaje del ensayo para ensayo de fisuración de pastas.
(Barluenga, et al., 2013)

De manera simultánea a las técnicas anteriormente descritas se han implementado otra serie de ensayos de caracterización de las propiedades durante las ET y EE. Aire ocluido, fluidez, porosimetría, permeabilidad, resistencia a flexotracción, resistencia a compresión, densidad. Esta caracterización se realiza con el objetivo de establecer: por un lado las propiedades que se han identificado en el desarrollo de la metodología como constantes en la evolución del proceso de fraguado y por otro lado para identificar los resultados de las variaciones en las dosificaciones del estudio. Aunque el objetivo del presente estudio es la identificación en estado fresco de evolución de la estructura rígida, es necesario la realización de ensayos característicos en estado endurecido para determinar el efecto en la etapa final del hormigón, relacionado con la durabilidad del material y su comportamiento ante los agentes externos, ya que se considera fundamental metodológicamente la relación causa–efecto entre las ET y el EE (figura 22).

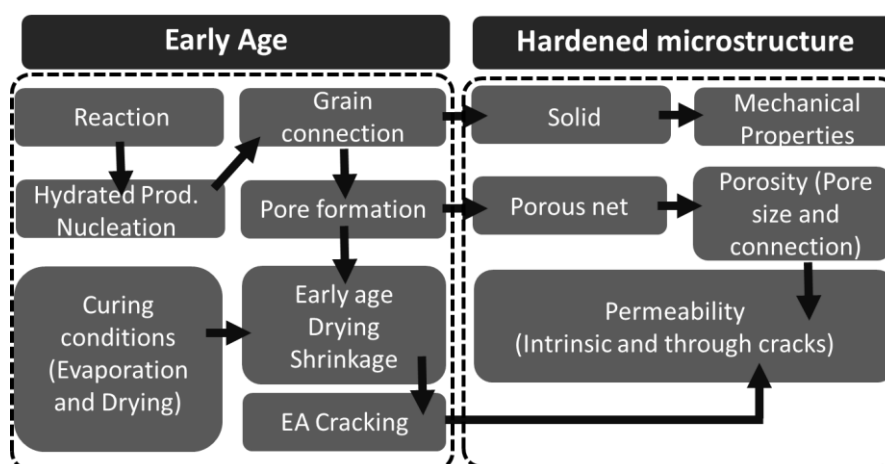


Fig. 22. Relación entre los parámetros a Edades Tempranas y la Micro estructura sólida.
(Barluenga, et al., 2014)

Ensayos propuestos en las diferentes etapas del hormigón:

- Ensayos en estado Fresco: los ensayos realizados en esta etapa tienen como objetivo identificar las características del hormigón relacionadas con su trabajabilidad y la variación de la propiedad como efecto de los materiales incluidos en la dosificación de los HAC.
 - Aire ocluido, realizado según norma (AENOR, 2009).
 - Ensayos de evaluación de fluidez de HAC (j-ring) (AENOR, 2010).
- Ensayos en estado endurecido: de la misma manera los ensayos en estado endurecido permiten identificar el resultado de estos efectos como consecuencia de la variación del proceso de hidratación a edades tempranas relacionando las dos etapas.
 - Ensayos de resistencia a compresión (pastas y hormigones) (AENOR, 2003) (AENOR, 2005).
 - Ensayos de resistencia a flexotracción (pastas y hormigones) (AENOR, 2005).
 - Ensayo de permeabilidad al vapor de agua (AENOR, 2010).
 - Ensayo de determinación del volumen de poros y distribución de poros por el método estándar de intrusión de mercurio (ASTM, 2004).
 - Ensayo para determinar la densidad en estado endurecido en probetas de hormigón y pasta. (AENOR, 2001) (AENOR, 2000).

Conclusiones.

Se han podido establecer las características y las propiedades más importantes a edades tempranas de los hormigones HAC, identificando cuales están relacionadas el proceso de formación de la estructura sólida y a su vez relacionada con la aparición de fisuras en el hormigón, a medida que adquiere la rigidez durante las primeras horas. Al determinar cuáles son los parámetros más importantes, hemos podido proponer una metodología que se aplica al estudio, donde se identifican los procedimientos que relacionan la formación de la estructura sólida y la fisuración. Las conclusiones más importantes desarrolladas en el capítulo se exponen a continuación.

- Se ha delimitado temporalmente el término de (ET) en el desarrollo del estudio, identificándolo como un proceso secuencial en el tiempo donde las variables de materiales de dosificación y condiciones ambientales afectan el proceso de hidratación. **(Artículo II, (Puentes, et al., 2012))**
- La identificación de las propiedades características de este tipo de hormigones ha permitido enfocar la metodología a aplicar en el presente estudio, determinando los factores y procesos más relevante en el desarrollo de la fisuración en los HAC, **(Artículo II, (Puentes, et al., 2012))**
- En el proceso secuencial ha permitido determinar cuáles son KP de las diferentes fases durante el proceso de rigidización. **(Artículo I, (Puentes Mojica, et al., 2010))**.
- La elaboración de una batería de ensayos simultáneos, permite identificar los factores más importantes durante el proceso, ya que se ha identificado que la fisuración es un efecto de la coincidencia de múltiples variables que intervienen en la hidratación del cemento. Se ha establecido que las reacciones químicas y físicas tienen como manifestación varias series de señales que indican el desarrollo, la velocidad y los cambios de tendencia dentro del proceso de endurecimiento, **(Artículo II, (Puentes, et al., 2012))**, **(Artículo IV,(Puentes, et al., 2013))**.

- El agua se ha identificado como el elemento que relaciona la mayoría de variables y permite la relación de las técnicas de medida. Todos los ensayos fundamentales del estudio son sensibles o están relacionados de manera indirecta a los cambios y la participación del agua en el proceso de hidratación, **(Artículo VI, (Puentes, et al., 2015))**.
- Por último se ha determinado que la fisuración está relacionada directamente con los procesos internos de hidratación y con las condiciones ambientales del entorno. Por eso la importancia de proponer una batería de ensayos que permitan la monitorización simultánea de las variables más importantes **(Artículo I, (Puentes Mojica, et al., 2010))**, **(Artículo IV, (Puentes, et al., 2013))**.

4. Monitorización a edades tempranas

Introducción.

El capítulo 4 recoge y describe los materiales y métodos usados en el presente estudio. Se establecen la dosificación de referencia y las variables utilizadas en los diferentes tipos de adiciones y aditivos. Finalmente se describen los procedimientos de ensayo, los montajes y equipos durante la monitorización de cada una de las muestras.

Las adiciones minerales se han convertido en parte fundamental de los materiales base cemento y son uno de los componentes básico junto al cemento, agua, aditivos, fibras y áridos (Barluenga, et al., 2013).

En los materiales incorporados, como es el caso del filler calizo para los HAC, se ha definido la cantidad adicionada según estudios anteriores (Domone, 2006) (Zhang, et al., 2009) (Ye, et al., 2007) (Craeyea, et al., 2010) (Esping, 2007). De igual manera se han establecido las cantidades para los diferentes tipos de aditivos, adiciones y las fibras (Cassagnabère, et al., 2010) (Diamantonis, et al., 2010) (Leemann, et al., 2014) (Puentes, et al., 2015).

Materiales y diseño de mezclas.

A lo largo de este estudio se han realizado diferentes dosificaciones de acuerdo a las variaciones de materiales incluidos en las tablas 1 y 2, donde se presentan la composición de las pastas fluidas de HAC y las composiciones de HAC que se han utilizado respectivamente de acuerdo con los diferentes materiales.

- Un cemento tipo I-42,5R, UNE-EN 197-1:2000 (AENOR, 2000) suministrado por la empresa Cemento Portland Valderrivas.
- Filler calizo Betocarb® P1-DA (CA), 85+5%, ≤63µm, suministrada por Omya Clariana S.L (figura 23).
- Un reductor de agua de alto rango (HRWRA), de base policarboxilato: Glenium® ACE 425, producido por BASF.
- Un reductor y adición de sílice NS Ulmix® (u) con una densidad a 20°C de 1,06±0,02g/ml y un contenido sólido de 29,7±1,5% desarrollado por SL

Industries Ulmen Europe, que combina un superplastificante y nanosílica en un solo producto. Este último producto mejora las características en estado endurecido, mejorando la trabajabilidad sin segregación en estado fresco (Sobolev, et al., 2006).

- Un tipo de adición de sílice, una micro-sílice condensada (MS), MEYCO MS 610 (ms) (densidad real de 2,3 g/cm³, densidad aparente de 0,2 g/cm³ y un contenido de >90% de SiO₂), suministrada por BASF.
- Una nano-sílice (NS) comercializada en una suspensión acuosa, MEYCO MS 685 (n), suministrada por BASF (densidad de 1,134±0,003 g/cm³ a 20°C. El contenido sólido de la suspensión a 100°C es de 22±1,5%.
- Metakaolin (MK) OptipozzTM (promedio de tamaño 1,35µ) producido por Burgess Pigment Company y suministrada por Omya Clariana S.L.
- Arena (0-4 mm) y árido rodado (4-20 mm) de origen silíceos con una densidad de conjunto de 1,249 kg/m³ y 1500 kg/m³ respectivamente. El módulo de finura de la arena es de 5,17. La distribución de partículas de los áridos se muestran en la siguiente figura de acuerdo a la norma UNE EN 933-1:1998/A1:2006 (AENOR, 1998) (figura 24).
- Se ha utilizado Nano fibras de carbono (NFC) GANF®. Suministrado como suspensión acuosa por la Compañía Grupo Antolín. Las dimensiones nominales son de un diámetro de 20-80 nm y longitud de menos de 30 µm. Las dosificaciones fueron realizadas con una incorporación de 0,09% de la fracción volumétrica (VF).
- Fibras sintéticas de polipropileno (PPF) de 19 mm de longitud suministradas por Grace MicroFiberTM (P) suministrada por Grace S.A., se han incluido en las dosificaciones a razón de 0,1% de la fracción volumétrica (VF), con el objetivo de controlar las fisuras ocasionadas a edades tempranas.

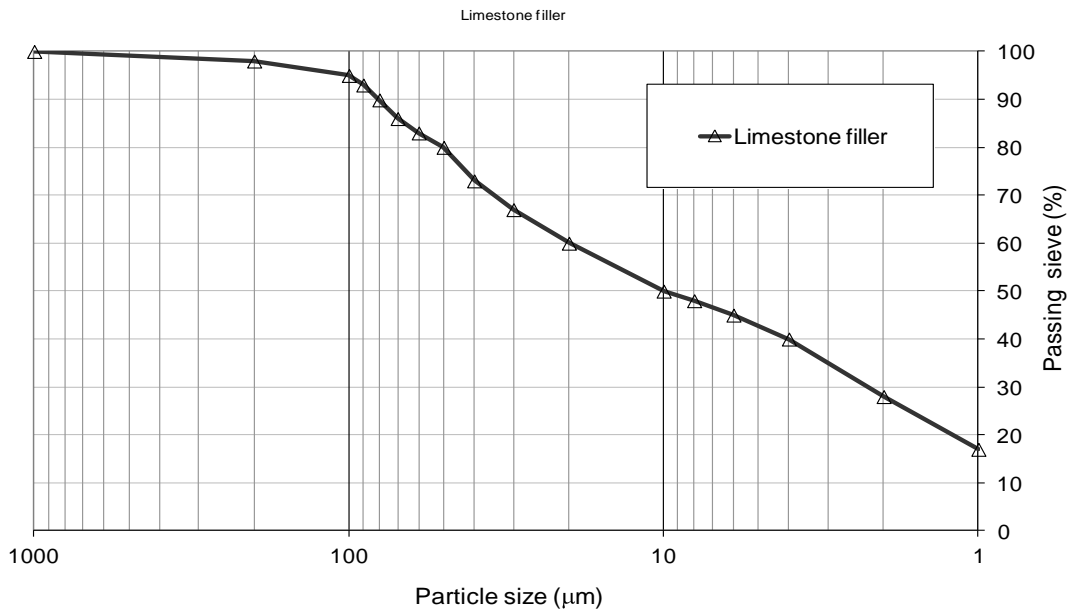


Fig. 23. Distribución del tamaño del filler calizo. (Barluenga, et al., 2013)

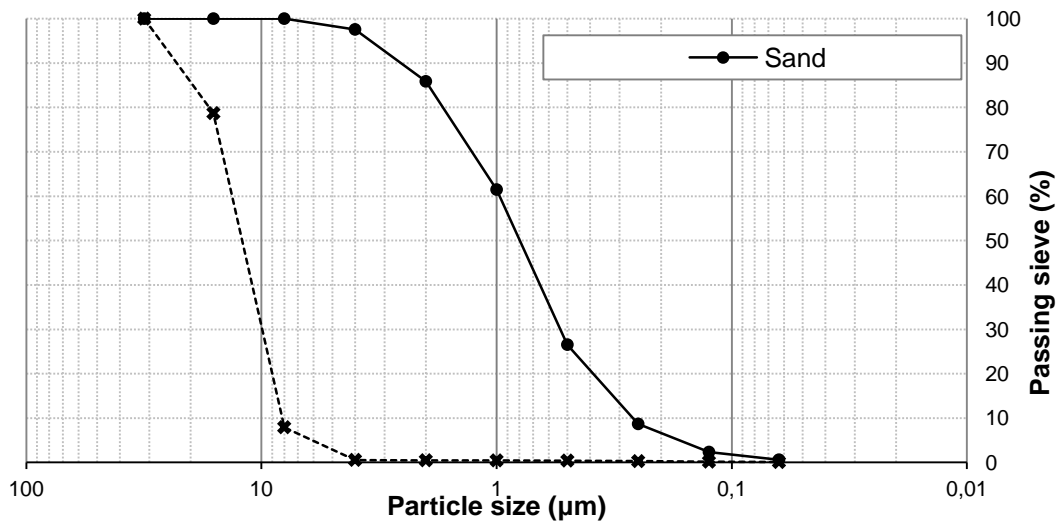


Fig. 24. Distribución del tamaño de partículas de la arena y áridos.

El procedimiento de mezcla fue el siguiente tanto para pastas como para hormigones: todos los componentes de la dosificación secos fueron mezclados primero, posteriormente parte del agua fue incorporada. Para el hormigón se utilizó una hormigonera IMER vertical modelo MZ-100-NB de 100 lt de capacidad y en las pastas se utilizó una amasadora marca Controls S.A. Modelo 65-L0005 de 5lt de

capacidad. El aditivo y el resto del agua fueron incorporados aproximadamente un minuto después. El tiempo de mezcla fue alrededor de 6 minutos. La micro-sílice fue incorporada con los materiales secos mientras que la nano-sílice se incorporó con el agua.

	Hormigón Autocompactante (kg/m ³)								
	HRef	HRefg	HCA	HCAm	HCAmk	HCA _n	HCA _u	HCA _u + C	HCA _u + CP
Cemento CEM I 42,5 R	700	700	350	350	350	350	350	350	350
Filler calizo (Betocarb P1-DA)	-	-	350	315	332	332	332	350	350
Agua ⁽¹⁾	209	198	204	204	204	142	206	160	160
HRWRA (Glenium ACE425)	-	10,5	5,25	5,25	5,25	5,25	-	-	-
Micro-sílice (Meyco MS 610)	-	-	-	35	-	-	-	-	-
Nano-sílice (Meyco MS 685)	-	-	-	-	-	79,5	79,5	-	-
HRWRA + Nano-sílice (Ulmix NS SCC)	-	-	-	-	-	-	3,5	3,5	3,5
Metakaolin	-	-	-	-	17,5	-	-	-	-
NFC (Nano fibras de carbón)	-	-	-	-	-	-	-	58,3	58,3
PPF (fibras de polipropileno)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9
Árido grueso (4-20 mm)	790	790	790	790	790	790	790	790	790
Arena (0-4 mm)	691	691	693	691	691	691	691	691	683
A/c ⁽²⁾	0,36	0,36	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
A/finos (cemento + adiciones) (**)	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
d _{if} ⁽³⁾ mm	-	875	815	750	865	795	825	765	725
C _{bE} ⁽³⁾ %	-	37%	28%	36%	43%	79%	62%	94%	85%
Contenido de aire ⁽⁴⁾	2,3%	0,4%	0,7%	0,6%	0,4%	0,9%	0,2%	0,2%	0,4%

⁽¹⁾ Agua líquida incluida.

⁽²⁾ La cantidad de agua incluida en la arena y/o otros componentes (HRWRA & NS) se han tenido en cuenta.

⁽³⁾ UNE 83362:2007- SCC Characterization of flowability through rebars. Slump-flow test with J-ring. d_{if}: flow spread diameter; C_{bE}: Blocking coefficient

⁽⁴⁾ UNE EN 12350-7:2009 – Testing fresh concrete. Part7: Air content. Pressure methods.

Tabla 1 Dosificaciones por componentes en kg/m³ de HAC.

	Pastas de Hormigón Autocompactante (kg/m ³)								
	pRef	pRefg	pCA	pCAm	pCAmk	pCAn	pCAu	pCAu+C	pCAu+CP
Cemento CEM I 42,5 R	1700	1700	850	850	850	850	850	850	850
Filler calizo (Betocarb P1-DA)	-	-	850	765	807	850	850	850	850
Agua ⁽¹⁾	607	581	594	594	594	443	601	459	457
HRWRA (Glenium ACE425)	-	25,5	12,7	12,7	12,7	12,7	-	-	12,7
Micro-sílice (Meyco MS 610)	-	-	-	85	-	-	-	-	-
Nano-sílice (Meyco MS 685)	-	-	-	-	-	193	-	-	-
HRWRA + Nano-sílice (Ulmix NS SCC)	-	-	-	-	-	-	8,5	8,5	-
Metakaolin	-	-	-	-	42,5	-	-	-	-
NFC (Nano fibras de carbón)	-	-	-	-	-	-	-	142	142
PPF (fibras de polipropileno)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,8
A/c ⁽²⁾	0,36	0,36	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
A/finos (cemento + adiciones) ⁽²⁾	-	-	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36

⁽¹⁾ Agua líquida incluida.
⁽²⁾ La cantidad de agua incluida en la arena y/o otros componentes (HRWRA & NS) se han tenido en cuenta.

Tabla 2. Dosificaciones por componentes en kg/m³ de pastas de HAC

Realización de ensayos.

La información de los ensayos usados a lo largo del estudio y expuestos en los artículos anejos se amplía en este apartado, dando una descripción del montaje y la especificación de los equipos a continuación.

Retracción:

Para este ensayo es necesaria una bandeja de retracción en acero, referenciada a norma en el capítulo anterior, con unas dimensiones internas de 500 x 100 x 50 mm en la que se conecta un captador de desplazamiento (Mitutoyo 575-121) que a su vez está conectado al sistema de captura de datos (DP-1VR Series 264-Digimatic Mini-Processor) (figura 25). Así se registra el desplazamiento medido en mm, cada 10 minutos durante las primeras 24 horas. Los laterales cortos de la bandeja (100 mm) son removibles y poseen unas piezas que son embebidas en la muestra. Una de ellas carece de desplazamiento, mientras que la otra se desplaza

por acción del vástago embebido en el eje longitudinal de la muestra en contacto con el sensor. En la medida que la muestra vaya presentando algún tipo de desplazamiento en el eje longitudinal (retracción) el movimiento producido por la retracción se registra automáticamente.

El interior de la bandeja, salvo los anclajes, está recubierto por líquido desencofrante y forrado con un film de polietileno para evitar que se adhiera la muestra al molde y tratando de reducir al máximo el rozamiento con las paredes del molde. Se coloca el captador de desplazamiento y se procede al vertido de la pasta, se extraerá el aire en la muestra con unos pequeños golpes, en el caso de los HAC no es necesario realizar este paso. Se inicia la corriente de aire de 3m/s en superficie con un ventilador marca CLATRONIC mod VL2837. La medida de velocidad flujo de aire se ha calibrado con anemómetro.

Una vez montados los equipos se comienza la toma de datos cada 10 minutos del desplazamiento, realizando la posterior conversión a mm/m.

Los datos quedan registrados en una cinta, para posteriormente digitalizarlos en un archivo de datos. El mismo montaje se utiliza para medir la pérdida de peso tal y como describe posteriormente.

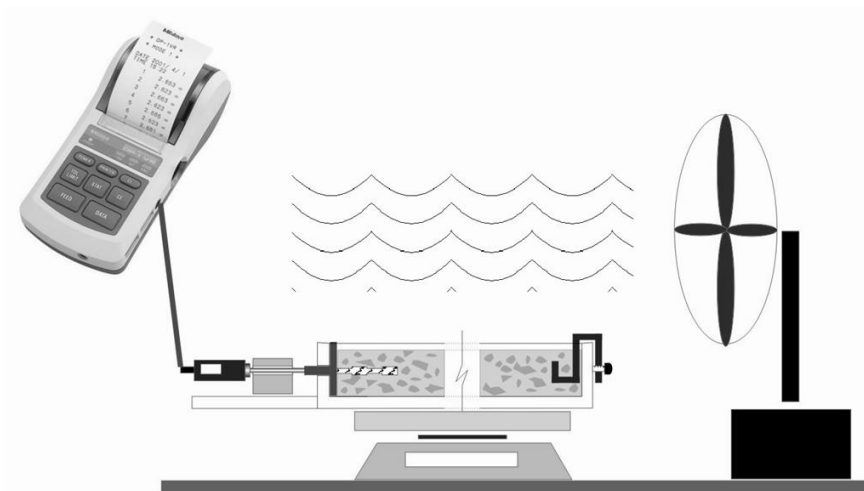


Fig. 25. Montaje ensayo bandeja de retracción.

Temperatura:

El control de la temperatura se ha realizado con un termómetro TESTO AG 904 colocado en el interior de la muestra y conectado a un ordenador, las muestras fueron puestas en un molde plástico de medidas 300 x 150 x 80 mm para pastas y de 150 x 100 x 70 mm en las condiciones de laboratorio de 25-26°C y 50-55 % RH. Al mantenerse constantes las condiciones del entorno para todas las muestras, se aísla la variable que puede llegar a determinar cambios en la morfología de la estructura (Lothenbach, et al., 2007). El molde se sitúa sobre dos piezas de madera para evitar el contacto del mismo con la superficie de apoyo. En el ensayo se han realizado adicionalmente la toma de datos de condiciones ambientales y en superficie de T° y HR con sensores iButton Hygrochrom® (-20°C a 85°C y 0-100%RH), que consiste en una cápsula de acero que recoge los datos ambientales y los almacena en una memoria interna; para la extracción de los datos es necesario el Kit-Express Thermo-Basic Software para registradores iButton®

Descripción: se introduce la sonda de temperatura PT-100 de aguja de rango -200 a 800°C; +0,2 °C y resolución de 0,05°C, previamente protegida con una funda de látex y conectada a un dispositivo de lectura (Testo AG 904). El dispositivo se conecta al PC, que permite monitorizar y capturar los datos mediante el software (Testo Comfort-Software Básico V.3.4). Se realiza la primera medición de datos, que recoge la información en vacío del molde. También se anotan los datos de temperatura y humedad del laboratorio. Se procede al vertido de la pasta u hormigón en el molde. Se saca el aire ocluido con pequeños golpes (salvo en el caso de las pastas de HAC y muestras de HAC). Se inicia la lectura de datos que son registrados en el ordenador. Se toma la medida de temperatura cada 10 minutos durante las primeras 24 horas. A las 24 horas desde el vertido, se procede a detener la toma de datos. Se desmolda la muestra, retirando previamente la sonda de medición. El archivo de la temperatura queda almacenado en el ordenador.

Los iButton una vez definida la configuración de toma de datos (cada 10 min) se disponen en la superficie a una distancia aproximada de 5 mm, al finalizar a través de la interface del equipo se extrae la información con el software

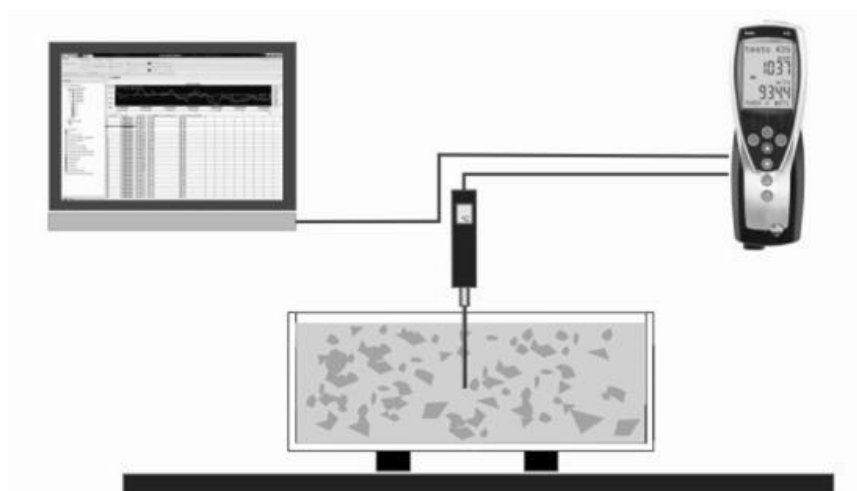


Fig. 26. Montaje de medición de temperatura.

Velocidad de impulsos ultrasónicos (UPV)

En el ensayo de UPV se ha utilizado el mismo montaje de temperatura y en el mismo molde colocado sobre dos piezas de madera para evitar el contacto del mismo con la superficie de apoyo y que está interfiera en la lectura de la velocidad de ultrasonidos (figura 26). Las medidas se han realizado con un equipo PUNDIT Plus, conectado a los transductores de p-wave de 54 kHz y en el caso de las ondas de las s-wave de 250 kHz. El molde de medidas 150x100x70 mm tiene dos orificios circulares en sus lados cortos para introducir las sondas anteriormente calibradas según la especificación del equipo. Una vez introducidas las sondas se

sella el perímetro con un material termofusible y se protegen las sondas con vaselina líquida (Glicerol al 99%). Se realiza una prueba de estanqueidad del molde con agua. Se procede al vertido de la muestra en el molde. La distancia entre transductores es de 140 mm. Se inicia la lectura de datos que son registrados en el propio equipo en el caso de las p-wave (figura 27). Se toma la medida velocidad de ultrasonidos cada 10 minutos durante las primeras 24 horas. Una vez finalizado el ensayo, en el caso de p-wave los datos son descargados del equipo directamente a un archivo Excel. En el caso de los s-waves, los datos son visualizados en el osciloscopio HAMEG HM-507 y almacenados directamente en el ordenador a través del software SP107E diseñado como interface por la compañía HAMEG (figura 28).



Fig. 27. Montaje de ensayo de UPV para p-wave.

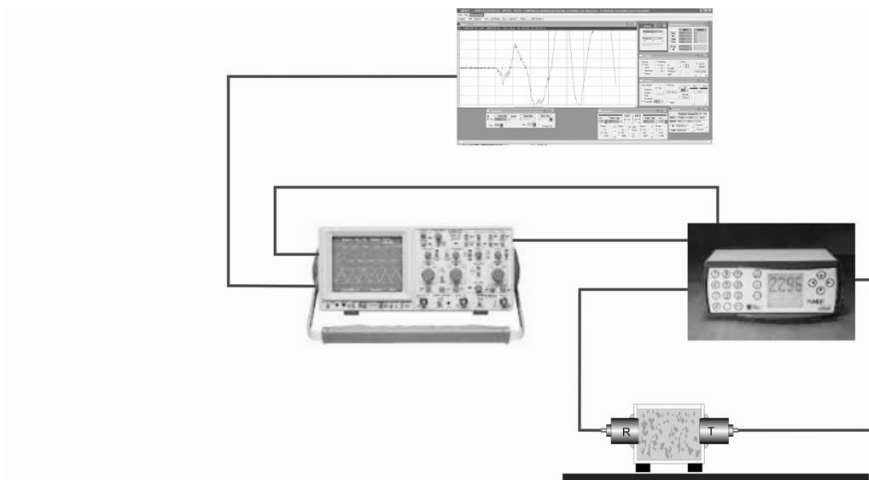


Fig. 28. Montaje ensayo UPV para s-wave.

A las 24 horas desde el vertido, se procede a detener la toma de datos. Se desmolda la muestra, retirando previamente las distintas sondas de medición.

Presión Capilar:

La presión capilar se ha monitorizado con sensores de presión barométrica Sensortechncics® con un rango de 0/-15 kPa y una precisión total de $\pm 2,25$ a $\pm 4,0\%$. La conexión de presión se realiza con un tubo de $\text{Ø}2,8$ mm. El tubo ha de estar lleno de agua al conectarlo al sensor, paso previo a la introducción dentro de la muestra (figura 29). El sensor se ha conectado a un HOBOnata logger modelo H22-001 a través de los módulos analógicos para AC: S-FS-CVIA. Los datos se almacenan en el datta logger para ser descargados posteriormente después de las 24 horas del ensayo. El programa BHW-PRO-CD Software HOBOWare permite la descarga de los datos al mismo tiempo que permite una lectura en tiempo real de los valores obtenidos conectado al ordenador a través de un conector RS-232.

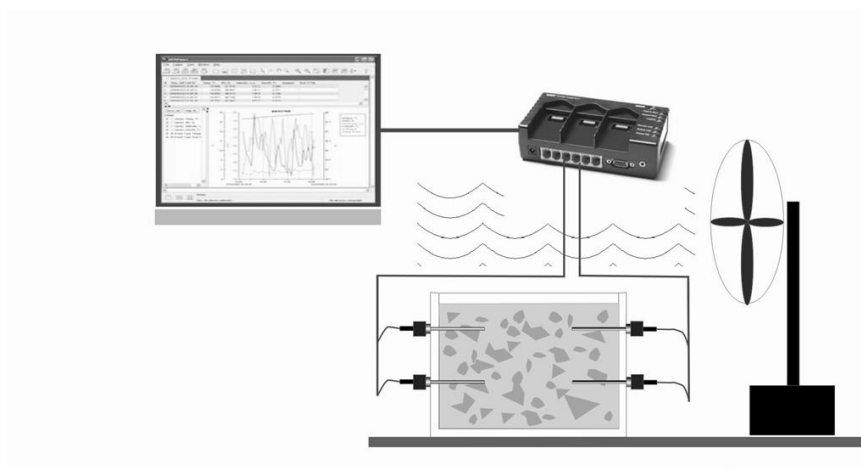


Fig. 29-. Esquema de montaje ensayo de presión capilar

Los cuatro sensores están localizados en la muestra a diferentes alturas desde la superficie, dos a 15 mm otros dos a 35 mm (figura 30).



Fig. 30. Detalle de los tubos embebidos en la muestra conectados al sensor.

Pérdida de peso:

La pérdida de peso se ha medido al mismo tiempo y durante el ensayo de retracción bajo la acción de la corriente de aire. La misma bandeja se apoya en una balanza Mettler Toledo MS30KLE/01, peso máximo de 30 kg y precisión de 2 g conectada a través de la interface RS 232 con el software LabX a un ordenador (figura 31). El sistema de montaje permite la lectura en tiempo real de la pérdida de peso y almacena automáticamente las lecturas cada 10 minutos durante las 24 horas después del vertido.

Descripción. Se realiza un pesaje del montaje de la balanza sin el material en su interior, inmediatamente se tara la balanza y se procede a realizar el vertido. Una vez se obtiene el valor de peso de la muestra se vuelve a tarar la balanza para obtener la lectura de la pérdida de peso tomando como referencia el 0 absoluto de la tara. Se da inicio a la toma de datos en el ordenador. Una vez finalizado el ensayo después de 24 horas se desmonta. La tasa de evaporación de las muestras se calcula posteriormente considerando el área superficial expuesta y el tiempo transcurrido.

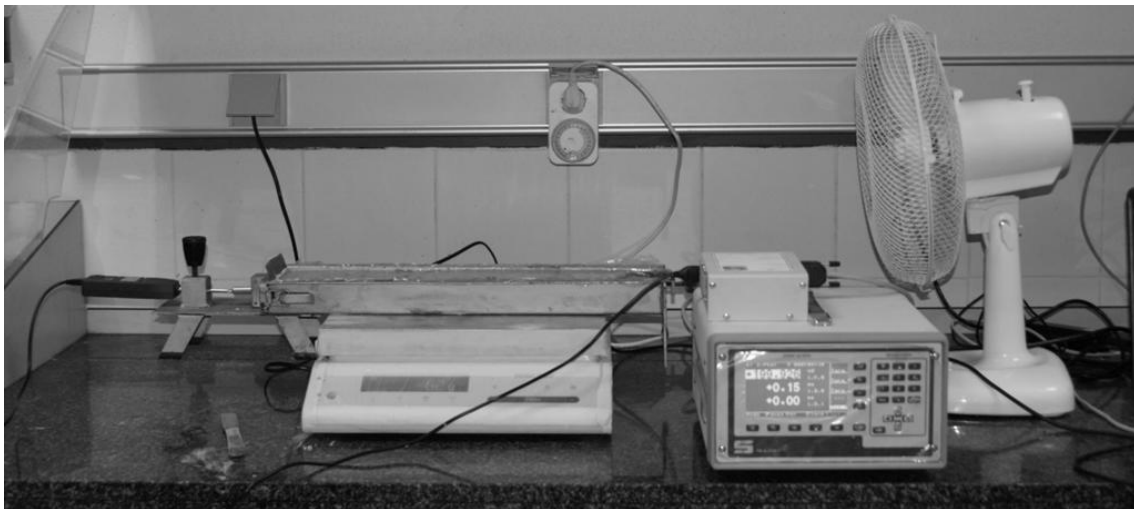


Fig. 31. Montaje del ensayo de pérdida de peso.

Fisuración:

Se dispone la bandeja de fisuración sobre una superficie horizontal, se aplica líquido desencofrante para facilitar su posterior desmolde. Posteriormente se fijan los elementos metálicos en el interior y se procede al vertido del hormigón (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007). Se le aplica una corriente de aire continua en la superficie en las 6 primeras horas desde el vertido, usando para ello un ventilador calibrado con una velocidad de viento de 3 m/s. De este modo se logra evaporar el agua que aparece por exudación en la superficie de la muestra. Una vez transcurrida las primeras 24 horas se desmolda la muestra, dejándola curar en las condiciones del laboratorio y permitiendo así la libre retracción hasta la

medición de las fisuras. La longitud y el ancho de las fisuras que aparecen en la superficie se miden a los 7 días desde el vertido.

Para facilitar la medición de las fisuras, las losas de pasta y hormigón se dividen en 4 partes (figura 32), los resultados están referidos a la totalidad de la superficie de la muestra. Las fisuras se marcan con tinta, obteniendo un mapa visible de la fisuración de las muestras ensayadas. Las medidas se obtuvieron usando un fisurómetro y una lupa midiendo la longitud total de fisura y el ancho de fisura.

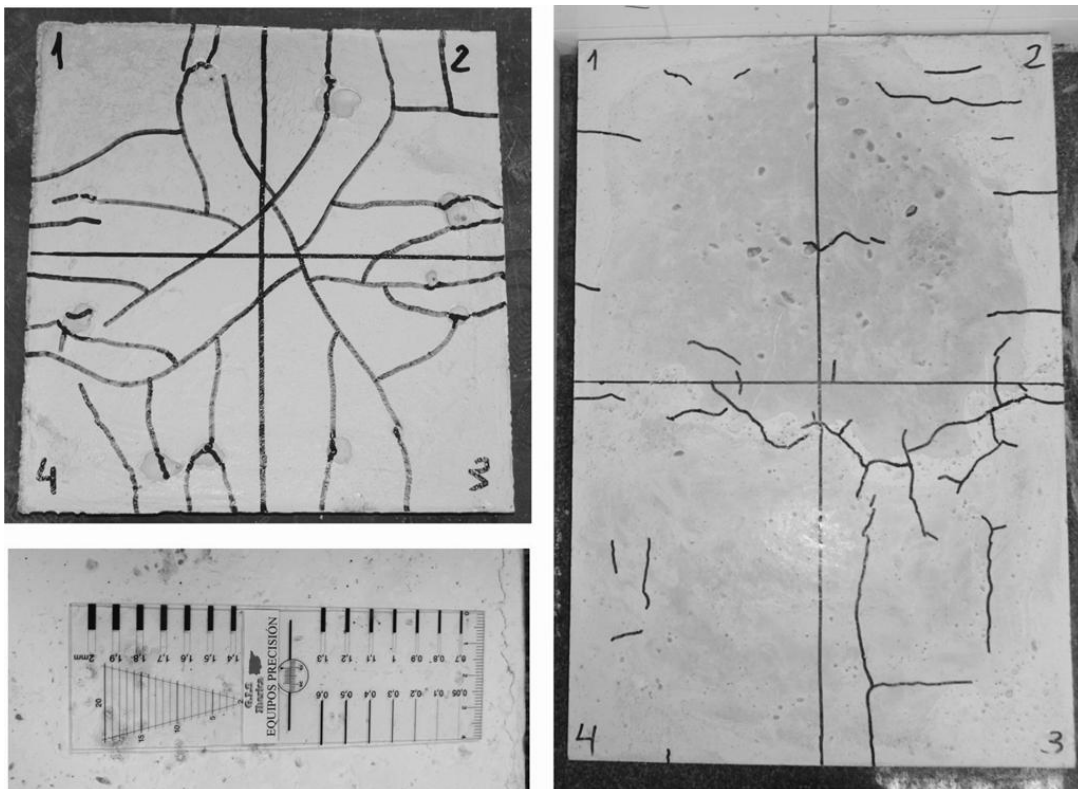


Fig. 32. Bandeja de fisuración para pastas 40 x 40 mm (arriba izquierda), losa Kraai hormigones 90 x 60 mm (derecha) y fisurómetro.

Para evitar cualquier tipo de incidencia en el proceso de monitorización de todos estos ensayos como podrían ser la variación de las condiciones ambientales por causas accidentales o la variación de los materiales de la mezcla, metodológicamente se ha incorporado la simultaneidad de la toma de datos, por lo cual de una misma dosificación se preparó la cantidad de material a utilizar en el procedimiento de ensayo en el laboratorio.



Fig. 33. Monitorización simultánea de los ensayos de laboratorio.

Los ensayos más importantes implementados en este apartado junto a los ensayos normalizados descritos en el apartado 3.4 de este documento permiten una lectura global de las características y el efecto de las adiciones y aditivos en el desarrollo de la formación de la micro estructura rígida (figura 33). También permiten una identificación detallada del proceso de la evolución, relacionando los factores que a criterio del investigador permiten establecer los factores determinantes durante el proceso.

A esta metodología se incorporan de manera complementaria, los ensayos de caracterización de propiedades en estado endurecido que establecen el efecto durante las ET de las variaciones y el resultado final en las propiedades en estado endurecido. Comparativamente permiten determinar una serie de factores y puntos importantes que condicionan las características más importantes que están relacionadas con las propiedades en EE y el comportamiento a futuro del material frente a las agresiones externas (durabilidad).

Conclusiones.

En este apartado se establecen las conclusiones más importantes relacionadas con el proceso de monitorización a ET y la metodología establecida.

En primer lugar y de manera general se ha validado la técnica de evaluación aplicable a cualquier tipo de material base cemento. La capacidad de la técnica permite determinar cuáles son los condicionantes más importantes que intervienen en el desarrollo de la micro-estructura como un proceso secuencial en función del tiempo. La monitorización simultánea y la identificación de los puntos importantes en el proceso de rigidización relacionada con la variación de los componentes

permiten identificar puntualmente su efecto y su relación con las propiedades del material en EE. (**Artículo I**, (Puentes Mojica, et al., 2010)).

Todos los ensayos de las muestras a ET ofrecen un complejo comportamiento de un sistema multifase que depende de la simultaneidad de variables independientemente de su magnitud durante el endurecimiento, (**Artículo II**, (Puentes, et al., 2012))

De manera general también se ha podido estimar que la fisuración máxima del material ocurre durante las edades tempranas.

De manera específica se han establecido otra serie de conclusiones también relacionadas con la metodología aplicada y desarrolladas a continuación:

- Se ha establecido que el grado de reacción (R_{d24}) de las muestras obtenido a través de la evolución de la temperatura está relacionada con el incremento de la aceleración de la velocidad de impulsos ultrasónicos (UPV). Esta relación permite identificar puntos importantes en el desarrollo de la estructura rígida y la formación del esqueleto sólido. También se ha podido establecer la relación entre los puntos importantes del proceso de retracción y la formación de la estructura sólida a través de los ensayos de retracción y UPV. (**Artículo II**, (Puentes, et al., 2012))
- Se han podido identificar los movimientos del agua en el sistema durante la rigidización de las muestras como un parámetro importante durante el proceso. También los efectos sobre este parámetro relacionadas con la variación de la formación de la micro estructura como consecuencia de las adiciones y aditivos de diferente origen y/o tamaño, (**Artículo VI**, (Puentes, et al., 2015)).
- Las medidas de presión capilar han establecido una relación de dependencia mayor de las muestras a su evolución micro estructural y a las condiciones ambientales, y en menor medida e independientemente de la relación entre variación de la presión capilar de acuerdo a la profundidad donde se realice la medida, (**Artículo VI**, (Puentes, et al., 2015)).
- Se ha podido determinar una relación directa entre la evolución de la micro estructura sólida y las condiciones ambientales durante la hidratación. (**Artículo IV**, (Puentes, et al., 2013)).

- Los procesos de hidratación de las muestras están relacionados directamente con la formación de la micro estructura sólida, está a su vez está condicionada por el efecto de las adiciones y los aditivos incorporados a la mezclas básicas del hormigón (cemento, áridos, agua, aditivos) estableciendo variación en el resultado final del hormigón en EE. (**Artículo I**, (Puentes Mojica, et al., 2010)).
- Se ha podido determinar en la composición de las mezclas, que la variación de la cantidad de material de adiciones y aditivos determinan un efecto en el comportamiento del proceso de rigidización y en estado endurecido. También se ha podido determinar que el tamaño del material incorporado es una variable adicional que afecta los procesos de endurecimiento (aceleración o retardo) y en algunos casos ofrece efectos secundarios y no deseables en el resultado final. Tal es el caso de la adición de nano fibras de carbono que además de no reducir la fisuración de las muestras, la aumenta. También es el caso de la variación en el tamaño de las adiciones base sílice (ABS), donde el tamaño de la adición (nano o micro) presenta comportamientos diferentes en las velocidades de hidratación y efectos opuestos en los resultados finales de fisuración. (**Artículo II**, (Puentes, et al., 2012)), (**Artículo III**, (Puentes, et al., 2012)), (**Artículo IV**, (Puentes, et al., 2013)).
- En la composición de la mezcla (relación finos/agua) determina variaciones en la hidratación y los procesos relacionados con el movimiento del agua durante la rigidización. Como se ha identificado en las muestras que tienen mayor cantidad de adiciones de menor tamaño (nano adiciones) en la dosificación y el aumento de las tasas de evaporación monitorizadas por el ensayo de pérdida de peso. Esta variaciones afectan las demandas tensionales del material durante la rigidización y pueden producir variaciones en la fisuración, (**Artículo VI**, (Puentes, et al., 2015)).
- Tal como se ha indicado la estructura porosa final está afectada durante la rigidización del material y se ha establecido una relación directa con el tipo y tamaño de la adición utilizada, (**Artículo VI**, (Puentes, et al., 2015)).

5. Discusión final.

Los diferentes tipos de Hormigones avanzados y las nuevas tendencias en el diseño de mezclas de HAC gracias a sus características en estado fresco, han permitido un avance importante en los materiales base cemento en el campo de aplicaciones en obra arquitectónica. Sin embargo las prestaciones solicitadas a los nuevos materiales dependen en gran medida de los diferentes tipos de adiciones y materiales incorporados a las nuevas dosificaciones. Esta nueva normalidad en la mayoría de los casos no ha tenido en cuenta el problema de la fisuración. Ya sea porque aún se encuentran dentro de los procesos de investigación o el haber asumido el problema como una característica propia bajo ciertas circunstancias de normalidad en el diseño y colocación de estos nuevos materiales. Esto ha determinado que el problema no se haya abordado todavía. Teniendo en cuenta las repercusiones en el estado endurecido y sus efectos en la durabilidad y de acuerdo con las variables que intervienen en la aparición de las fisuras durante el proceso de endurecimiento, a continuación se exponen las ideas más importantes obtenidas en el presente estudio.

En esta tesis la recopilación de información y la presentación del Estado del Arte han permitido proponer un enfoque metodológico de análisis de las variables más importantes que intervienen en el desarrollo del problema. Se ha podido determinar un espacio temporal del problema muy bien definido (edades tempranas). Específicamente se han definido las 6 primeras horas después del mezclado y el vertido. En este lapso de tiempo y de acuerdo con las referencias incluidas se han implementado una serie de técnicas de ensayo simultáneas no destructivas, y que permiten valorar de manera puntual el desarrollo de la estructura rígida, identificando los puntos importantes. A la metodología se le ha incorporado una variable de potenciación del problema (corriente de aire continua) que maximiza el resultado de la variable ambiental, establecida según la literatura como una de las causas más relevantes en el desarrollo de la fisuración a ET.

Una vez que se ha implementado la técnica metodológica controlada a nivel de laboratorio como parte importante en el procedimiento para reproducir el problema, se ha propuesto una serie de técnicas que estudian y cuantifican los cambios relacionados durante la evolución de la estructura rígida de las propiedades: T^0 , UPV, PC, Retracción, Evaporación, relacionadas directamente, según la literatura,

con los aspectos más importantes en la evolución de estado fluido a un estado pseudo-rígido.

La relación entre los parámetros medidos en las ET a través de estas técnicas de manera directa e indirecta han permitido generar relaciones de primer orden:

- Inicio y final de la retracción relacionándola con las variaciones de temperatura.
- Los cambios de la fase líquida a sólida a través de la técnica de ultrasonidos relacionándola con las variaciones de temperatura y retracción.
- La pérdida de peso (evaporación de agua), cedida al entorno y su relación con la retracción y los cambios en la presión capilar.
- Establecimiento del punto de PSS (point of self supporting), como el punto de formación de la estructura rígida a partir de los datos de PC y su relación con la retracción y temperatura.

En el proceso, se han obtenido a través de análisis de segundo orden, a partir de las mediciones directas, otro tipo de relaciones.

- Evolución de la rigidez a partir de coeficientes elásticos y módulos ultrasónicos, que permiten identificar la capacidad de deformación de las muestras en relación a las tensiones sometidas por efecto de la rigidización. De esta manera se puede identificar la relación entre la demanda tensional y el desarrollo de esta capacidad por efecto del fraguado.
- A partir de la evolución de la temperatura se ha propuesto establecer un grado de reacción de cada muestra de acuerdo con el calor producido y la temperatura cedida al entorno de cada muestra. Este parámetro permite comparar la evolución de todas las dosificaciones estudiadas, relacionando la madurez de la muestra a los demás parámetros medidos.
- La medida de fisuración en estado fresco (losa Kraai modificada) permite establecer la relación de este parámetro con las medidas directas (T° , PC, UPV, Evaporación y Retracción) y establecer criterios de correlación. La constante de los parámetros ambientales que pueden alterar la cinética de la hidratación y la inducción al incremento de la evaporación por efecto del secado, ha permitido relacionar directamente la fisuración con la retracción por secado.

Todos los datos permiten crear un mapa de evolución y relaciones temporales de los puntos importantes en los parámetros medidos a ET (figura 34).

<i>Parameter</i>	<i>Stage 1</i>	<i>Stage 2</i>	<i>Stage 3</i>	<i>Stage 4</i>
Shrinkage	Plastic State (no shrinkage)	Beginning until knee point (fast shrinkage)	From knee point until shrinkage ending	Hardened state Slow shrinkage
UPV	Unstable	Landing (ca. 1500-1600 m/s)	Accelerated increase until knee point	Slow increase and stabilization
Temperature	Minimum reached	Accelerated increase	Uniform increase until maximum	Temperature decrease

Fig. 34 Relación de los puntos importantes relacionados a las diferentes etapas y las diferentes parámetros monitorizados. (Barluenga, et al., 2013)

Todos los datos han sido comparados a través de análisis de segundo orden donde se relaciona el grado de reacción de la muestra a partir de la temperatura. La introducción de esta metodología se estableció con el fin de implementarla en el laboratorio, sin embargo muchos de los condicionantes han sido definidos pensando en su aplicabilidad en campo, al pie de obra, también teniendo en cuenta algunos parámetros adicionales. Esa posibilidad amplía el campo de acción futuro de la metodología.

Muchas de las relaciones entre estos parámetros aún no están claras dentro de la comunidad científica, por ejemplo la relación entre retracción y fisuración, aunque se haya encontrado una relación no directa entre las dos. O la determinación de tiempos de fraguado diferentes a los basados en los métodos de penetración, para indicar referencias conocidas en el proceso. Sin embargo el resultado indica las posibilidades del método de ensayo para futuras investigaciones.

Gracias a los ensayos propuestos y una vez identificado el comportamiento durante las edades tempranas de cada muestra, han sido comparados con el resultado final de las propiedades de las muestras en estado endurecido. El resultado final de la micro estructura de la muestra y sus propiedades donde se incluye las características de resistencia a ensayos de compresión y flexo-tracción tanto en pastas como en hormigones, las características de la micro-estructura porosa (porosimetría de mercurio y densidad aparente), la permeabilidad al vapor de agua han sido analizados ya que estos aspectos son fundamentales en la durabilidad del material y su capacidad de soportar los ataques de un entorno agresivo.

En este apartado se realizaron algunos ensayos complementarios sobre la durabilidad del material relacionados con la formación de la micro estructura en superficie de las muestras (ángulo de contacto estático con el sistema óptico SEO Phoenix 300 según norma UNE-EN 15802:2010 (AENOR, 2010) y de rugosidad en

superficie según procedimiento de laboratorio con equipo Traceit® según (Petrofísica, 2012)) a la espera de completar este análisis de segundo orden, junto con ensayos de microscopia electrónica de barrido. Con estos ensayos ya realizados se ha propuesto complementar el estudio sobre las muestras de fisuración de la permeabilidad al aire y agua (permeabilímetro – TORRENT) para determinar la calidad del hormigón de revestimiento y como procedimiento para relacionar la durabilidad del hormigón (SNV, 2003).

Respecto al material se ha establecido claramente la relación entre los diferentes tipos de adiciones y su efecto durante las primeras horas. Se ha podido determinar el efecto en la velocidad de fraguado del filler calizo. En pastas se ha identificado una reducción en la resistencia en estado endurecido, con una reducción directamente proporcional a la sustitución del peso de cemento por el filler calizo. También se determinó una reducción en la porosidad abierta y una menor rigidez relacionada a los valores obtenidos a través de UPV. A ET el uso de filler calizo acelera el proceso de hidratación, la evaporación es menor y la retracción se ve retrasada aproximadamente 3 h. La retracción final y la evaporación es mucho menor para las dosificaciones con carbonato cálcico respecto a las muestras de referencia, además se ha demostrado que el riesgo de fisuración a ET es menor. Aunque este objetivo no era fundamental en el desarrollo del estudio, la información adquirida permite un análisis más profundo en las variables que intervienen en los HAC durante su proceso de rigidización respecto a un HC.

El uso de diferentes tipos y tamaños de adiciones base sílice han permitido identificar los efectos en la evolución de las diferentes dosificaciones, gracias al aumento en la velocidad de fraguado identificado por el grado de madurez de la muestra, los impulsos ultrasónicos, la pérdida de peso e incluso su relación con la fisuración. Aunque entre las dos tipos de adiciones NS y MS se ha encontrado que las dosificaciones con NS tienen una mayor pérdida de peso, mientras que las dosificaciones con MS tienen valores similares a la dosificación con filler calizo. El tamaño de la partícula está detrás de la aceleración del proceso de hidratación y se debe en algunos estudios a una mayor actividad puzolánica de la NS respecto a la MS (Qing, et al., 2007). También se ha demostrado la influencia de las adiciones base sílice por el tamaño de partícula y por el grado de actividad en el proceso de

hidratación y como afectan estos dos aspectos en los procesos donde el agua es protagonista.

Con la incorporación de diferentes tipos de fibras se ha establecido que el uso de nanofibras de carbono incrementa la fisuración a ET. Las NFC no son un agente de control adecuado a la fisuración a edades tempranas. Este problema se ve solventado por el uso de la misma cantidad de fracción volumétrica de micro-fibras de polipropileno, que han demostrado mitigar la fisuración a ET producida por las NFC. Esto se debe probablemente a la diferencia de rigidez entre la fibras y la matriz y también con la longitud de la fibra (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007) (Barluenga, 2010). Como efecto positivo de las NFC se puede resaltar un aumento de la resistencia a flexotracción en pastas de aproximadamente un 40%. Respecto a la incorporación de MK en las pastas se ha determinado un comportamiento y valores de retracción similares a las dosificaciones con NS y MS. La evaporación es similar a la dosificación con NS (mayor) que junto con retardo en el desarrollo de la madurez medido con $R_{d,24}$ explica el aumento del riesgo de fisuración cuando se ha utilizado MK.

A continuación se incorporan a la discusión los aspectos más relevantes en torno al estudio.

En estado fresco, un cambio en la formación de la estructura porosa es el resultado de la modificación de la cinética de hidratación, que se manifiesta en un cambio en las propiedades reológicas como consecuencia del aumento de una mayor cantidad de partículas finas en la dosificación. Estos descubrimientos confirman parte de las hipótesis planteadas por otros grupos de investigación (Felekoglu, et al., 2006) (Darquennes, et al., 2011).

Tal como indican los ensayos y de acuerdo con los resultados se establece que tanto la retracción como la fisuración están ligados a los cambios de la micro estructura durante el proceso de hidratación. El proceso de evaporación y la formación de la estructura sólida ocurren simultáneamente. Esto genera una serie de tensiones internas en la muestras (con restricción de movimientos), la posibilidad de fisuración aumenta si la capacidad de absorber las tensiones no ha sido desarrollada aún.

Se ha podido relacionar los parámetros más importantes que inciden en el riesgo de fisuración a ET a través de la monitorización de varios parámetros de manera simultánea: la cinética de la hidratación, la conexión de la micro estructura durante

el proceso de hidratación, la formación de la red de poros en la fase semi-sólida y la evolución de la capacidad mecánica dependen de las condiciones ambientales durante las ET y pueden determinar la durabilidad del material en estado endurecido.

Finalmente se ha podido establecer que el material estudiado no puede ser considerado un material con un comportamiento plástico durante las edades tempranas, ya que la retracción final ocurre hasta las 3 primeras horas después del vertido en todas las dosificaciones, y el valor de R_d no supera el 0,15. Durante esta etapa y de manera simultánea se ha encontrado que los cambios monitorizados por UPV que corresponden a la formación de la estructura pseudo-rígida comienzan a las 2 horas después del vertido y en algunos casos incluso antes. Se ha denominado en la comunidad científica que el material tiene un comportamiento plástico durante estas primeras horas. Sin embargo los resultados confirmaron que los HAC se comportan como un material pseudo-rígido que coincide con el inicio de la retracción.

En todo caso cabe destacar que las muestras con mayor retracción por secado no tuvieron un comportamiento similar en los resultados de fisuración, y en algunos casos donde la retracción fue de las más altas de las registradas, el valor de fisuración fue nulo. También se presentaron casos contrarios, donde valores muy bajos de retracción presentaban valores muy elevados de fisuración. Se considera que aunque exista una relación entre los dos parámetros, esta no es directa y que el riesgo de fisuración también depende de la rigidez del material cuando ocurra la retracción y de los factores que alteren la cinética de la hidratación.

Relacionando los parámetros medidos donde el agua es protagonista, hemos encontrado que: por un lado las condiciones ambientales compiten por el agua en la muestra por efecto de la exudación y la evaporación; por otro lado el proceso de hidratación del cemento también compite por el agua en el sistema. Ya sea por una u otra razón, mientras haya agua no existe ningún tipo de riesgo. Sin embargo si comienza a faltar se traduce en un aumento de la tensión del menisco. Si el material ha logrado comenzar a formar su estructura auto portante, el riesgo de fisurar es casi nulo, pero si no ha logrado esa capacidad nos enfrentamos a un alto riesgo de fisuración. La falta de agua (medido en el ensayo de presión capilar), ya sea por un consumo acelerado en el proceso de hidratación (medido por UPV y evolución de la T^0) o por una evaporación rápida (medida en pérdida de peso) por

Capítulo 5 – Discusión final

condiciones ambientales solo producirá fisuración (medida en losa Kraai) en el caso de no haber logrado formar una estructura auto portante (punto PSS de presión capilar), semi-rígida (medida p-wave) y con capacidad de absorber las tensiones (medidas de capacidad mecánica s-wave) que se producen en los capilares (medida de variación de la presión capilar). Todo este proceso está reflejado en la variación volumétrica (medido en la retracción).

6. Conclusiones

Sumario

A lo largo de la investigación presentada en esta tesis, el objetivo principal ha sido el establecer el mecanismo de la fisuración a edades tempranas durante el proceso de hidratación de los HAC y la relación de la fisuración con la evolución de las propiedades. También se ha enfocado en el efecto del uso de diferentes tipos de adiciones y tamaños, al mismo tiempo se ha centrado en el proceso de evolución de la estructura rígida desde el vertido hasta las primeras 24 horas. Desde el punto de vista del control de la fisuración se ha determinado que está ligado una completa determinación del problema.

Conclusiones finales

Se ha realizado un estudio que engloba varias técnicas para determinar el comportamiento de los HAC a ET (primeras 24 horas) y su resultado en EE. Esta combinación de técnicas permite un punto de vista global que no ofrece ninguna por separado. El estudio se vale de diferentes tipos de adiciones: metakaolin, adiciones base sílice de diferente tamaño, adición de fibras en diferentes tamaños y tipos. Los ensayos se han realizado en HAC y en pastas fluidas para HAC para determinar los efectos de las diferentes tipos de adiciones y aditivos.

Las principales conclusiones obtenidas en esta tesis se presentan a continuación divididas en los tres apartados más relevantes: metodología, materiales y propiedades.

Metodología:

- Se ha determinado una serie de ensayos para generar un mapa de caracterización de propiedades a edades tempranas con un alto grado de sensibilidad, capaz de identificar el desarrollo de la micro-estructura de materiales cementicios y su relación con diferentes parámetros de los HAC al mismo tiempo. (**Artículo I**, (Puentes Mojica, et al., 2010)).
- Se ha identificado que los tres estados de evolución de UPV también se aprecian en HAC (aún siendo un hormigón muy fluido) mientras desarrolla su red sólida, desde un sistema en suspensión, continuando por una

conectividad de la fase sólida hasta la completa consolidación del material. Los datos experimentales según las técnicas aplicadas permiten elaborar un perfil de evolución para cada dosificación, relacionándolo con los procesos de hidratación con diferentes tipos de técnicas adicionales. **(Artículo I, (Puentes Mojica, et al., 2010)), (Artículo III, (Puentes, et al., 2012))**

- Se ha validado la técnica de estudio y el plan experimental en las edades tempranas de HAC, aplicable a cualquier tipo de material en base cemento, donde el objetivo sea determinar los puntos importantes dentro del proceso de endurecimiento, a la vez que se identifica el efecto de las adiciones. **(Artículo I, (Puentes Mojica, et al., 2010))**.
- Se ha podido determinar el uso de ondas ultrasónicas y su relación con los procesos de hidratación, identificando la asociación entre los resultados de las p-waves con la rigidez del material y las s-waves con la capacidad mecánica, **(Artículo VIII, Próxima publicación)**.

Hormigones autocompactantes:

- Los datos obtenidos generan una ficha de identificación de evolución de propiedades de cada una de las dosificaciones. Se ha determinado que la diferencia de la evolución de los procesos está íntimamente relacionada con el tipo y tamaño de adición utilizada en HAC, **(Artículo I, (Puentes Mojica, et al., 2010))**.
- La variación en el tamaño de partículas de la adición de sílice acelera el proceso de rigidización del material e incrementa el riesgo de fisuración, **(Artículo II, (Puentes, et al., 2012))**
- Todas las adiciones base sílice modifican el comportamiento y condicionan los desplazamientos del agua durante las ET, aceleran la hidratación del cemento y cambian las propiedades de la micro estructura rígida. Las SBA con tamaños de partícula más pequeña facilitan el movimiento del agua en el material y producen mayor cantidad de tasas de evaporación. Esto modifica la estructura porosa e incrementa muy pronto la porosidad abierta. Sin embargo también reducen la retracción por secado ya que aceleran el proceso de rigidización a ET, **(Artículo VI, (Puentes, et al., 2015))**.

- El uso de adición de base sílice (SBA) acelera la creación de un inicio de la estructura sólida interconectada (punto de estructura sólida auto-portante (PSS) o punto de presión capilar cero), **(Artículo VI, (Puentes, et al., 2015))**.
- El efecto puzolánico en conjunto con el efecto de nucleación de las partículas de SBA, acelera la evolución de la reacción. Esto se percibe por el incrementando la amplitud de la curva de temperatura del material a ET (se presenta una mayor acumulación de calor por parte de la muestra como consecuencia de una producción acelerada de calor por la reacción), **(Artículo VI, (Puentes, et al., 2015))**.
- En estado endurecido las SBA mejoraron el comportamiento de las propiedades mecánicas del material, la formación de la red de poros y además de la permeabilidad al vapor. Aunque la resistencia es menor y se presenta una porosidad abierta mayor a los 7 días, el efecto puzolánico posterior de las SBA mejoró el comportamiento mecánico de las muestras a los 28 días. **(Artículo II, (Puentes, et al., 2012))**, **(Artículo VI, (Puentes, et al., 2015))**.
- Las mezclas con nano-sílice y micro-sílice tienen un proceso de hidratación más rápido que las demás adiciones. Se ha podido determinar a través de la identificación del inicio del proceso exotérmico con las medidas de temperatura en el núcleo de la muestra y su correlación con el cambio en las mediciones de UPV. **(Artículo II, (Puentes, et al., 2012))**, **(Artículo VII, (Puentes, et al., 2015))**.
- Se ha determinado que el tamaño de la adición varía la velocidad de evaporación y modifica la generación de la estructura porosa. **(Artículo II, (Puentes, et al., 2012))**, **(Artículo VII, (Puentes, et al., 2015))**.
- En los ensayos realizados en pastas, la permeabilidad y el coeficiente de permeabilidad, los valores más altos se presentan en las dosificaciones con solo filler calizo, micro-sílice y nanosílice con superplastificante en un solo producto, mientras que la reducción se obtiene en la dosificación con nano-sílice. 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 de manera apreciable, si permite es una reducción en el diámetro del poro promedio y una sustancial reducción de la permeabilidad determinada a

través de 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. **(Artículo II, (Puentes, et al., 2012)), (Artículo VI, (Puentes, et al., 2015).**

- La mayores pérdidas de peso, por acción de la evaporación durante el proceso de hidratación con corriente de aire, se presentan en las mezclas donde la composición de la mezcla tiene una granulometría menor (nano adiciones). **(Artículo II, (Puentes, et al., 2012)), (Artículo VII, (Puentes, et al., 2015).**
- 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 las fibras a escala micrométrica (PPF), **(Artículo IV,(Puentes, et al., 2013)), (Artículo V, (Puentes, et al., 2014)).**
- De acuerdo con los resultados experimentales, el uso de NFC mejora el rendimiento mecánico de los SCC en estado endurecido. Para las composiciones de pastas, la resistencia a flexo-tracción aumento un 30% con una cantidad de NFC de 0,08% de fracción volumétrica. Aunque la fisuración superficial se vio incrementado como efecto secundario, **(Artículo IV,(Puentes, et al., 2013)), (Artículo V, (Puentes, et al., 2014)).**
- La adición de NFC no garantiza el control de fisuración a edades tempranas. Para las composiciones analizadas, el uso de NFC produjo valores de área de fisura en superficie mayores (ensayo Kraai). El uso de cantidades bajas (0,1% fracciones volumétricas) de micro-fibras de polipropileno resuelve los problemas de fisuración, **(Artículo III, (Puentes, et al., 2012)), (Artículo IV,(Puentes, et al., 2013)), (Artículo V, (Puentes, et al., 2014)).**
- El grado de efectividad de las adiciones y fibras depende más directamente de su tamaño que de la cantidad y en algunos puede generar efectos secundarios tanto en las edades tempranas como en el resultado final del material, comprometiendo la durabilidad del hormigón, **(Artículo IV,(Puentes, et al., 2013)), (Artículo V, (Puentes, et al., 2014)).**
- Los movimientos del agua en el sistema, una vez que se ha iniciado el proceso de hidratación y junto a la retracción, como resultado de la desecación superficial en las condiciones de ensayo, ayudaron a

determinar los posibles efectos secundarios que comprometen la durabilidad en estado endurecido, (**Artículo VI**, (Puentes, et al., 2015), (**Artículo VII**, (Puentes, et al., 2015)

Propiedades y comportamiento reológico:

- Se ha determinado que el fenómeno de la fisuración está relacionado con la retracción. Sin embargo las dosificaciones que pueden tener mayores valores de retracción no implican valores mayores de fisuración, por lo cual se ha confirmado una relación indirecta también en HAC. Además se ha encontrado que es más importante el momento en el que ocurre un fenómeno que active la fisuración, que la medida del fenómeno en sí mismo, (**Artículo I**, (Puentes Mojica, et al., 2010)), (**Artículo V**, (Puentes, et al., 2014)).
- 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, considerado momento crítico durante el proceso de rigidización, por lo que se presentan extremos que van desde la no afectación, hasta la fisuración máxima del material, (**Artículo I**, (Puentes Mojica, et al., 2010)).
- Se ha determinado a través del Rd 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 Rd de 0,1 y 0,2, (**Artículo II**, (Puentes, et al., 2012))
- El desarrollo de la presión capilar negativa a ET depende del desarrollo de tensiones internas por los movimientos y el uso de agua debido a la evaporación y la hidratación. Al mismo tiempo está relacionada con la retracción por secado, que a su vez depende de la consolidación de la estructura sólida, (**Artículo VI**, (Puentes, et al., 2015)).
- Se determinó una tendencia mayor a la fisuración, cuando el valor de la retracción final coincide con los valores de UPV de alrededor de 1500–2000

m/s, con independencia de la magnitud de la retracción, (**Artículo V**, (Puentes, et al., 2014)).

- La presión capilar y la identificación del PSS indican el inicio de la interconexión de las partículas sólidas por efecto de la drástica reducción de agua por evaporación y la incorporación en la estructura sólida por la hidratación, (**Artículo VI**, (Puentes, et al., 2015)).
- El comienzo de la interconexión de las partículas sólidas y el incremento de los cristales de hidratación no implica un incremento en las propiedades mecánicas, (**Artículo VIII**, Próxima publicación).
- Teniendo en cuenta que el proceso es secuencial, disperso, cuando ya se ha formado una mayor parte de la estructura sólida, si y solo si se puede identificar cuando se inicia el registro de s-wave. Durante esta etapa la muestra adquiere rigidez en función del tiempo y tiene la capacidad de absorber las tensiones a las cuales se ve expuesto durante el proceso de hidratación y de los factores externos (condiciones ambientales), siempre y cuando la tensión no sea superior a su capacidad, (**Artículo VIII**, Próxima publicación).
- Las tensiones a las cuales se ven expuestas las muestras están determinadas por la velocidad de los procesos de hidratación en función de las adiciones utilizadas y los materiales de la dosificación. Tal como se indican en las gráficas de demanda tensional en función del tiempo y el grado de reacción, (**Artículo VIII**, Próxima publicación).
- La aparición de fisuras en edades tempranas es consecuencia de la baja capacidad de absorber las tensiones (no-relajación de tensiones), que se presentan en el inicio de la formación de la estructura rígida, (**Artículo VIII**, Próxima publicación).

Investigaciones futuras

Para entender la fisuración por secado a edades tempranas, es necesario establecer la evolución de la estructura rígida y el proceso de hidratación en los materiales base cemento. Este problema continúa siendo objetivo de numerosos grupos de investigación, los cuales se enfocan en las propiedades en esta etapa y sus consecuencias en estado endurecido. Metodológicamente desde un modelo semi-cuantitativo se aborda el efecto de los diferentes tipos de materiales que

conforman las dosificaciones durante esta etapa, para una mejor determinación del problema de la fisuración a edades tempranas, que además incluya posibles soluciones de control. Un objetivo futuro sería por tanto producir un modelo de comportamiento a edades tempranas que sea aplicable a cualquier tipo de material base cemento. Para ello, se identifican los siguientes aspectos a desarrollar en futuras investigaciones:

- NFC y hormigones HAC: Uno de los aspectos importantes con la incorporación de NFC es poder controlar la generación de microfisuras en estado de carga durante el uso del material en estado endurecido. La resistencia a tracción de las NFC y su pequeño tamaño en el hormigón tal como lo revela la literatura científica, permiten absorber la energía generalmente dispersa cuando una fisura se propaga reduciendo la fisuración. Se ha planteado como continuación de este estudio la posibilidad de determinar esta capacidad de la NFC como respuesta a un problema de refuerzo adicional del hormigón (Gao, et al., 2009).

De manera simultánea, otra de las ventajas que pueden llegar a tener las NFC es, como se ha indicado en la literatura (Chung, 2012) (Materazzi, et al., 2013), la capacidad piezoeléctrica de las fibras de carbono. Se ha presentado un sistema de auto-detección basado en la capacidad de la fibra para absorber la energía y gracias a sus características y propiedades convertir el material en un sensor de tiempo real. La ordenación molecular que presenta al inferir una transmisión de energía cargando sus partículas y la posterior liberación de esta al reordenar su estructura, pueden ofrecer ventajas a la hora de elaborar un material sensor y poder determinar su capacidad de carga y sus límites de esfuerzos. Algunos estudios han indicado la viabilidad de las fibras, sin embargo en las nanofibras no está estudiada esta capacidad (Wen & Chung, 2003).

- Medidas de permeabilidad. La fisuración se puede presentar en diferentes tamaños. Una manera de determinar medidas inferiores al tamaño micrométrico es la elaboración de ensayos de permeabilidad en superficie sobre las muestras de losas Kraai. Se puede llegar a establecer diferentes tipos de procedimientos que identifique las microfisuras difícilmente apreciables a simple vista o con sistemas ópticos de análisis. Sin embargo,

ensayos que pueden demostrar la formación de ese tipo de microfisuras y su relación con ensayos de envejecimiento acelerado pueden demostrar una relación directa entre la microfisuras y la vida útil del material en sistemas estructurales a esfuerzos dinámicos o variaciones ambientales agresivas que afecten volumétricamente las muestras.

- La monitorización con diferentes tipos de técnicas que pueden ser variada dependiendo de las características propias de cada tipo de material base cemento estudiado para entender su comportamiento a ET es uno de los mayores aportes de este estudio. El incorporar diferentes tipos de ensayos que ofrecen una metodología flexible y adaptable a cualquier tipo de estudio es un valor agregado. Sin embargo el seguir explorando en el área de técnicas de evaluación no destructivas a ET, es el camino más adecuado para continuar con el desarrollo de los materiales avanzados base cemento para construcción. Entender y predecir el comportamiento de este tipo de materiales a ET puede ofrecer múltiples soluciones en la construcción y enormes ahorros en el área de investigación de la ciencia de materiales y aplicación de nuevos componentes en las dosificaciones para el diseño de materiales a la “carta”.

7. Bibliografía.

- AENOR, 1998. *UNE EN 933-1/A1:2006 Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos-Parte 1:Determinación de la granulometría de las partículas - Método del Tamizado.* s.l.:AENOR.
- AENOR, 2000. *Método de ensayo de los morteros para albañilería - Parte 10: Determinación de la densidad aparente en seco del mortero endurecido..* s.l.:AENOR.
- AENOR, 2000. *UNE-EN 197-1: 2000. Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements..* s.l.:AENOR.
- AENOR, 2001. *UNE-EN 12390-7 - Ensayo de hormigón endurecido - Parte 7: Densidad del hormigón endurecido.* s.l.:AENOR.
- AENOR, 2008. *Hormigón. Parte 1: Especificaciones, prestaciones, producción y conformidad UNE-EN 206-1:2008.* Madrid: AENOR.
- AENOR, 2009. *UNE EN 12350-7:2009 – testing fresh concrete. Part 7: air content. Pressure methods..* s.l.:AENOR.
- AENOR, 2010. *Conservación del patrimonio cultural - Método de Ensayo - Determinación del ángulo de contacto estático..* Madrid: AENOR.
- AENOR, 2010. *UNE EN 15803: 2010, Conservation of cultural property – test methods –determination of water vapour permeability (dp)..* s.l.:AENOR.
- AENOR, S. O. f. S., 2003. *UNE-EN 12390-3. Testing hardened concrete. Part 3: Compressive strength of test specimens..* s.l.:AENOR.
- AENOR, S. O. f. S., 2005. *UNE-EN 196-1. Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength..* s.l.:AENOR.
- AENOR, S. O. f. S., 2010. *UNE-EN 12350-12: 2010. Testing fresh concrete – part 12. Self-compacting concrete. J ring test..* s.l.:AENOR.
- Aïtcin, P.-C., 1998. *High-performance concrete.* London: Taylor & Francis.
- Aïtcin, P.-C., 2000. *Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research, Volumen 30, pp. 1349-1359.*
- Appa Rao, A., 2003. *Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars. cement and Concrete Research, 33(11), pp. 1765-1770.*
- ASTM, 2004. *ASTM D4404-84(2004) Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry.* s.l.:ASTM.

7 –Bibliografía

- Austrian Standards Institute ASI, 2009. *ÖNORM B 3329:2009 Grout — Requirements and test methods*. WIEN: Austrian Standards Institute ASI.
- Banfill, P. F. G., 2011. Additivity effects in the rheology of fresh concrete containing water-reducing admixtures. *Construction and Building Materials*, 25(6), pp. 2955-2960.
- Banthia, N. & Gupta, R., 2006. Influence of polypropylene fiber geometry on plastic shrinkage cracking in concrete. Volumen 36, p. 1263–1267.
- Barluenga, G., 2010. Fiber–matrix interaction at early ages of concrete with short fibers. *Cement and Concrete Research*, 40(5), p. 802–809.
- Barluenga, G., 2013. *Materiales I - Tema 8. Hormigones..* [En línea] Available at: [https://portal.uah.es/portal/page/portal/epd2_profesores/prof142013/docencia/Tema%208%20Materiales%20GARQ%20\(2013-14\).pdf](https://portal.uah.es/portal/page/portal/epd2_profesores/prof142013/docencia/Tema%208%20Materiales%20GARQ%20(2013-14).pdf) [Último acceso: 12 05 2014].
- Barluenga, G. & Hernandez-Olivares, F., 2007. Cracking control of concretes modified with short AR-glass fibers at early age. Experimental results on standard concrete and SCC. *Cement and Concrete Research*, 37(12), pp. 1624-1638.
- Barluenga, G., Palomar, I. & Puentes, J., 2013. Early age and hardened performance of cement pastes combining mineral additions. *Materials and Structures*, 46(6), pp. 921-941.
- Barluenga, G., Puentes, J. & Palomar, I., 2014. *Early age testing of self compacting concrete for structural repair*. London, Imperial College.
- Barluenga, G., Puentes, J. & Palomar, I., 2015. Early age monitoring of self-compacting concrete with mineral additions. *Construction and Building Materials*, Issue 77, pp. 66-73.
- Bentz, D. P., 2008. A review of early-age properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, February, 38(2), pp. 196-204.
- Bentz, D. P. & Weiss, J., 2008. *REACT: Reducing Early-Age Cracking Today*, Cologne: Concrete Plant International.
- Berstrom, S. G., 1983. Conclusion from the Symposium on Concrete at Early Ages. *Matériaux et Construction*, 16(1), pp. 57-64.
- Birgül, R., 2009. Hilbert transformation of waveforms to determine shear wave velocity in concrete. *Cement and Concrete Research*, Issue 39, pp. 696-700.
- Bissonnette, B., Pierre, P. & Pigeon, M., 1999. Influence of key parameters on drying shrinkage of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, Volumen 29, p. 1655–1662.

7 –Bibliografía

- Boulay, C. y otros, 2013. *Monitoring elastic properties of concrete since very early age by means of cyclic loadings, ultrasonic measurements, natural resonant frequency of composite beam (EMM-ARM) and with smart aggregates*. Toledo, s.n., pp. 1-12.
- Boulay, C. y otros, 2014. How to monitor the modulus of elasticity of concrete, automatically since the earliest age?. *Materials and Structures*, Volumen 47, pp. 141-155.
- Boumiz, A., Vernet, C. & Cohen Tenoudji, F., 1996. Mechanical Properties of Cement Pastes and Mortars at Early Ages. *Advanced Cement Based Materials*, 3(3-4), pp. 94-106.
- Brandt, A. M., 2008. Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering. *Composite Structures*, Volumen 86, p. 3–9.
- Brooks, J. J. & Megat-Johari, M. A., 2001. Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete.. *Cement and Concrete Composites*, 23(6), p. 495–502.
- Byfors, J., 1999. SCC is an important step towards industrialisation of the building industry. En: Å. Skarendahl & Ö. Petersson, edits. *First International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*. s.l.:RILEM Publications SARL, pp. 15 - 21.
- Cabeza, L. F. y otros, 2013. Low carbon and low embodied energy materials in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, July, Volumen 23, pp. 536-542.
- Carette, J. y otros, 2012. *Monitoring of the E-Modulus in early age concrete since setting time with embedded piezoelectric transducers*. Edinburgh, ENGINEERING TECHNICS PRESS, pp. 1-7.
- Carino, N. J., 2004. Stress wave propagation methods. En: V. M. Malhotra & N. J. Carino, edits. *Handbook on nondestructive testing of concrete*. Second Edition ed. West Conshohocken(PA): CRC Press LLC, pp. 1-34.
- Cassagnabère, F. y otros, 2010. Metakaolin, a solution for the precast industry to limit the clinker content in concrete: Mechanical aspects. *Construction and Building Materials*, 24(7), pp. 1109-1118.
- Cheung, J., Jeknavoria, A., Roberts, L. & Silva, D., 2011. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 41(12), pp. 1289-1309.
- Chung, D. D. L., 2002. Piezoresistive Cement-based Materials for Strain Sensing. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 13(9), pp. 599-609.

7 –Bibliografía

- Chung, D. D. L., 2012. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing. *CARBON 50*, pp. 3342-3353.
- Collepardi, M., 1998. Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 20(2-3), pp. 103-112.
- Craeyea, B. y otros, 2010. Effect of mineral filler type on autogenous shrinkage of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, 40(6), pp. 908-913.
- Cyr, M. F. & Shah, S. P., 2002. *Advanced in Concrete Technology*. Oxford, Elsevier, pp. 17-27.
- D'Angelo, R., Plona, T. J., Schwartz, L. M. & Coveneya, P., 1996. Ultrasonic measurements on hydrating cement slurries: Onset of shear wave propagation. *Advanced Cement Based Materials*, 2(1), pp. 8-14.
- Darquennes, A. y otros, 2011. Early age deformations of concrete with high content of mineral additions. *Construction Building Materials*, 25(4), pp. 1836-1847.
- de Larrard, F. & Sedran, T., 2002. Mixture-proportioning of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, November, 32(11), pp. 1699-1704.
- De Schutter, G. & Audenaert, K., 2007. *Durability of Self-Compacting Concrete. State of the Art Report of RILEM Technical Committee 205- DSC*, France: RILEM.
- Diamantonis, N. y otros, 2010. Investigations about the influence of fine additives on the viscosity of cement paste for self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, Volumen 24, pp. 1518-1522.
- Domone, P. L., 2006. Self-compacting concrete: An analysis of 11 years of case studies. *Cement & Concrete Composites*, Volumen 28, p. 197–208.
- Drexler, E., Peterson, C. & Pergamit, G., 1991. *Unbounding the Future: The Nanotechnology Revolution*. New York: William Morrow and Company.
- Duval, R. & Kadri, E. H., 1998. Influence of Silica Fume on the Workability and the Compressive Strength of High-Performance Concretes. *Cement and Concrete Research*, 28(4), pp. 533-547.
- ERMCO. European Ready Mixed Concrete Organization., 2013. *Ready-Mixed Concrete Industry Statics*, Brussels: ERMCO.
- Esping, O., 2007. *Early age properties of self-compacting concrete - Effects of fine aggregate and limestone filler*. Göteborg: Chalmers University of Technology.
- Esping, O., 2008. Effect of limestone filler BET(H₂O)-area on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, 38(7), pp. 938-944.

7 –Bibliografía

- Felekoglu, B. y otros, 2006. The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars. *Cement and Concrete Research*, 36(9), pp. 1719-1726.
- Fernandez Canovas, M., 2007. *Hormigón*. Octava edición ed. Madrid: Servicio de Publicaciones. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.
- Ferraris, C. F., 1996. *Measurement of Rheological Properties of High Performancd Concrete: State of the Art Report*, s.l.: s.n.
- Finno, R. J. & Chao, H.-c., 2005. Shear Wave Velocity in Concrete Cylinders (Piles)—Universal Mode Method. *ACI Materials Journal*, 102(3), pp. 154-162.
- Gao, D., Sturm, M. S. & Mo, Y. L., 2009. *Development of carbon nanofiber self-consolidating concrete*. Beijing, s.n.
- Garboczi, E. J., 2009. Concrete Nanoscience and Nanotechnology: Definitions and Applications. En: Z. Bittnar, y otros edits. *Concrete Nanoscience and Nanotechnology: Definitions and Applications*. s.l.:Springer Berlin Heidelberg, pp. 81-88.
- Georgin, J. F., Le Bihan, T., Ambroise, J. & Pera, J., 2010. Early-age behavior of materials with a cement matrix. *Cement and Concrete Research*, Volumen 40, pp. 997-1008.
- Hammer, T. A., 2006. *The use of pore water pressure to follow the evolution from fresh to hardened concrete*. Quebec, RILEM Publications SARL.
- Hammer, T. A. & Fossa, K. T., 2006. Influence of entrained air voids on pore water pressure and volume change of concrete before and during setting. *Materials and Structures*, Volumen 39, pp. 801-808.
- Heikala, M., El-Didamony, H. & Morsyc, M. S., 2000. Limestone-filled pozzolanic cement. *Cement and Concrete Research*, 30(11), p. 1827–1834.
- Hesse, C., Goetz-Neunhoeffler, F. & Neubauer, J., 2011. A new approach in quantitative in situ XRD of cement pastes:correlation of heat flow curves with early hydration reactions. *Cement and Concrete Research*, Volumen 41, pp. 123-128.
- Holt, E., 2001. *Early-age Autogenous Shrinkage of Concrete*. PhD Thesis. Washington: University of Washington Press.
- Holt, E., 2004. *Recommendations for application of HPC*. , Finland: CON life EU Research Project.
- Holt, E. E., 2001. *Early age autogenous shrinkage of concrete*, s.l.: VTT Publications 446.
- Holt, E. & Leivo, M., 2004. Cracking risks associated with early-age shrinkage. *Cement and Concrete Composite*, 26(5), pp. 521-530.

7 –Bibliografía

- Holt, E. & Schodet, O., 2002. *Self- Compacting concrete: Early age shrinkage technical research centre of Finland*, Finland: VTT Building and Transport.
- Iqbal Khan, M. & Siddique, R., 2011. Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties. *Resources, Conservation and Recycling*, Volumen 57, pp. 30-35.
- Jalal, M., Mansouri, E., Sharifipour, M. & Pouladkhan, A. R., 2012. Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles. *Materials and Design*, Volumen 34, pp. 389-400.
- Japan Concrete Institute, 1999. *Technical Committee on Autogenous Shrinkage of Concrete "Committee Report"*. London: E & FN Spon.
- Ji-Hwan, A., Jeong-Hee, N., Soo-Ahn, K. & Sung-Ho, J., 2009. *Estimation of the Compressive Strength of Concrete Using Shear Wave Velocity*. Changsha, American Society of Civil Engineers, pp. 154-164.
- Katsioti, M. y otros, 2009. Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance. *Construction and Building Materials*, Volumen 23, pp. 1954-1959.
- Kawashima, S., Hou, P., Corr, D. J. & Shah, S. P., 2013. Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cement & Concrete Composites*, Volumen 36, pp. 8-15.
- Konkov, V., 2013. Principle Approaches to High Performance Concrete Application in Construction. *Procedia Engineering*, Volumen 57, pp. 589-596.
- Kosmatka, S. H., Kerkhoff, B. & Panarese, W. C., 2003. *Design and Control of Concrete Mixtures EB001*. Fourteenth edition ed. Skokie(Illinois): Portland Cement Association.
- Kovler, K. & Roussel, N., 2011. Properties of fresh and hardened concrete. *Cement and Concrete Research*, Volumen 41, p. 775–792.
- Kraai, P., 1985. Proposed test to determine the cracking potential due to drying shrinkage of concrete. *Concrete Construction*, Volumen 30, pp. 775-778.
- Kronlöf, A., Leivo, M. & Sipari, P., 1995. Experimental study on the basic phenomena of shrinkage and cracking of fresh mortar. *Cement and Concrete Research*, 25(8), pp. 1747-1754.
- Lee, C.-L., Lin, W.-T. & Weng, T.-L., 2012. Establishment of the durability indices for cement-based composite containing supplementary cementitious materials. *Materials & Design*, Volumen 37, pp. 28-39.

7 –Bibliografía

- Lee, J.-S. & Santamarina, J. C., 2005. Bender Elements: Performance and Signal Interpretation. *JOURNAL OF GEOTECHNICAL AND GEOENVIRONMENTAL ENGINEERING*, 131(9), pp. 1063-1070.
- Leemann, A., Nygaard, P. & Lura, P., 2014. Impact of admixtures on the plastic shrinkage cracking of self-compacting concrete. *Cement & Concrete Composites*, Volumen 46, pp. 1-7.
- Li, Z. & Yunsheng, Z., 2005. High Performance Concrete. En: W. F. Chen & E. M. Lui, edits. *Handbook of Structural Engineering*. Second Edition ed. s.l.:CRC Press, pp. 15-3.
- Loser, R. & Leemann, A., 2009. Shrinkage and restrained shrinkage cracking of self-compacting concrete compared to conventionally vibrated concrete. *Materials and Structures*, Volumen 42, pp. 71-82.
- Lothenbach, B. y otros, 2007. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, Volumen 37, p. 483–491.
- Materazzi, A. L., Ubertini, F. & D'Alessandro, A., 2013. Carbon nanotube cement-based transducers for dynamic sensing of strain. *Cement & Concrete Composites*, Volumen 37, pp. 2-11.
- Mazloom, M., Ramezaniapour, A. A. & Brooks, J. J., 2004. Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete. *Cement and Concrete Composites*, 26(4), pp. 347-357.
- McCraven, S. C., 2002. High-Performance Concrete Today: Nothing Routine:initially used in bridge decks, today's HPC applications are diverse requiring demanding performance from materials and construction.. *CONCRETE CONSTRUCTION*, 47(10706), pp. 29-36.
- Mehta, P. K. & Monteiro, P. J. M. edits., 2006. *Concrete:Microstructure, Properties, and Materials*. 3rd edn ed. New York: McGraw-Hill.
- Metaxa, Z., Kosta-Gdoutos, M. S. & Shah, S. P., 2010. Mechanical properties and nanostructure of cement-based materials reinforced with carbon nanofibers and polyvinyl alcohol (PVA) microfibers. *American Concrete Institute ACI Special Publication*, Volumen 270, pp. 115-124.
- Ministerio de Fomento, 2009. *EHE, Instrucción de Hormigón Estructural*. Segunda edición ed. Madrid: AENOR. ASOCIACION ESPAÑOLA DE NORMALIZACION Y CERTIFICACION.
- Naik, T. R., Malhotra, V. M. & Popovics, J. S., 2004. The ultrasonic Pulse Velocity Method. En: V. M. Malhotra & N. J. Carino, edits. *Handbook on nondestructive*

7 –Bibliografía

- testing of concrete*. Second Edition ed. West Conshohocken(PA): CRC Press LLC, pp. 1-19.
- Nehdi, M. & Soliman, A. M., 2011. Early-age properties of concrete:. *Construction Materials*, April, 164(CM2), p. 57–77.
 - Okamura, H. & Ouchi, M., 1999. Self-compacting concrete - Development, present and future. En: Å. Skarendahl & Ö. Petersson, edits. *First International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*. s.l.:RILEM Publications SARL, pp. 3-14.
 - Okamura, H. & Ouchi, M., 2003. Self-Compacting Concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1(1), pp. 5-15.
 - Ouchi, M. y otros, 2003. *Applications of Self-Compacting Concrete in japan, Europe and the United States*. s.l., ISHPC, pp. 1-20.
 - Pacheco-Torgal, F. & Jalali, S., 2011. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*, 25(2), pp. 582-590.
 - Péra, J., Husson, S. & Guilhot, B., 1999. Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, Volumen 21, pp. 99-105.
 - Persson, B., 2001. A comparison between mechanical properties of self-compacting concrete and the corresponding properties of normal concrete. *Cement and Concrete Research*, Volumen 31, pp. 193-198.
 - Petrofísica, I. -. L. d., 2012. *Ensayo para la determinación de la rugosidad superficial con rugosímetro de superficie óptico*. Madrid: Laboratorio de petrofísica - Universidad Complutense de Madrid - CSIC.
 - Poppe, A.-M. & De Schutter, G., 2005. Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cement and Concrete Research*, Volumen 35, p. 2290 – 2299.
 - Proske, T., Hainer, S., Rezvani, M. & Graubner, C.-A., 2014. Eco-friendly concretes with reduced water and cement content – Mix design principles and application in practice. *Construction and Building Materials*, Volumen On Press, pp. ISSN 0950-0618.
 - Puentes Mojica, J., Barluenga Badiola, G. & Palomar, I., 2010. *Estudio de comportamiento a edades tempranas de Hormigones Autocompactantes*. Madrid, s.n., pp. 1-11.
 - Puentes, J., Barluenga, G. & Palomar, I., 2012. Early age behaviour of self-compacting concretewith polypropylene fibers and carbon nanofibers.. En: J. Barros, ed. *Fibre reinforced concrete: Challenges and opportunities BEFIB 2012 Proceedings RILEM PRO 88*. Bagneux: Rilem Publications, pp. 611-623.

7 –Bibliografía

- Puentes, J., Barluenga, G. & Palomar, I., 2012. HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico. En: A. Pacios Álvarez & P. Serna Ros, edits. *Hormigón Autocompactante. Avances y Oportunidades*. Madrid: s.n., pp. 191-200.
- Puentes, J., Barluenga, G. & Palomar, I., 2013. *Nanotecnología aplicada a hormigones autocompactantes: Influencia a edades tempranas*. Alcalá de Henares, s.n.
- Puentes, J., Barluenga, G. & Palomar, I., 2014. Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concretes. *Construction and Building Materials*, Issue 73, pp. 89-96.
- Puentes, J., Barluenga, G. & Palomar, I., 2015. Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age and on hardened porosity and permeability. *Construction and Building Materials*, Issue 81, pp. 154-161.
- Puentes, J., Barluenga, G. & Palomar, I., 2015. *Self compacting concrete behaviour with nanoadditions and nanofibers at early ages*. Chicago, s.n.
- Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K. & Rongshen, C., 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction Building Materials*, 21(3), pp. 539-545.
- Raki, L. y otros, 2010. Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. *Materials*, Volumen 3, pp. 918-942.
- Reinhardt, H. W. & Grosse, C. U., 2004. Continuous Monitoring of setting and hardening of mortar and concrete. *Construction and Building Materials*, Volumen 18, pp. 145-154.
- Rigueira Victor, J. W., 2007. *Estudio de la sensibilidad e influencia de la composición en las propiedades reológicas y mecánicas de los hormigones autocompactantes..* Valencia: s.n.
- RILEM TC 174-SCC, 2000. *Report rep023 : Self-Compacting Concrete - State-of-the-Art Report of RILEM TC 174-SCC*. s.l.:RILEM Publications S.A.R.L.
- RILEM TC 188-CSC, 2006. *Final report of RILEM Technical Committee 188-CSC: Casting of Self Compacting Concrete*. s.l.: RILEM Publications SARL.
- Robeyst, N., Gruyaert, E., Grosse, C. U. & De Belie, N., 2008. Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity. *Cem Concr Res*, Issue 38, pp. 1169-1176.
- Roziere, E., Granger, S., Turcry, P. & Loukili, A., 2007. Influence of paste volume on shrinkage cracking and fracture properties of self-compacting concrete. *Cement & Concrete Composites*, Volumen 29, p. 626–636.

7 –Bibliografía

- Sanchez, F. & Sobolev, K., 2010. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 24(11), pp. 2060-2071.
- Sant, G. y otros, 2009. Detecting the Fluid-to-Solid Transition in Cement Pastes. *Concrete international*, 31(6), pp. 54-59.
- Scrivener, K. L. & Kirkpatrick, J. R., 2008. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, February, 38(2), pp. 128-136.
- Seddik Meddah, M., Lmbachiya, M. C. & Dhir, R. K., 2014. Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Construction and Building Materials*, Volumen 58, pp. 193-205.
- Shah, S. P., Sun, Z. & Venkateela, G., 2008. Early age monitoring of cementitious material properties. En: *1st International Conference on Microestructure Related Durability of Cementitious Composites*. Bagneaux- France: Rilem Publication, pp. 1321-1332.
- Singh, L. P. y otros, 2013. Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review. Volumen 47, p. 1069–1077.
- Slowik, V., Hübner, T., Schmidt, M. & Villmann, B., 2009. Simulation of capillary shrinkage cracking in cementlike. *Cement and Concrete Composites*, 31(7), pp. 461-469.
- Slowik, V. & Ju, J. W., 2011. Discrete modelling of plastic cement paste subjected to drying. *Cement and Concrete Composites*, 33(9), pp. 925-935.
- Slowik, V., Schmidt, M. & Fritzsche, R., 2008. Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value. *Cement and Concrete Composites*, 30(7), pp. 557-565.
- SNV, 2003. *SN 505 262/1:2003 - Construction en béton - Spécifications complémentaires, Annexe E: "Perméabilité à l'air dans les structures"*. s.l.:SNV.
- Sobolev, K. & Ferrada Gutierrez, M., 2005. How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part II. *American Ceramic Society Bulletin*, 84(11), pp. 16-19.
- Sobolev, K. & Ferrada, M., 2005. How nanotechnology can change the concrete world. Part One. *American Society Bulletin*, 84(10), pp. 14-18.
- Sobolev, K., Flores, I., Hermsillo, R. & Torres-Martinez, L., 2006. *Nanomaterials and nanotechnology for high performance cement composites..* Denver, s.n., pp. 93-120.
- Stark, J., 2011. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*, Volumen 41, pp. 666-678.

7 –Bibliografía

- T. Voigt, G. Y. Z. S. S. S. K. V. B., 2005. Early age microstructure of Portland cement mortar investigated by ultrasonic shear waves and numerical simulation. *Cement and concrete research*, 35(5), pp. 858-866.
- Takada, K. & Tangtermsirikul, S., 2000. Part IV - Testing of fresh concrete. En: Å. Skarendahl & Ö. Petersson, edits. *Self-Compacting Concrete - State-of-the-Art Report of RILEM TC 174-SCC*. s.l.:RILEM Publications S.A.R.L, p. 168.
- Tangtermsiriku, S. & Kamal, K., 2000. Part III-Fresh concrete properties.. En: Å. Skarendahl & Ö. Petersson, edits. *Report rep023 : Self-Compacting Concrete - State-of-the-Art Report of RILEM TC 174-SCC*. s.l.:RILEM Publications S.A.R.L, p. 168.
- Tayeh, B. A., Abu Bakar, B. H., Megat Johari, M. A. & Lei Voo, Y., 2013. Utilization of Ultra-high Performance Fibre Concrete (UHPFC) for Rehabilitation – A Review. *Procedia Engineering*, Volumen 54, pp. 525-538.
- Taylor, H. F. W., 1997. *Cement Chemistry*. 2nd edition ed. s.l.:Thomas Telford Publishing.
- The Self-Compacting Concrete European Project Group, 2006. *The European Guideline for SCC: Specification, Production and Use*, s.l.: SCC European Project Group..
- Timoshenko, S. P. & Goodier, J. N., 1970. Chapter 15 - The propagation of waves in elastic solid media. En: *Theory of Elasticity*. Tercera Edición ed. New York: McGraw-Hill, pp. 438-459.
- Transportation Research Board of the National Academies, 2006. *Control of Cracking in Concrete State of Art*, Washington: s.n.
- Trtnik, G. & Gams, M., 2014. Recent advances of ultrasonic testing of cement based materials at early ages. *Ultrasonics*, Volumen 54, pp. 66-75.
- Trtnik, G., Turk, G., Kavčič, F. & Bokan Bosiljkov, V., 2008. Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste. *Cement and Concrete Research*, Volumen 38, pp. 1336-1342.
- Van Den Abeele, K., Desadeleer, W., De Shutter, G. & Wevers, M., 2009. Active and passive monitoring of the early hydration process in concrete using linear and nonlinear acoustics. *Cement and Concrete Research*, Issue 39, pp. 426-432.
- Vera-Agullo, J. y otros, 2009. Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials. *Nanotechnology in Construction*, Volumen 3, p. 383.
- Voigt, T. y otros, 2005. Comparison of ultrasonic wave transmission and reflection measurements with P- and S-waves on early age mortar and concrete. *Mater Struct*, 38(8), pp. 729-738.

7 –Bibliografía

- Voigt, T., Malonn, T. & P, S. S., 2006. Green and early age compressive strength of extruded cement mortar monitored with compression tests and ultrasonic techniques. *Cement and Concrete Research*, 36(5), pp. 858-867.
- Waller, V., D´Aloia, L., Cussigh, F. & Lecrux, S., 2004. Using the maturity method in concrete cracking control at early ages. *Cement & Concrete Composites*, Volumen 26, pp. 589-599.
- Weiss, J., 2002. Experimental determination of the time-zero (maturity-zero). En: A. Bentur, ed. *Early Age Cracking in Cementitious Systems*. Bagnex, France: RILEM Publications Sarl, pp. 195-206..
- Wen, S. & Chung, D. D. L., 2003. A comparative study of steel- and carbon-fibre cement as piezoresistive strain sensors. *Advances in Cement Research*, 15(3), pp. 119-128.
- Wittmann, F. H., 1976. On the action of capillary pressure in fresh concrete. *Cement and Concrete Research*, Volumen 6, pp. 49-56.
- Wongtanakitcharoen, T. & Naaman, A. E., 2007. Unrestrained early-age shrinkage of concrete with polypropylene, PVA, and carbon fibers.. *Materials and Structures Journal*, 40(3), pp. 289-300.
- Wu, Z. & Naik, T. R., 2002. Properties of concrete produced from multicomponent blended cements. *Cement and Concrete Research*, December, 32(12), pp. 1937-1942.
- Wu, Z. & Naik, T. R., 2002. Properties of concrete produced from multicomponent blended cements. *Cement and Concrete Research*, Volumen 32, pp. 1937-1942.
- Yammine, J. y otros, 2008. From ordinary rheology concrete to self compacting concrete: A transition between frictional and hydrodynamic interactions. *Cement and Concrete Research*, Volumen 38, pp. 890-896.
- Ye, G. y otros, 2007. Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. *Cement & Concrete Composites*, Volumen 29, pp. 94-102.
- Ye, G., Lura, P., Van Breugel, K. & Fraaij, A. L. A., 2004. Study on the development of the microstructure in cement-based materials by means of numerical simulation and ultrasonic pulse velocity measurement. *Cement and Concrete Composites*, 26(5), pp. 491-497.
- Ye, Q., Zhang, Z., Kong, D. & Chen, R., 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 21(3), pp. 539-545.

7 –Bibliografía

- Yu, R., Spiesz, P. & Brouwers, H. J. H., 2014. Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount. *Construction and Building Materials*, Volumen 65, pp. 140-150.
- Zakka, Z. A. & Carrasquillo, R. L., 1989. *Effects of High-range water reducers on the properties of fresh and hardened concrete.*, Austin: Center for Transportation Research The University of Texas.
- Zerbino, R. y otros, 2006. Reología de hormigones Autocompactables. *Ciencia y Tecnología del Hormigón*, Volumen 13.
- Zhang, S. Q. y otros, 2009. *Self-compacting concrete, worldwide experience.* Beijing, RILEM Publications sarl, pp. 831-840.
- Zhu, J. & Bate, B., 2014. *NUTC R339 - Using Shear Wave Velocity to Monitor the Curing Process of Self-Consolidating Concrete by Bender Element*, Rolla, MO: Missouri S&T.
- Zhu, J., Tsai, Y.-T. & Kee, S.-H., 2011. Monitoring early age property of cement and concrete using piezoceramic bender elements. *SMART MATERIALS AND STRUCTURES*, Issue 20, p. 7.

8. Lista de figuras y tablas.

Figuras

Fig. 1 Desarrollo de “Green Concrete” usando nanotecnología. (Singh, et al., 2013).	3
Fig. 2. H. Convencional, H. de Altas prestaciones y H. de Ultra Altas Prestaciones con nano-ingeniería. (Singh, et al., 2013).	13
Fig. 3. Comparación de la proporción de las mezclas entre SCC(HAC) y HC, a partir de (Okamura & Ouchi, 2003).	18
Fig. 4. Estadísticas de producción en Europa y el mundo según características. (ERMCO. European Ready Mixed Concrete Organization., 2013)	19
Fig. 5. Recopilación de definición del periodo edades tempranas dependiendo del campo de estudio. (Nehdi & Soliman, 2011)	21
Fig. 6. Modelo reológico Bingham considerado el más adecuado para describir el comportamiento de SCC en estado fresco. (Tangtermsiriku & Kamal, 2000)	23
Fig. 7. Esquema basado en el fractal (a), donde se caracterizan esquemáticamente los conceptos de aumento de finos y repulsión (b). (Scrivener & Kirkpatrick, 2008)	24
Fig. 8. Esquema de formación del arco de bloqueo. (Tangtermsiriku & Kamal, 2000)	25
Fig. 9. Diagrama de retracción por etapas y tipos. (Holt & Leivo, 2004)	26
Fig. 10. Resumen de fenómenos necesarios en la aparición de fisuras a ET.	27
Fig. 11. Esquema básico de la metodología utilizada.	29
Fig. 12. Ilustración de la variación del sistema de cemento (bajo y alto) a/c. (Sant, et al., 2009)	31
Fig. 13. Montaje de ensayo de retracción. (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007)	32
Fig. 14. Interpretación del flujo total de calor durante la hidratación temprana de OPC para la hidratación a 23 ° C según (Hesse, et al., 2011) . Los periodos indicados con la nomenclatura según (Taylor, 1997) en (Hesse, et al., 2011)	33
Fig. 15. Diagrama esquemático del circuito de UPV. (Naik, et al., 2004)	35
Fig. 16. Esquema de evolución de la presión capilar a edades tempranas. (Slowik, et al., 2008)	37
Fig. 17 Formación del menisco en los espacios entre partículas en la zona. (Esping, 2007)	37
Fig. 18. Identificación del PSS. (Hammer, 2006)	38
Fig. 19. Montaje del experimento de retracción y pérdida de peso a edades tempranas. (Barluenga, et al., 2013)	39
Fig. 20 Molde de doble restricción de movimiento para ensayo de fisuración. (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007)	40

Fig. 21. Bandeja de retracción y montaje del ensayo para ensayo de fisuración de pastas. (Barluenga, et al., 2013)	41
Fig. 22. Relación entre los parámetros a Edades Tempranas y la Micro estructura sólida. (Barluenga, et al., 2014)	42
Fig. 23. Distribución del tamaño del filler calizo. (Barluenga, et al., 2013)	47
Fig. 24. Distribución del tamaño de partículas de la arena y áridos.	47
Fig. 25. Montaje ensayo bandeja de retracción.	50
Fig. 26. Montaje de medición de temperatura.	52
Fig. 27. Montaje de ensayo de UPV para p-wave.	53
Fig. 28. Montaje ensayo UPV para s-wave.	54
Fig. 29-. Esquema de montaje ensayo de presión capilar	55
Fig. 30. Detalle de los tubos embebidos en la muestra conectados al sensor.	55
Fig. 31. Montaje del ensayo de pérdida de peso.	56
Fig. 32. Bandeja de fisuración para pastas 40 x 40 mm (arriba izquierda), losa Kraai hormigones 90 x 60 mm (derecha) y fisurómetro.	57
Fig. 33. Monitorización simultánea de los ensayos de laboratorio.	58
Fig. 34 Relación de los puntos importantes relacionados a las diferentes etapas y las diferentes parámetros monitorizados. (Barluenga, et al., 2013)	63
Fig. 35. Tipos de Ondas. (Mehta & Monteiro, 2006)	188
Fig. 36. Típica señal s-wave dentro del campo cercano a ($L/\lambda=1$): (A) inicio primera curva, (B) primer máximo curva, (C) primer paso por cero posterior a la primera curva y (D) primer pico mayor. (Lee & Santamarina, 2005)	192
Fig. 37. Esquema de montaje de ensayo s-waves, para toma de datos automática, distancia entre palpadores de 60 mm.	194
Fig. 38. Criterio de localización del punto de llegada del tren de ondas de s-wave utilizada.	195
Fig. 39. Transformada de Hilbert aplicada a muestra de HCA con edad superior a 1 año.	196
Fig. 40. Evolución de los valores del modulo de Young e Índice de Poisson con respecto al tiempo.	197
Fig. 41. Modulo de Young en dosificaciones relacionada al grado de reacción.	198
Fig. 42. Índice de Poisson en dosificaciones relacionada al grado de reacción.	198
Fig. 43. Gráficos comparativos entre los valores de Retracción (shr), medidas de ondas longitudinales y de corte (S/P-w) y presión capilar (cp) identificando el point of self suporting (PSS) (Hammer, 2006) respecto a la evolución del tiempo (h).	200
Fig. 44. Gráficos comparativos entre los valores de Retracción (shr), medidas de ondas longitudinales y de corte (S/P-w) y presión capilar (cp) identificando el point of self suporting (PSS) (Hammer, 2006) respecto a la evolución del grado de reacción (Rd).	201

8 –Figuras y tablas

- Fig. 45.** Figura de la D_t a la cual se ve sometido el material a ET relacionada al tiempo y presión capilar (cp) identificando el point of self supporting (PSS) (Hammer, 2006) respecto a la evolución del tiempo (h) de la muestra. **202**
- Fig. 46** Figura de la D_t a la cual se ve sometido el material a ET y presión capilar (cp) identificando el point of self supporting (PSS) (Hammer, 2006) respecto a la evolución del grado de reacción (Rd) de la muestra. **203**
- Fig. 47.** Retracción total y área fisurada a 24 horas. **206**
- Fig. 48.** Determinación de las zonas de demanda tensional (etapa 3 de la curva de UPV) y de evolución de la tensión en relación a la fisuración. **207**

Tablas.

- Tabla 1** Dosificaciones por componentes en kg/m^3 de HAC.**48**
- Tabla 2.** Dosificaciones por componentes en kg/m^3 de pastas de HAC**49**
- Table 3.** SCC compositions considered in the study.....**127**
- Tabla 4.** Correlación de los valores $\alpha=V_p/V_s$ y Modulo de Poisson**190**
- Tabla 5.** Comparativa de los resultados de ensayo. (Zhu & Bate, 2014).....**190**
- Tabla 6.** Orden de inicio de registro de los valores de PSS, D_t y Retracción en combinación con el Tiempo (h) y el grado de reacción (Rd) y la cantidad de fisuración en los ensayos de losa Kraai.**204**

9. Artículos publicados

A continuación se incluyen los artículos publicados, resultado de la tesis doctoral:

I. **Estudio de comportamiento a edades tempranas de hormigones autocompactantes.**

Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. II Congreso Nacional de Investigación en Edificación 15-12 diciembre 2010 ISBN 978-84-693-2844-8, p 1:11 Madrid España.

II. **HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico.**

Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. 3º CONGRESO IBEROAMERICANO SOBRE HORMIGÓN AUTOCOMPACTANTE. AVANCES Y OPORTUNIDADES 3-4 diciembre 2012, ISBN 978-84-15302-25-4 191:200 Madrid España.

III. **Early age behaviour of Self Compacting Concrete with Polypropylene fibers and Carbon nanofibers.**

Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. 8th RILEM INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FIBRE REINFORCED CONCRETE: Challenges and Opportunities(BEFIB 2012) 18-21 sept 2012, ISBN 978-2-35158-133-9 1:12 Guimaraes Portugal

IV. **Nanotecnología aplicada a hormigones autocompactantes : Influencia a edades tempranas.**

Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. Jornada. Internacional. "Jornadas Internacionales de Investigación / 3er Foro Internacional de Ciencias en los Ámbitos Antrópicos: Patrimonio, Territorio, Paisaje. Alcalá de Henares, 7-8 octubre 2013.". Alcalá de Henares (07/10/2013 - 08/10/2013)

- V. **Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concrete.**
Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concretes. *Construction and Building Materials*. 2014, vol 73, p. 89-96. ISSN:0950-0618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.061
- VI. **Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age on hardened porosity and permeability.**
Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. Effects of silica-based nano and micro additions on SCC at early age on hardened porosity and permeability. *Construction and Building Materials*. 2015, vol 81, p. 154-161. ISSN:0950-0618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.053
- VII. **Self compacting concrete behavior with nanoadditions and nanofibers at early ages.**
Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. Self compacting concrete behaviour with nanoadditions and nanofibers at early ages. Ponencia aceptada en el 5th International Symposium on nanotechnology in Construction (NICOM-5). 24 – 26 de Mayo, 2015, DOI: 10.1007/978-3-319-17088-6_65, Chicago, USA.
- VIII. **Determinación de la demanda tensional y riesgo de fisuración a edades tempranas de HAC con MA.**
Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I. Determinación de la demanda tensional y riesgo de fisuración a edades tempranas de HAC con MA. Artículo finalizado para próxima publicación.

Artículo I: Puentes,J;Barluenga,G;Palomar,I (2010) Estudio de comportamiento a edades tempranas de hormigones autocompactantes.

II Congreso Nacional de Investigación en Edificación 15-12 diciembre 2010
ISBN 978-84-693-2844-8, p 1:11 Madrid España

9 – *Artículo I*

ESTUDIO DE COMPORTAMIENTO A EDADES TEMPRANAS DE HORMIGONES AUTOCOMPACTANTES

¹Puentes Mojica, J. *; ¹Barluenga Badiola, G; ¹Palomar I.

¹Universidad de Alcalá de Henares, Departamento de Arquitectura
c/ Santa Úrsula 8. 28801. Alcalá de Henares - España.
javier.puentes@alu.uah.es

RESUMEN

Los hormigones autocompactantes (HAC) se presentan como una de las mayores innovaciones desarrolladas durante los últimos años en la línea de los Hormigones de Altas prestaciones (HAP) para construcción. En estado endurecido los HAC se comportan de manera similar a cualquier Hormigón Convencional (HC), pero es en estado fresco por su alta fluidez y viscosidad controlada, donde se aprecia una diferencia fundamental. En todos los casos los avances en los HAP han sido gracias a la aparición de aditivos y la utilización de adiciones para mejorar las prestaciones, pero estas innovaciones no han logrado controlar en un gran porcentaje la fisuración a edades tempranas, los HAC son un material del que desconocemos la evolución de las propiedades durante el estado fresco. Caracterizar y comprender el proceso en que el material adquiere el estado pseudo –rígido partiendo de un comportamiento plástico que se modifica durante el fraguado de manera diferente, dependiendo de su composición, determinar la implicación que tiene las condiciones ambientales y su influencia en el riesgo de fisuración, son fundamentales para obtener un material de alta calidad y durabilidad.

1.- Introducción. La evolución en los HAC durante los últimos años está relacionada con el desarrollo de los materiales constitutivos esenciales: aditivos superplastificantes o reductores de agua de alta actividad y aditivos moduladores de viscosidad y por otra parte las adiciones tanto tipo I y II. Tanto las adiciones como los aditivos en la dosificación son los que determinan en estado fresco la diferencia entre un HAC y HC de acuerdo con la definición de este tipo de hormigón [1]. Las características de fluidez y viscosidad controlada son resultado de inclusión de cantidades específicas de componentes que confieren una mejora de las prestaciones, pero que al mismo tiempo afectan las propiedades y características del HAC en estado fresco [2]. De cierta manera permiten la prevalencia e incluso pueden potenciar unos de los problemas más complejos del hormigón: la fisuración en edades tempranas. Este, además de ser a priori un problema estético, compromete la vida de servicio de la estructura de hormigón. Es por esto que el desfavorable desconocimiento del comportamiento en las edades tempranas y la prevalencia de patologías asociadas a los HC, no permitan un uso más extendido de un material que aporta beneficios técnicos constructivos, ambientales y de seguridad y salud en el trabajo.

Se ha enfocado en el estudio de la retracción de los HAC en las primeras 24 horas del hormigón. Hemos trabajado específicamente en el cambio dimensional: si la deformación en un momento puntual durante las edades tempranas genera tensiones y siendo estos valores superiores a la máxima admisible por material en ese mismo instante, se puede desencadenar la fisuración del material. Se sabe que la retracción del

hormigón se produce por el secado del material, por variaciones térmicas y por los procesos de hidratación del cemento (retracción autógena en hormigones con a/c <0,45). En edades tempranas solo intervienen las tres primeras causas [3].

La retracción por desecado es la que ocurre por la pérdida de agua, desde el interior del hormigón a través de la superficie llamada “exudación”, como consecuencia de la migración del agua por la red capilar. La velocidad de desecación varía en función de la presión capilar en la red [4] (como consecuencia del tamaño del poro y cantidad de agua libre) y las condiciones ambientales (temperatura, humedad relativa y velocidad del viento). Cuando el hormigón no puede reponer a la misma velocidad el agua de la superficie con el agua del interior (el cemento ya está reaccionando generando los núcleos de rigidización en el interior), comienza la desecación superficial y es cuando la presión capilar cae drásticamente. La aparición de la fisuración está relacionada con las tensiones a las cuales está sometido el hormigón por este fenómeno. Aunque aún no están del todo claras[5] se intuye que es en ese momento cuando el hormigón no ha desarrollado la resistencia a tracción suficiente para absorber las tensiones, al tener restringido el desplazamiento y no se puede deformar libremente.

El monitorizar y caracterizar estos procesos a edades tempranas es fundamental para comprender las circunstancias que aumentan y/o disminuyen los procesos que desencadenan la fisuración [6], ya sean internos o externos al material. Con el objetivo de conseguir un material muy durable y estéticamente más atractivo para el uso se pretende identificar cual es el papel de cada uno de los componentes de acuerdo con la evolución de las propiedades y características, mediante la variación de porcentajes de diferentes tipos de componentes, cantidades y naturaleza en las dosificaciones de HAC.

2.- Materiales.

2.1.- Cemento. Para todas las dosificaciones se utilizó un CEM tipo I 42,5 R de Cementos Portland Valderrivas.

2.1- Adiciones. Carbonato cálcico Betocarb® P1-DA de Omya Clariana S.L con 80%±5 pasante 0.063mm., Metacaolin Burgess Optipozz® de Omya Clariana S.L. 99,5% pasante 0.044mm, Humo de sílice(Microsílice densificada) Meyco MS 610 de BASF, Nanosilice (Suspensión de nanosílice amorfa) Meyco MS 685 de BASF.

2.3.- Aditivos. Durante esta fase se ha utilizado solamente un Superplastificante / reductor de agua de alta actividad Glenium ACE 425 de BASF, el modulador de viscosidad dado el carácter opcional o específico de uso se incorporará posteriormente al desarrollo de la investigación.

2.4.- Áridos. Grava 4-20 Sílice y arena 0-4 sílice.

3.- Programa experimental. El objetivo principal del estudio, es la identificación de diferentes propiedades de material y entender su evolución en edades tempranas, desde el momento del amasado, poniendo especial interés en las 6 primeras horas donde el riesgo de fisuración es mayor en conjunto con otras circunstancias [7]. Para una mejor valoración de las propiedades, los experimentos emulan condiciones ambientales

extremas con una corriente de viento constante de 3 m/s durante las 6 primeras horas y posteriormente en el ambiente controlado del laboratorio. Esta metodología ha sido utilizada por grupos de investigación en estudios realizados sobre fisuración de materiales cementicios [8,9] La aparición de las fisuras y grietas se podrán apreciar mejor al estar maximizado el potencial de fisuración y comparándolo con una dosificación de referencia.

El estudio de la evolución del hormigón en estado fresco plantea la problemática de utilizar ensayos que monitoricen las características del material partiendo de un comportamiento plástico que se modifica constantemente durante el fraguado alcanzando estados pseudo – rígidos.

Los ensayos pretenden dar cobertura a dos cuestiones fundamentales que pueden generar la retracción: las de orden interno a la mezcla y las relativas a las condiciones del entorno. La coincidencia de ambas circunstancias es la que finalmente genera el fenómeno de la fisuración, por tanto el método de la combinación de técnicas de medida relacionadas en el tiempo y las condiciones ambientales durante el desarrollo del ensayo permiten definir criterios de riesgo aplicables en los casos de estudio.

3.1- Cuantificación de las propiedades que afectan en la retracción de tipo endógeno.

Medir la evolución de las propiedades generales a edades tempranas (módulo elástico, resistencia a compresión, resistencia a tracción, fluencia, presión capilar) es el aspecto más importante en el proyecto de investigación. Las medidas realizadas en forma indirecta, lineales en el tiempo y no destructivas están relacionadas con las medidas directas, manifestación de los cambios internos que sufre el hormigón. De manera paralela se ha hecho un seguimiento de la evolución de la temperatura tanto en el interior de las probetas como en superficie por estar consideradas dentro de varios estudios como factores relacionados de manera directa la evolución de propiedades con la fisuración [10].

También se ha medido la variación de volumen como resultado de los procesos de hidratación del cemento durante el fraguado una vez vertido en el molde.

3.2.- Cuantificación de la evolución de las propiedades que afectan la retracción de tipo exógeno.

Retracción por fuerte desecación superficial durante las edades tempranas al estar expuesta la superficie a una corriente de aire constante las 6 primeras horas, lo cual maximiza el potencial de retracción que nos genera la fisuración.

4.- Métodos de ensayo.

4.1.- Ultrasonidos. Velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU) durante el fraguado para identificar las fases de evolución del estado fresco a endurecido [11]. El equipo tomó datos a razón de cada 10 min. durante las primeras 24 horas. La emisión comienza después de verter el hormigón en el molde y la frecuencia utilizada en el emisor es de 54 kHz (Fig. 1 y 2).

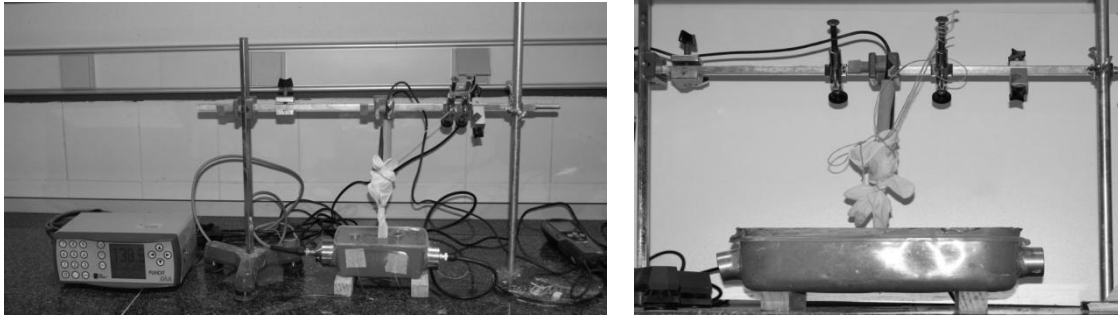


Fig. 1 y 2. Ensayo de ultrasonidos y evolución de temperatura.

4.2.- Bandeja de retracción. La retracción libre ha sido medida tomando una dosificación de referencia. El ensayo consiste en una bandeja metálica de 500 x 100 x 50 mm y un reloj comparador digital que registra el desplazamiento (en mm) cada 10 min durante las primeras 6 horas desde el vertido. Los dos laterales de la bandeja (100 mm) son removibles y funcionan como anclajes en la muestra, uno de ellos es fijo y el otro anclaje tiene movimientos horizontales libres y está en contacto con el reloj comparador, dando lecturas de desplazamiento por retracción de la muestra durante el tiempo que el hormigón cambia de estado. Para asegurar la libertad de desplazamiento la bandeja ha sido impregnada de un agente desmoldante y un film de polietileno entre la muestra y la bandeja (Fig. 3).

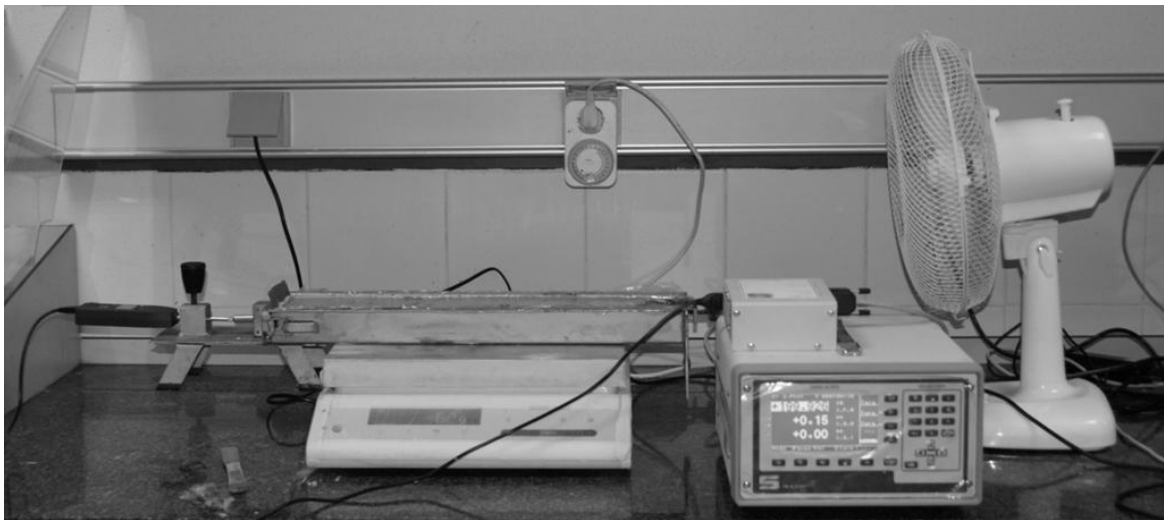


Fig. 3. Bandeja de retracción

Aunque el ensayo no está normalizado ha sido utilizado porque permite un seguimiento de la retracción durante los cambios de fase. A la muestra se le aplica una corriente de aire constante con un ventilador calibrado (3m/s) durante el tiempo del ensayo 6 h.

4.3.- Losa Kraai. Ensayo de maximización del potencial de fisuración (Ensayo losa Kraai modificado) [9], donde se comparan todas las dosificaciones contra la dosificación de referencia cuantificando el potencial de fisuración de las muestras de acuerdo con las variaciones especificadas en el estudio. El aparato consiste en un molde de madera impermeabilizada e impregnada con agente desmoldante, sus dimensiones internas son de 900 x 600 x 50 mm. En el interior, atornillados a la base a 50 mm de los

bordes se colocan 10 perfiles galvanizados en U de 45mm de ancho x 30mm de alto x120 mm de longitud (Fig. 4), que actúan como anclajes que restringen el desplazamiento en el plano horizontal en las dos direcciones.



Fig.4 Losa Kraai modificada.

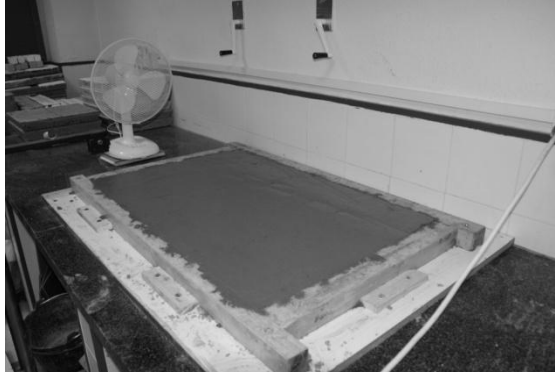


Fig. 5. Ensayo en ejecución.

Las losas fueron estudiadas en condiciones ambientales controladas en el laboratorio y se les aplicó una corriente de aire también durante las 6 primeras horas de 3 m/s. (fig. 5) Después de transcurridas 24 horas las losas fueron desmoldadas y almacenadas en el laboratorio. A los 7 días se realizó la evaluación de la fisuración. La dificultad de lectura de micro fisuras cuando la superficie de la losa está húmeda ha determinado proponer una semana para realizar la medida, para lo cual se utiliza una lupa, una escala de fisuración y un metro. Para facilitar la medida de las fisuras, la losa se divide en 4 partes iguales y las fisuras se marcan con tinta indeleble, tomando los datos de longitud y espesor de las grietas. (Fig. 6 y 7)



fig. 6. Losa Kraai HAC filler calizo

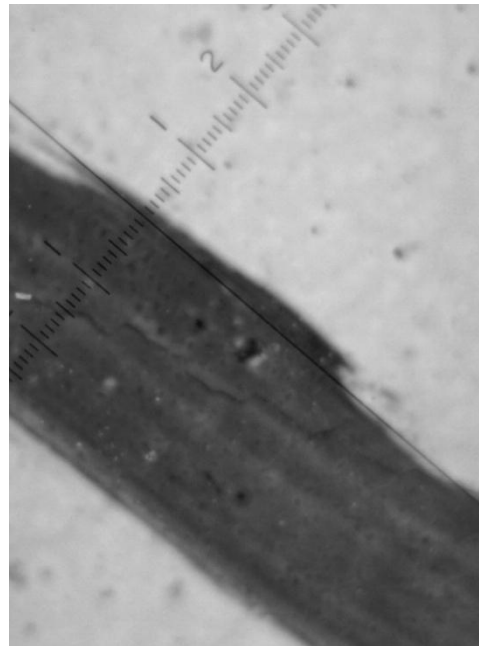


fig.7 fisura vista con lupa 7x 0,1 mm

4.4.- Evolución de la t° . La muestra utilizada para realizar el ensayo de ultrasonidos tenía embebida una sonda de temperatura para medir la variación de temperatura al mismo tiempo (Fig. 1 y 2) que se realiza la lectura de velocidad de los ultrasonidos.

4.5.- Pérdida de peso. La bandeja de fisuración, se colocaba sobre una balanza que registraba cada 10 minutos, las variaciones de peso de la muestra durante las 6 horas desde el vertido. De este modo, se determina la tasa de evaporación e incrementos de velocidad de la tasa en función de la evolución de las propiedades.

4.6.- HR y T° en superficie. La maximización del potencial de fisuración de las muestras como lo hemos anotado es fundamental en nuestro estudio. Se intentó determinar las variaciones específicas producidas por el elemento de potenciación (velocidad del viento en superficie). Se registraron las variaciones de HR y T° en puntos muy cercanos a la superficie de la muestra (Fig. 8 y 9).



Fig. 8 y 9. Muestras con medidas de HR y T° en superficie

4.7.- MEB y EDAX. La microscopia de barrido electrónico nos permite visualizar el grado de hidratación del cemento, la formación y distribución de los productos de hidratación, la adherencia al árido (calidad interfase) y finalmente la homogeneidad de la pasta de cemento a nivel microestructural como consecuencia de la variación de los diferentes tipos de adiciones (Fig. 10 y 11). También nos permite identificar la aparición de la fisuración a nivel microestructural no apreciable a otras escalas (microfisuración).

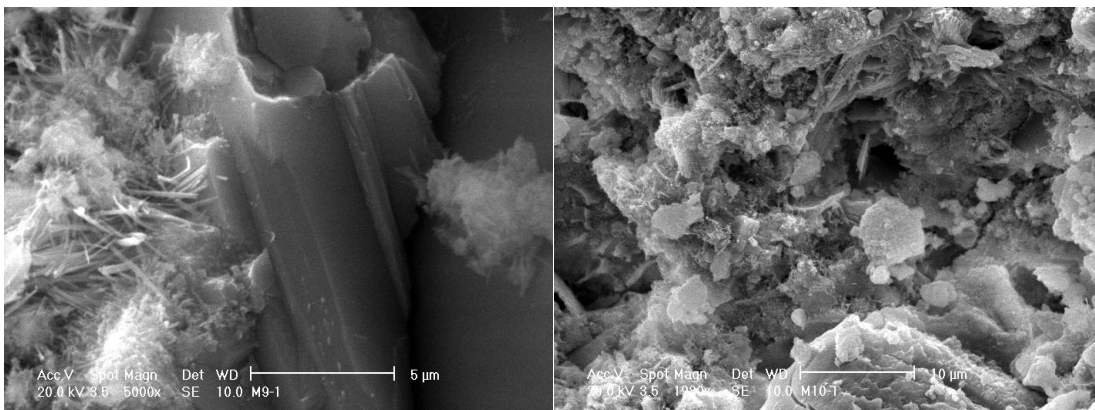


Fig. 10. HAC con Filler calizo

Fig.11. HAC filler calizo+humo de sílice

5.- Resultados y discusiones. Como resultado presentamos la aplicación de una metodología de ensayos en estado fresco, cuya importancia radica en la capacidad de adquirir de manera sencilla y de forma continua, la evolución de las propiedades a edades tempranas. Una herramienta que nos permite identificar los cambios de fases y determinar puntualmente la aparición de fenómenos relacionados con estas.

Para cada dosificación se elaboró una ficha con referencia al tiempo (Tabla 1) donde se identifica la aparición de síntomas relacionados con la evolución de las propiedades.

En este momento se están relacionando los resultados de la medición de los parámetros y su variación respecto a los aspectos ambientales y las modificaciones de componentes, tanto a nivel de porcentajes como de materiales. Una vez determinadas las relaciones directas como indirectas se procederá a la elaboración de los modelos numéricos y analíticos de comportamiento que determinarán los criterios de selección de componentes y parámetros de diseño de HAC.

	HREF	HREF G	HCA	HCAMS	HCANS	HCAMC
Retracción						
Retracción horizontal (mm/m) a las 8 horas	0.96	0.58	1.36	1.60	1.00	1.60
Máxima retracción horizontal (mm/m)	0.98	0.60	1.38	1.62	1.02	1.60
Tiempo de inicio	1h	50m	1h	1h 20m	40m	20m
Tiempo de finalización	3h 20m	3h	3h 10m	4h	3h	3h 20m
Punto de inflexión	2h 10m	1h 30m	1h 50m	1h 50m	1h 30m	1h 50m
Retracción horizontal (mm/m) en el punto de inflexión	0.56	0.28	0.92	0.76	0.60	0.62
Ensayo de fisuración - Kraai						
Área fisurada (mm ² /m ²)	2.41	-	344.63	1270.74	1923.15	536.02
Tiempo de inicio	-	-	3h 20m	2h 20m	1h 30m	1h
Temperatura						
Max (°C)	30.75	30.15	27.40	24.20	24.35	24.50
Tiempo	11h 20m	13h 40m	9h 40m	8h 20m	9h 20m	10h 40m
Grado de reacción (cuando la T [°] es máxima)	0.35	0.44	0.35	0.34	0.42	0.48
Min (°C)	19.65	19.45	22.00	21.65	20.75	20.80
Tiempo	2h 20m	2h 50m	2h 10m	2h	1h 20m	2h
Inicial (°C)	23.25	23.05	23.40	23.75	23.05	22.65
Tiempo (se supera el valor inicial)	6h 30m	8h	5h 10m	7h 10m	6h 40m	7h
UPV (m/s)						
Tiempo (se supera el valor de 1000 m/s)	2h 20m	3h 20m	1h 40m	1h 50m	1h 50m	-
Punto de inflexión	2h 50m	3h 50m	2h 10m	2h	2h	2h 50m
Pérdida de masa						
Tiempo de inicio	1h	20m	1h 10m	20m	20m	20m
Tiempo de finalización	6h 10m	6h 20m	6h 20m	5h 30m	24h	6h 30m
Evaporación (kg/m ²) a las 8 horas	1.50	2.12	1.64	1.22	2.48	2.36
Evaporación en el punto de inflexión de la retracción	0.60	0.36	0.50	0.40	0.76	0.92
Evaporación 2h después del punto de inflexión (UPV)	1.52	2.10	1.04	0.72	1.68	1.96

Tabla.1 Datos

El análisis de los resultados se ha planteado en varias etapas. La primera cubre cada uno de los datos obtenidos en los ensayos de manera individual, organizándolos dentro de las gráficas e identificando los puntos más relevantes del proceso. En este caso, como ejemplo, graficamos los resultados del ensayo de retracción, evolución de la velocidad de los ultrasonidos y pérdida de peso, poniendo en valor los cambios representativos de la evolución de las propiedades (Fig. 12) en función del tiempo.

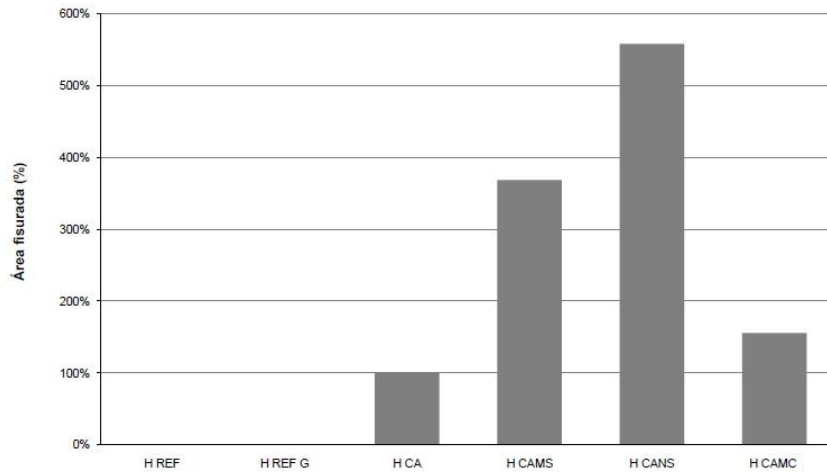


Tabla .2 Medidas área fisurada losa Kraai.

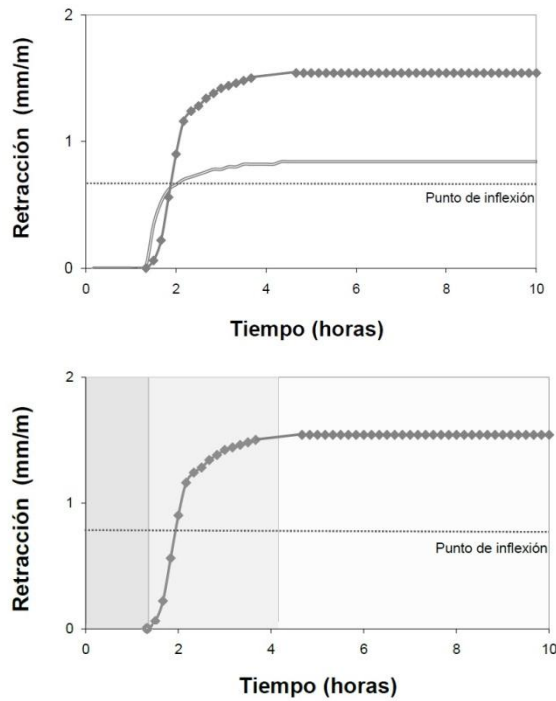


Fig. 12 retracción/tiempo HAC filler calizo + Metacaolin

Se han determinado las líneas de tendencia, comprobando los resultados con modelos y procedimientos aplicados en otras investigaciones (Fig.13 y 14), donde han utilizado técnicas de ensayo similares en otro tipo de materiales y con otro tipo de objetivos [11,12], pero con el común denominador de poder identificar las fases de evolución de las propiedades en edades tempranas.

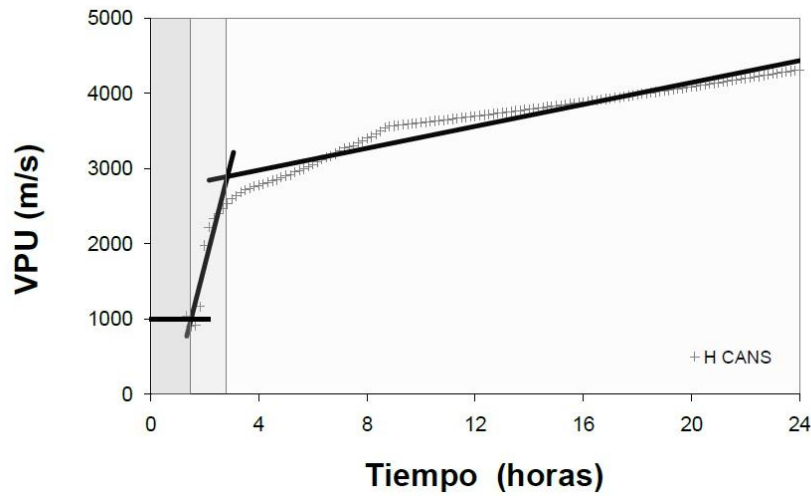


Fig. 13 Ultrasonidos- HAC filler calizo+nanosilice

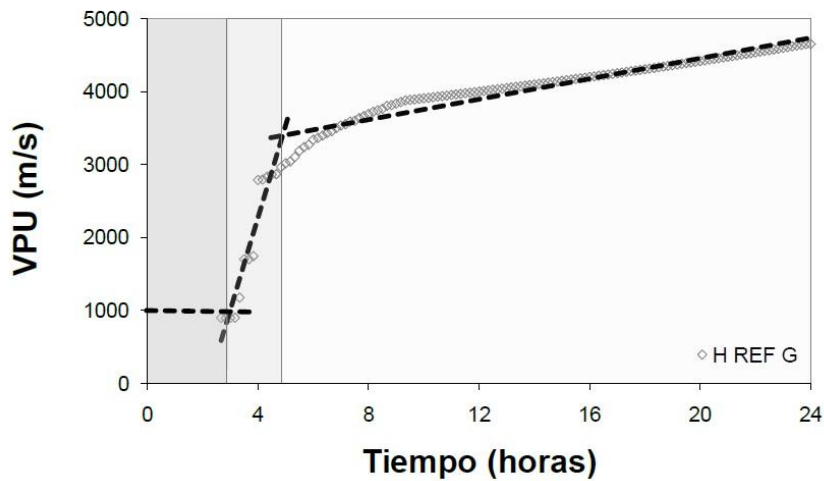


Fig. 14 H de referencia

En una segunda etapa se ha realizado un análisis en conjunto sobre cada uno de los parámetros medidos. P. ej. la variación de los porcentajes de las adiciones, nos determinan diferentes tipos de comportamiento en función de la variación de velocidad de los procesos de hidratación determinados por el grado de actividad de la adición, la finura del material y pureza. La sensibilidad demostrada por los ensayos en ultrasonidos, evolución de la temperatura y retracción (fig.15) nos permiten identificar diferencias en el proceso de hidratación y en la formación de la estructura rígida.

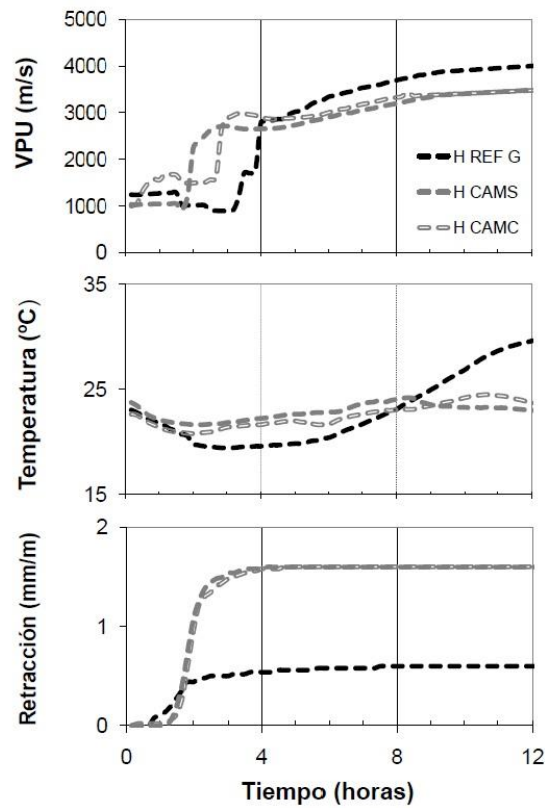


Fig. 15 Evolución de V_{us} , t° y R en función del tiempo.

En una tercera etapa de análisis hemos realizado relaciones de parámetros de segundo orden donde la identificación de eventos nos determina cambios de tendencia [13], inicio o final de procesos. Los casos se refieren a medidas que se han obtenido de manera paralela, y que a través de parámetros coincidentes se pueden llegar a relacionar, para identificar los cambios de comportamiento (fig. 16 y 17)

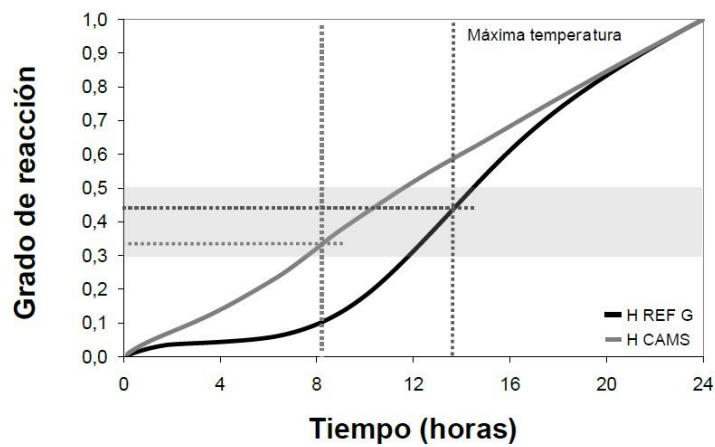


Fig.16 Evolución grado de reacción.

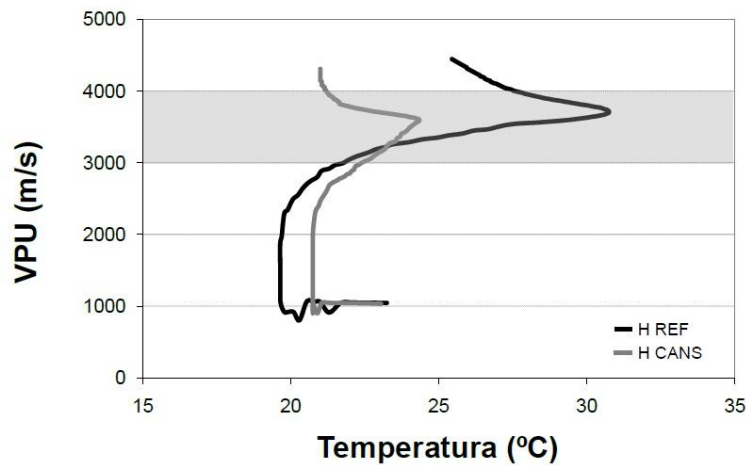


Fig.17 Evolución velocidad US - T°.

En este momento nos encontramos en el desarrollo de estas tres etapas de manera paralela, poniendo en valor los resultados obtenidos. Cabe anotar que a todas las dosificaciones se les ha realizado caracterización de propiedades a 7, 14 y 28 días, ensayos de compresión, evolución de ultrasonidos y ensayos de permeabilidad en estado endurecido que también se están incorporando a la etapa de análisis de resultados.

6. Conclusiones.

Hemos determinado una serie de ensayos para generar un mapa de caracterización de propiedades en estado fresco con un grado de sensibilidad, capaz de identificar el desarrollo de la microestructura de materiales cementicios y relacionándolos con varios parámetros al mismo tiempo en HAC.

Hemos identificado que los tres estados de evolución de VPU también se aprecian en HAC (aún siendo un hormigón muy fluido) mientras desarrolla su red sólida, desde un sistema en suspensión, continuando por una conectividad de la fase sólida hasta la completa consolidación del material.

Los datos obtenidos generan una ficha de identificación de evolución de propiedades de cada una de las dosificaciones, se ha determinado que la diferencia de la evolución de los procesos está íntimamente relacionada con el tipo y tamaño de adición utilizada en HAC.

Se ha determinado que el fenómeno de la fisuración está relacionado con la retracción, sin embargo las dosificaciones que pueden tener mayores valores de retracción no implican valores mayores de fisuración, por lo cual se ha confirmado una relación indirecta también en HAC, además se ha encontrado que es más importante el momento en el que ocurre un fenómeno que active la fisuración, que la medida del fenómeno en sí mismo.

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 (momento crítico) durante el proceso de rigidización, por lo que se puede presentar extremos que van desde la no afectación, hasta la fisuración máxima del material.

Agradecimientos: Esta investigación ha sido parcialmente financiada con una ayuda para la creación y consolidación de Grupos CCG 08-UAH/MAT-4038.

Los autores agradecen a I. Pajares de Omya Clariana, G. Sánchez de BASF, R. Tascón de Cementos Portland Valderrivas, E. Salvador SIDI UAM, por el apoyo material y personal en la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- [5] Barluenga G., Hernandez-Olivares F., (2007) Cracking control of concretes modified with short AR-glass fibers at early age. Experimental results on standard concrete and SCC, *Cement and Concrete Research*, 37, 1624-1638.
- [6] Bentz D.P., (2008) A review of early-age properties of cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Volume 38, The 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada, 196-204
- [12] Craeye B., De Schutter G., Desmet B., Vantomme J., Heirman G., Vandewalle L., Cizer O., Aggoun S., Kadri E.H., (2010), Effect of mineral filler type on autogenous shrinkage of self-compacting concrete, *Cement and Concrete Research*, 40, Pages 908-913.
- [1] Grupo de Proyecto Europeo (GPE) del Hormigón Autocompactante (2006), *Directrices Europeas para el hormigón autocompactante Especificaciones, producción y uso*. SCC-028 pag 1.
- [3] Holt E., (2005) Contribution of mixture design to chemical and autogenous shrinkage of concrete at early ages, *Cement and Concrete Research*, 35, 464-472.
- [8] Holt E., Leivo M., (2004), Cracking risks associated with early age shrinkage, *Cement and Concrete Composites*, Volume 26, Early Age Concrete - Properties and Performance, 521-530
- [2] Instrucción de hormigón estructural EHE-08. Anejo 17, Título 5º capítulo VIII Artículo 39º Características del hormigón (2008). Madrid, España. pag 560.
- [9] Kraai, P. P., (1985), Proposal Test to Determine the Cracking Potential due to Drying Shrinkage of Concrete,” *Concrete Construction*, Sept., 775-778.
- [10] Lee H. K., Lee K. M., Kim Y. H., Yim H., Bae D. B., (2004) Ultrasonic in-situ monitoring of setting process of high-performance concrete, *Cement and Concrete Research*, 34, 631-640.
- [4] Slowik V., Hubner T., Schmidt M., Villmann B., (2009), Simulation of capillary shrinkage cracking in cement-like materials, *Cement and Concrete Composites*, 31,461-469
- [7] Slowik V., Schmidt M., Fritsch R., (2008), Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value, *Cement and Concrete Composites*, 30, 57-565.
- [10] Waller V., d'Aloia L., Cussigh F., Lecrux S., (2004) Using the maturity method in concrete cracking control at early ages, *Cement and Concrete Composites*, Volume 26, Issue 5, Early Age Concrete - Properties and Performance, Pages 589-599.
- [11] Ye G., Lura P., Breugel K. van, Fraaij A. L. A., (2004) Study on the development of the microstructure in cement-based materials by means of numerical simulation and ultrasonic pulse velocity measurement, *Cement and Concrete Composites*, Volume 26, Early Age Concrete - Properties and Performance, Pages 491-497.

Artículo II: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2012), HAC con adiciones y fibras de tamaño nanométrico y micrométrico.

3º CONGRESO IBEROAMERICANO SOBRE HORMIGÓN AUTOCOMPACTANTE. AVANCES Y OPORTUNIDADES 3-4 diciembre 2012, ISBN 978-84-15302-25-4 191:200 Madrid España.

9 - Artículo II

**3º Congreso Iberoamericano sobre hormigón autocompactante
Avances y oportunidades
Madrid, 3 y 4 de Diciembre de 2012**

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 caracterizando 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 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 tempranas como en las edades posteriores de los HAC con la incorporación de microsílice (MS) y nanosílice (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-policarboxylato) fue adicionado (dosificación CA), a esta dosificación se le incluyó MS y NS (CAm y CAn). Otro aditivo SP/RA con nanosílice 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	CAm	CAn	CAnSP	CAnSP+ NFC	CAnSP+NF C/FPP
Cemento I 42,5 R	350	350	350	350	350	350
Filler calizo	350	315	332	350	350	350
Agua (*)	204	204	142	206	206.5	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
d _{ij} (***) 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 realizó 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 [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%.

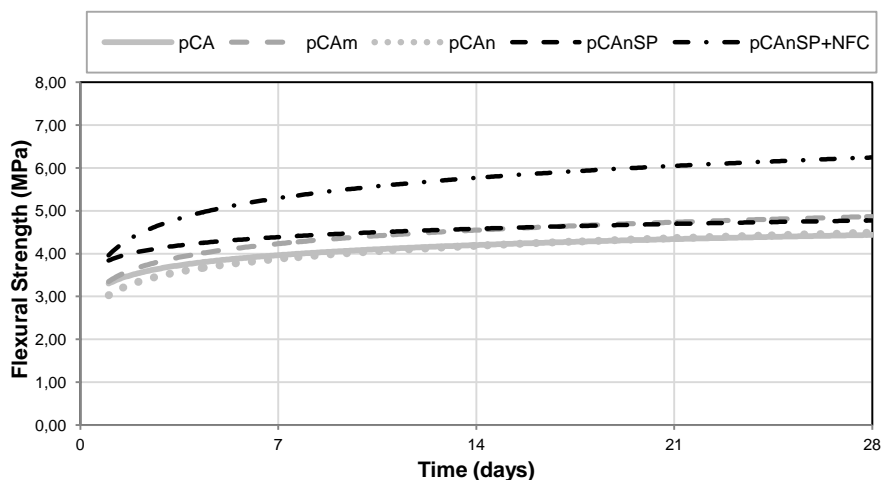


Figura 1. Resistencia a flexotracción en pastas

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]

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

Donde E_s es el módulo ultrasónico (MPa), ρ es la densidad aparente (g/cm^3) y v es la velocidad de propagación (v/m).

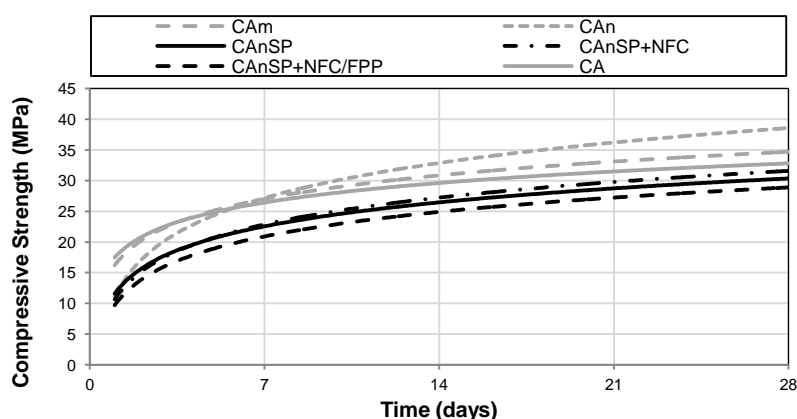


Figura 2. Resistencia a compresión

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.

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) nos reafirma el resultado de un material poco permeable con el uso de nanosílíce.

Tabla 3. Porosimetría por intrusión de mercurio pastas

<i>DOSIFICACIÓN</i>	<i>Índice de porosimetría (%)</i>	<i>Diametro de poro promedio 4V/A (µm)</i>	<i>Permeabilidad (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

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>Coficiente 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.

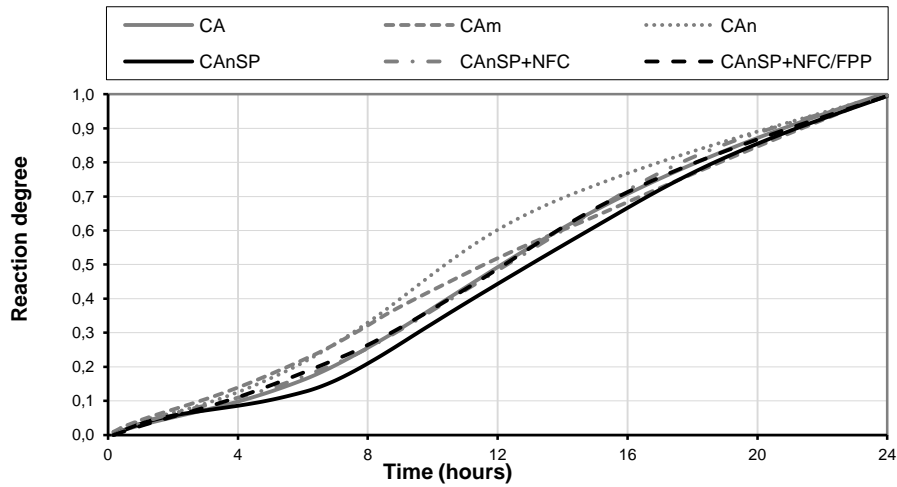


Figura 3. Grado de reacción Rd

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.

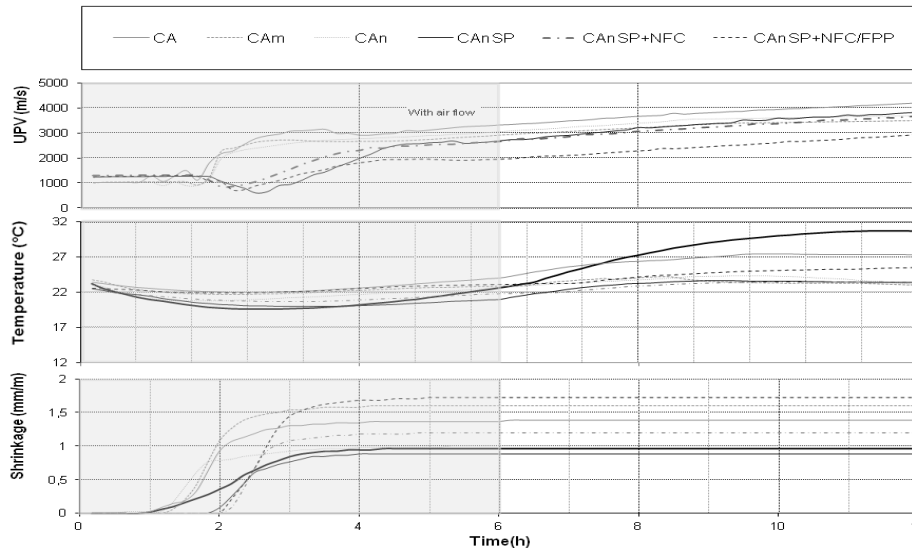


Figura 4. UPV, Temperatura y retracción

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 horas mientras que en el segundo grupo, este punto está alrededor de las 3 horas. Estas diferencias también se aprecian en el ensayo de retracción libre.

3.2.4.- Evaporación

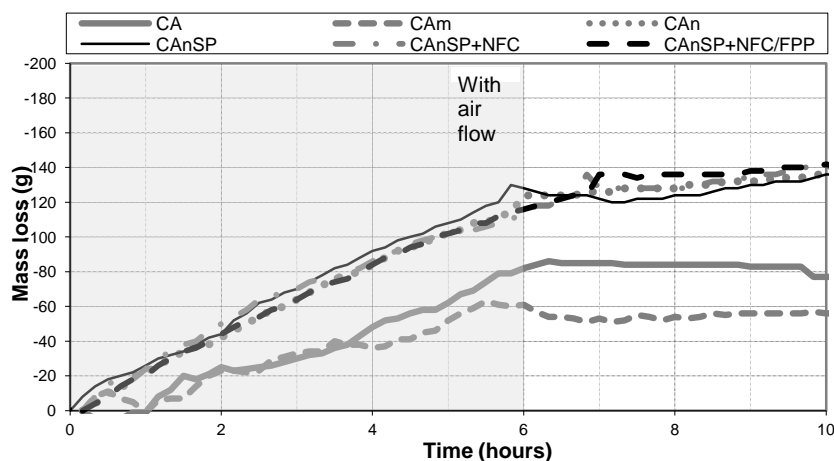


Figura 5. Pérdida de peso

La pérdida de peso se determinó con el ensayo que se describe en la referencia [14]. En la figura 5 se presentan los resultados que indican una mayor pérdida de agua, con un perfil casi lineal y muy similar en las dosificaciones con nanoadición 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.

4.- 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 las 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.

Las 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 la 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 directamente de su tamaño que de la cantidad y en algunos puede generar efectos secundarios en las edades tempranas como en el resultado final del material, comprometiendo la durabilidad del hormigón.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a R. Tascón, G. Sánchez, A. Delgado, P. Soto Lozada, David González and I. Pajares por su apoyo técnico. A H. Arenas por su colaboración en el trabajo de laboratorio. Algunos de los componentes fueron aportados por BASF Construction Chemicals España S.L., Omya Clariana SL., Industrias Ulmen Europa., Grace S.A., Grupo Antolín and Cementos Portland 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 y por el proyecto Geomateriales (S2009/Mat-1629), financiado por la Comunidad de Madrid, y el proyecto financiado por J C Castilla-La Mancha PPII11-0167-3491

REFERENCIAS

- [1] VERA-AGULLO, J. [et al] - 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. - Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering, 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, [et al]- The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica, Journal of Materials Science, Springer Netherlands 1984 , 3477-3486, ISSN 0022-2461
- [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. [et al]- 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 Pu-Woei,[et al]- 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. [et al]- Development of carbon nanofiber self-consolidating concrete, 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. [et al]- Self- Compacting concrete: Early age shrinkage technical research centre of Finland, VTT Building and Transport. 184 p, 2002, ISBN 951–38–5870–7
- [11] KRONLÖF A.[et al]- 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

9 – Artículo II

[12] WEISS J.- Experimental determination of the 'Time Zero', t_0 ('Maturity-Zero', M0) Early Age Cracking in Cementitious Systems - Report of RILEM Technical 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. 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. [et al] - Proposed test to determine the cracking potential due to drying shrinkage of concrete, Concrete Construction, 30, The Aberdeen Group, 1985,775-778 p.,

[16] BERMEJO E. B.,[et al]-Permeability and pore size distribution in medium strength self-compacting concrete, Materiales de Construcción, Vol.60, 299, 2010,37-51 p, ISSN: 0465-2746

Artículo III: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2012), Early age behaviour of Self Compacting Concrete with Polypropylene fibers and Carbon nanofibers.

8th RILEM INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FIBRE REINFORCED CONCRETE: Challenges and Opportunities(BEFIB 2012) 18-21 sept 2012, ISBN 978-2-35158-133-9 1:12 Guimaraes Portugal

9 - *Artículo III*

EARLY AGE BEHAVIOUR OF SELF COMPACTING CONCRETE WITH POLYPROPYLENE FIBERS AND CARBON NANOFIBERS

Puentes, J. ^{*}; Barluenga, G. ⁺; Palomar, I. ⁺

^{*} Dep. Architecture, ETSAG, University of Alcalá,
Alcalá de Henares, 28801-Madrid, Spain. E-mail: javier.puentes@alu.uah.es,
web page: <https://portal.uah.es/portal/page/portal/arquitectura/>

⁺ Dep. Architecture, ETSAG, University of Alcalá,
Alcalá de Henares, 28801-Madrid, Spain. E-mail: gonzalo.barluenga@uah.es,
web page: https://portal.uah.es/portal/page/portal/epd2_profesores/prof142013

Keywords: SCC, CNF fibers, PP fibers, Multiscale study, early age concrete, shrinkage, cracking.

Summary:

An experimental study on the performance of a self compacting concrete (SCC) with fibers, during the cement hydration process and the evolution in to a rigid material, was carried out. The aim of this study was to investigate the improvement of the hardened performance due to the use of fibers and the early age cracking control ability of fibers at two different scales: on a nano-structural level with the addition of carbon nano-fibers (CNF) and on a micro-structural level with the addition of polypropylene micro-fibers. The inclusion of nanofibers increased the flexural strength of cement based pastes although some problems concerning early age cracking emerged.

As any other concrete, SCC can exhibit problems during the very early ages after mixing, when cement hydration occurs, as shrinkage and early cracking. Although these problems arise during early ages, their effect can seriously compromise the long term performance and durability of the material.

SCC samples with and without fibers were monitored through its hardening process using several experimental techniques and considering the effect of water evaporation due to wind exposition during the setting process. The effect of the fibers and different SCC components, as nanosilica, and a high range water reducing admixture (HRWRA), was analysed. Besides, the ability of the applied components to avoid the stress development during the early ages was also evaluated. The influence of the fibers and additional components on the early age shrinkage was assessed, identifying the relationship between shrinkage and early age cracking.

1 INTRODUCTION

Many studies have been published searching for an effective method to mitigate early age cracking in concrete. Beyond limiting the water loss from the exposed surfaces of the concrete

members during early ages, other possible ways are controlling the environmental conditions or modifying the concrete composition [1].

The addition of fibers is an effective way to fulfill that goal. The material, length and orientation determine the cracking control ability of the fibers. Fibers efficiency bears on their ability to distribute, absorb and transmit the stresses, as fibers counteract cracking growth. Furthermore, in the hardened state under the effect of stress, the fibers sew the cracks, allowing larger fracture stresses [2-3].

In order to assess the effect of fibers on the early age behaviour of a self compacting concrete (SCC), an experimental study was carried out, using fibers in two different scales: on a nano-structural level, using *carbon nano-fibers* (CNF) and on a microstructural level, adding polypropylene (PP) micro-fibers.

The mechanical properties of CNF, as Young modulus and tensile strength, make this type of fibers good choice for nano-scale reinforcement [4]. One of the main problems concerning to the addition of CNF is their dispersion into the fresh concrete. When the CNF are prepared as a stable water suspension, a homogenous distribution in the fresh mixture can be obtained.

PP fibers (19 mm length) were included in a proportion of 900 g/m³, jointly with the CNF. PP fibers produce a multi hybrid fiber reinforcement at different scales, due to their shape, distribution ability and mechanical properties, providing additional performance to the concrete [5].

The use of self compacting concrete (SCC) has become one of the most efficient solutions within the world of the concrete construction [6]. SCC performance in the hardened state is quite similar to ordinary Portland concrete (OPC). However, some studies have pointed out some differences between SCC and OPC behavior in the fresh state and during early ages. An increase of early age shrinkage related to the higher amount of fines in the composition has been described [6-7]. This larger shrinkage, along with other circumstances, can lead to an increase on early age cracking risk.

Concrete shrinkage take place at early ages (EA), 24-48 hours, and is related to three main causes: drying, thermal and autogenous phenomena [8-9]. The main effect of EA shrinkage is early cracking, which produces a permanent damage to the material that can compromise durability. However, the relationship between shrinkage and cracking is not entirely clear, because larger shrinkage do not mean larger cracking [10]. Shrinkage is an outcome of the hydration process, the environmental effects and the stiffening of young concrete. Depending on the boundary conditions of the concrete members, shrinkage can produce stresses in the material during the hardening process. If the material is not able to absorb the stresses generated, the material cracks [10-11].

The volumetric variation is closely related to the role of water in the concrete composition and its interchange with the environment [12-13]. Two main groups of factors can be identified: the internal factors, such as physical-chemical reactions that occur during concrete setting and hardening, and the external factors, which involve water evaporation due to environmental or climatic conditions or water subtraction by the formwork or the dry components.

The aim of the experimental study was to monitor the changes on the SCC behavior during the early ages when fibers and nano-additions were used. The experimental setup consisted of several tests to determine measured horizontal shrinkage, the state evolution from plastic to rigid behaviour, through ultrasonic pulse velocity, the temperature variation of the sample, as well as surface cracking of a double-restrained slab sample.

In order to identify the effects of composition changes, the tests emulated environmental conditions. The tests were performed with a constant airflow of 3m/s, in order to increase the potential for cracking of the sample, due to water loss from the exposed surface (larger evaporation and shrinkage).

2 EXPERIMENTAL PROGRAM

2.1 Materials

A reference composition of a OPC (HREF) and six types of SCC (Inclusion of a HRWRA, cement replaced by filler, the incorporation of additives and nanoadditions, and the addition of carbon nanofibers and polypropylene fibers) were studied. Fibers were added in order to improve tensile behaviour and to control cracking at different scales. The J ring test was used to

9 – Artículo III

evaluate the flowing and passing ability of all mixtures. The coarse aggregate distribution was uniform and no segregation of the samples was observed. The spread diameter of the samples corresponded to SCC

Samples of the pastes (without aggregates) were also manufactured.

	HREF	HREF G	HREF GAIA	HCA	HCAGAI A	HCAGAI A CNF	HCAGAI A CNF FPP
Cement CEM I 42,5 R	700	700	700	350	350	350	350
Limestone Filler (Betocarb P1-DA)	-	-	-	350	350	350	350
Water (*)	207	201.75	206.1	204	206	206.5	215
HRWRA (Glenium ACE425)	-	10.5	-	5.25	-	-	-
HRWRA + Nano-silica (Ulmix NS SCC)	-	-	7	-	3.5	3.5	3.5
CNF (Carbon-Nano-Fibers)	-	-	-	-	-	58.3	58.3
FPP (Polipropylene fibers)	-	-	-	-	-	-	0.9
Coarse aggregate (4-20 mm)	790	790	790	790	790	790	790
Sand (0-4 mm)	693	693	691	691	691	691	683

W/c (**)	0.36	0.36	0.36	0.71	0.71	0.71	0.71
W/fines (cement + additions) (**)	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
d _{ij} (***) mm	-	875	820	815	825	765	725
C _{bE} (***) %		37%	95%	28%	62%	94%	85%

(*) Liquid water added.

(**)The amount of water included in the sand and minor components (HRWRA & CNF) was also taken into account.

(***)UNE 83362 :2007- SCC Characterization of flowability through rebars. Slump-flow test with J-ring.

Table 3 : SCC compositions considered in the study.

The cement type was a CEM I 42.5 R type, supplied by Portland Cement Valderrivas Company [14]. In all the mixtures of this study, the water to fines ratio (w/f) remained constant at 0.36.

A conventional high range water reducing admixture (HRWRA) (425 Glenium ® ACE produced by BASF, polycarboxylate-based) was added to the reference concrete (HREFG). Another superplasticizer additive (HRWRA) combined with nanosilica (NS). (NS Ulmix ® developed by Ulmen SCC), in an amount of 1% on with regard to cement weight, was considered (HREFGAIA). Both mixtures presented a self compacting ability.

In both SCC reference mixtures, 50% of the cement was substituted by limestone filler (P1-DA Betocarb ®, produced by Omya Clariana SL), obtaining two conventional SCC mixtures (HCA and HCAGAI, respectively).

Carbon nanofibers (CNF) prepared in an aqueous suspension (GANF ® provided by Grupo Antolin Company) at 0.5% of cement weight and polypropylene fibers (900g/ m³ of 19 mm length produced by Grace) were also added to the second conventional SCC mixture with limestone filler (named HCAGAIACNF and HCAGAIACNF FPP, respectively).

2.2 Experimental method

The characterization tests were done in both the fresh and the hardened states of the concrete mixtures of this study. The early age performance was monitored with a multi-test setup during the first 24 hours after mixing, which produces a good indication of the physical and mechanical evolution of the samples during this period [12, 15 -16].

The mixing process was as follows: the dry components were mixed first and the water was added afterwards. At last the additives (HRWRA) and fibers were incorporated subsequently. Average mixing times did not exceed five minutes. Cubic samples (100 x 100 x 100 mm) were manufactured and water cured. The samples were tested in the hardened state at 1, 7 and 28 days. Compressive strength, apparent density, porosity and ultrasonic young modules were measured. Flexural strength was measured on prismatic paste samples (40 x 40 x 160 mm).

At early ages, temperature, ultrasonic pulse velocity (UPV), water evaporation (mass loss) and shrinkage were tested.

For the Temperature and Ultrasonic pulse velocity was used a plastic mold (150 x 100 x 70) [17], in the longitudinal axis on each face was made a 50 mm diameter hole, in order to place the ultrasonic transducers in direct contact with the fresh concrete. A TESTO thermometer and an ultrasonic PUNDIT PLUS equipment (54 kHz transducers placed at 140 mm), was used during the first 24 hours after the placement of the material. The test setup is shown in Figure 1. [17].



Figure 1: Ultrasonic and temperature monitoring setup.

Free shrinkage and mass loss were monitored on the same sample, as it can be observed in Figure 2. The sample was placed in a 500 x 100 x 50 mm metal tray connected to a LVDT displacement electronic measurement. To maximize water evaporation and shrinkage of the sample an air flow of 3 m/s during the first 6 hours was applied, which is a common test condition, [11,15].

This early age multi-test monitoring procedure has been previously described [10], as the methodology used to generate a volumetric potential variation. Considering the same environmental conditions (air flow of 3 m/s during the first 6 hours) cracking risk was assessed with samples placed in a 600 x 900 x 50 mm mold with restraining anchorage in both directions of the plane with multiple galvanized steel U shaped pieces arranged in the mold base in Figure 3a, (Kraai slab modified test) [18]. The slabs were demolded after 24 hours and then the fraction of cracked to the total slab area was measured, taking into account the length and width of the cracks. Figure 3b presents the cracking slab test procedure.

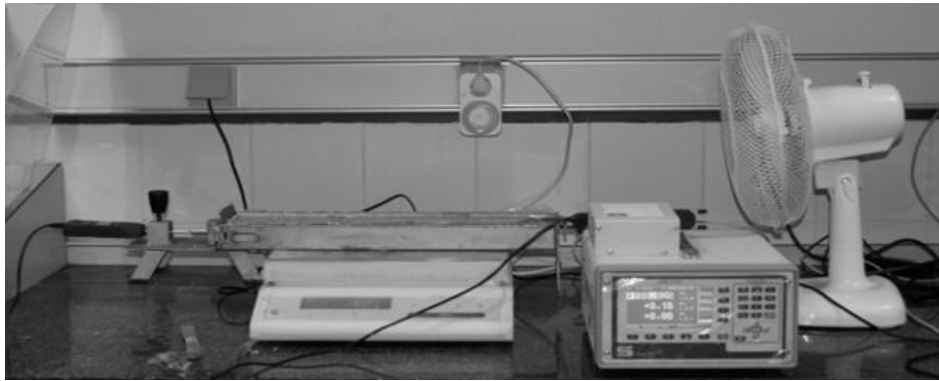


Figure 2: Free shrinkage test setup (air flow speed 3m/s).



Figure 3a: Kraai Slab Test

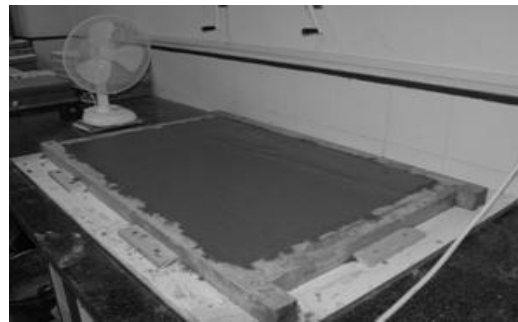


Figure 3b Kraai Slab test

4. EXPERIMENTAL RESULTS AND ANALYSIS

The mixtures of this study, with and without fibers, were tested at early ages and in the hardened state.

3.1 Hardened performance and mechanical characterization

Compressive and flexural strength were tested on paste samples of the concrete compositions without aggregates (40 x 40 x 160 mm specimens). Figure 4 shows the compressive and flexural strength experimental results at 1, 7 and 28 days. It can be observed that the flexural strength measure at 1 day of the compositions with nanosilica and CNF were higher than the SCC composition with a conventional HRWRA. At 28 days, the flexural strength results of the composition with CNF was a 30% higher than the SCC compositions.

When comparing the compressive strength of SCC compositions with limestone filler, it can be observed that the composition with the HRWRA that includes nanosilica showed higher values and that at 7 days reached 90% of the compressive strength at 28 days. The evolution of the compressive strength of the composition with CNF was slower but, at 28 days, the compressive strength was slightly higher when CNF was used.

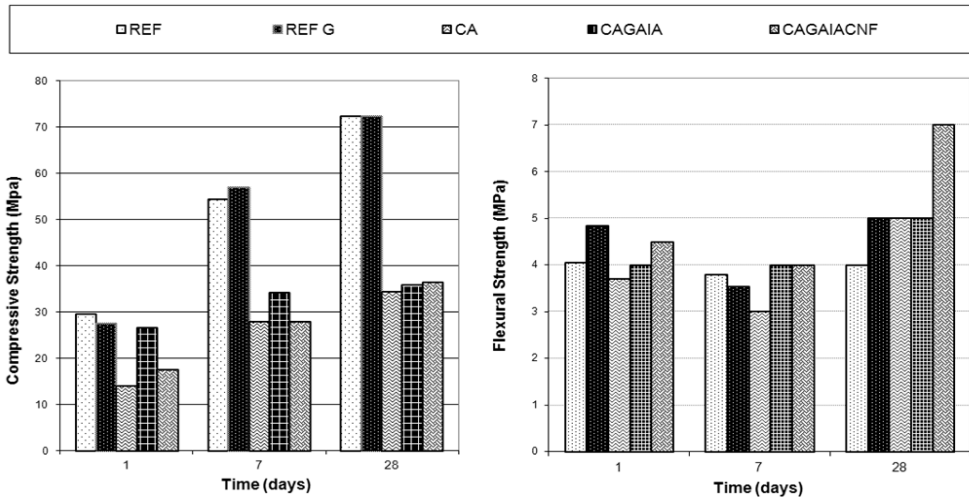


Figure 4: Evolution of compressive and flexural strength of paste samples (Compositions of this study without aggregates).

The compressive strength of concrete samples was tested using 100 x 100 x 100 mm specimens, at 1, 7 and 28 days. The experimental results obtained are shown in Figure 5. It can be observed that the compositions with limestone filler presented strength values lower than the reference mixtures, due to the substitution of 50 % of the cement in the compositions. The compositions which included the HRWRA with nanosilica (GAIA) showed compressive strength values at 1 day lower than those compositions with the conventional HRWRA. Although the difference was reduced at 28 days. Mixtures containing CNF had similar compressive strengths compared to the SCC-mixtures. The addition of PPF did not affect the compressive strength of the compositions [19].

A slight delay on the evolution of the compressive strength was observed for the compositions with limestone filler.

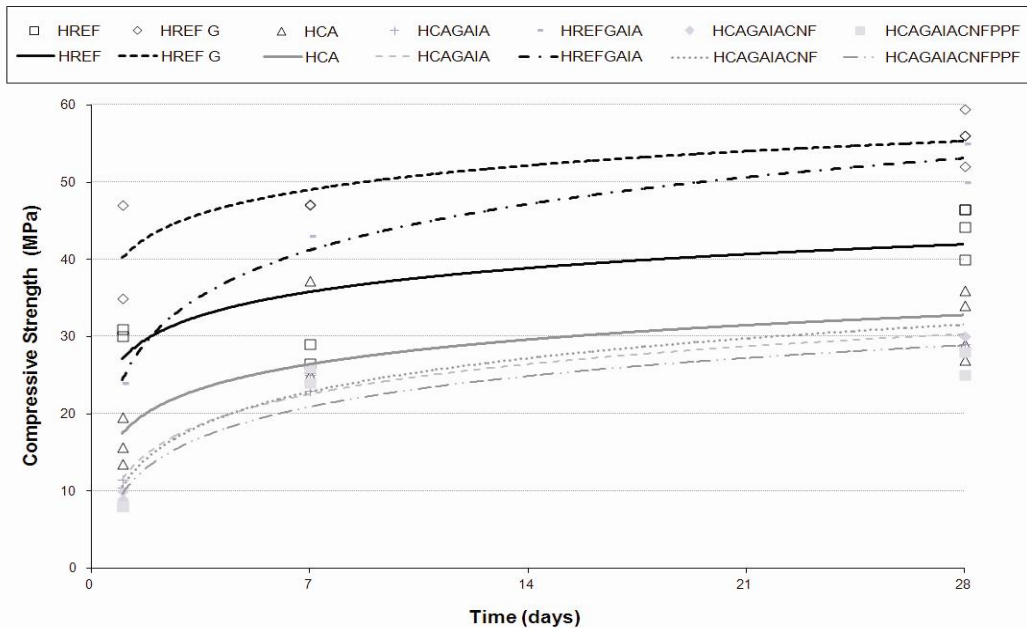


Figure 5: Concrete compressive strength

3.2 Early age performance and microstructural analysis

3.2.1 Early age cracking

Double restrained slab specimens were tested of all the compositions of this study. The cracks were measured at 7 days (the slabs were demolded at 24 hours). The slabs were divided into quadrants in order to facilitate the readings and the cracks were measured and ink marked. The Kraai slab surface of the concrete composition with CNF (HCA-Gaia1%-CNF0,5%) can be seen in Figure 6.



Figure 6. Kraai slab.

Figure 7 summarizes the maximum crack length and the cracked area (in % with regard to the sample that showed the maximum cracked area) of the compositions under study. The cracked of the reference composition was very small, while the SCC compositions had larger crack length and cracked area. This fact can be related to the influence of the larger transition zone (due to the larger amount of fine inert particles) in the cracking and fracture generation. [6-7]

The addition of CNF did not control concrete cracking at early ages. The SCC composition with the conventional HRWRA (HCA) had the largest cracked area, with a value of $186.1 \text{ mm}^2/\text{m}^2$, and was considered as 100%. According to this value, the SCC composition with CNF (HCAGAIACNF) only reduced around 15 % of cracked area. According to this experimental result, it can be concluded that, for the compositions under study, the use of CNF alone is not an effective measure for early age cracking control. Moreover, the addition of CNF increased the cracked area 80 % with regard to the composition without CNF.

The addition of a low amount of PPF (0.1 % of volumetric fraction, as PP density was 0.9 g/cm^3) to the composition with CNF eliminated cracking at early ages.

Figure 7 also presents the maximum cracking length measured on the tested slabs, taking again the maximum crack length of the conventional SCC mixture (HCA) as 100%. It can be observed that although HCA and HCAGAIACNF had similar values of cracked area (100% and 85.68%, respectively), the cracks appear in different ways. In the first case (HCA) the cracks were longer and less, while in the second case there were more cracks, they are shorter and have a smaller width (100% and 15%).

As a result of the cracking measurements, it can be pointed out that, although the cracking phenomena can be considered to begin at a nano-structural level, the fiber ability of cracking control was achieved at a microstructural level. One possible reason can be found in the stiffness ratio between the fiber and the concrete matrix at early ages, as CNF are stiffer than PPF [3, 10].

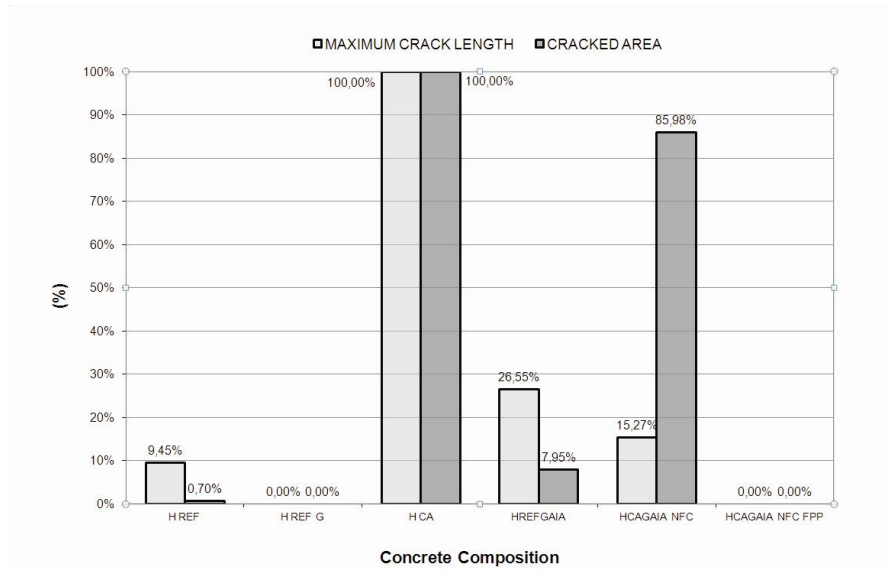


Figure 7: Cracked area and maximum crack length (Kraai slab modified test).

3.2.2 UPV, temperature and shrinkage

In order to better understand the phenomena involved in early age cracking, the evolution of several parameters were monitored during the first 24 hours. Ultrasonic pulse velocity (UPV), temperature profile and free shrinkage were measured and the experimental results are summarised in Figure 8. The UPV results of the sample showed a direct relationship with the increasing temperature of the same sample. Once the minimum temperature was registered, the wave velocity also increased, with different values for each composition under study.

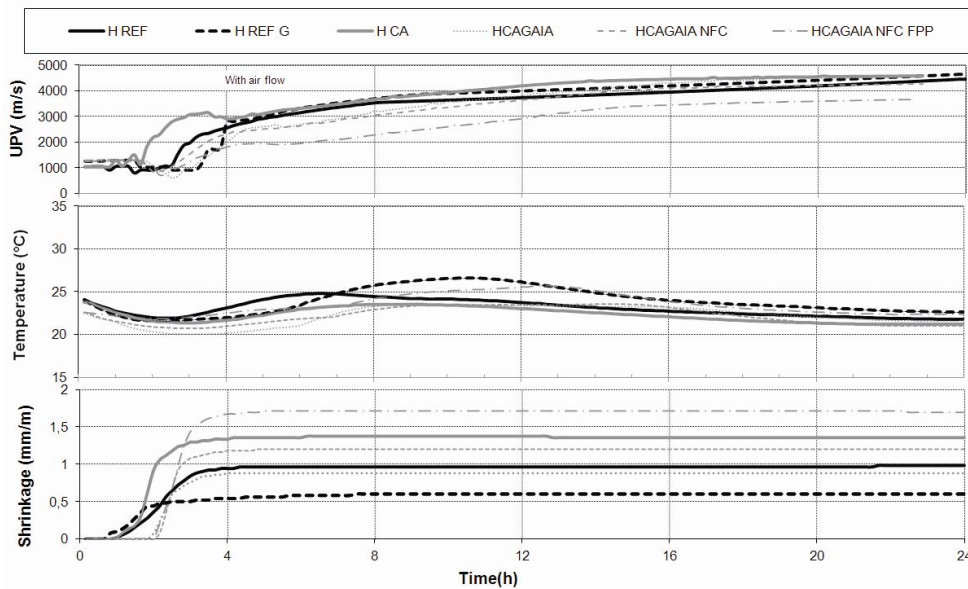


Figure 8: Ultrasonic pulse velocity, temperature, shrinkage.

In a first stage, UPV had unstable values between 1000 and 1400 m/s, during the first 2-3 hours. Then the speed increased dramatically during the next 2 hours at last, the UPV increased at a sustainable rate, reaching stable values at around 24 hours.

It can be observed that the reference compositions with HRWRA present a longer dormant period. This effect is directly related to the action of the additive. The only case when the UPV began to change more quickly is the one with 50% of limestone filler, which coincides with the highest minimum temperature for all dosages during this same period [20].

Free shrinkage occurred between 1 and 2 hours before reaching the minimum temperature and coincided with the initial changes in the UPV measurement. Shrinkage began long before the occurrence of the phenomena that determine a change in the pseudo rigid structure of the mixture (UPV strong increase). Maximum shrinkage was reached before 3 hours in all the compositions under study. The largest shrinkage values were recorded for the mixture that contain CNF and PPF.

3.2.3 Reaction degree

A reaction degree (R_d) was calculated from the temperature profile of the sample during the first 24 hours [21]. The reaction degree is proportional to the integration of the temperature difference between the sample and the environment, considering the fraction of heat released at each moment with regard to the total heat released during the first 24 hours. This parameter allows a comparison among the different compositions considered, relating events to reaction evolution instead of time, as the compositions evolve in a different way with regard to time. Figure 9 presents the R_d values for the compositions considered in this study.

When R_d is compared to free shrinkage it was observed that the SCC compositions with limestone filler, CNF and NS presented larger R_d when the highest values of shrinkage were recorded. This mixtures began to shrink around 3 hours after the casting, coinciding with the values of R_d of 0.1. All important events occur when the degree of reaction is around 0.2. It can be concluded that the critical moment (CM) occurs during this short period of time.

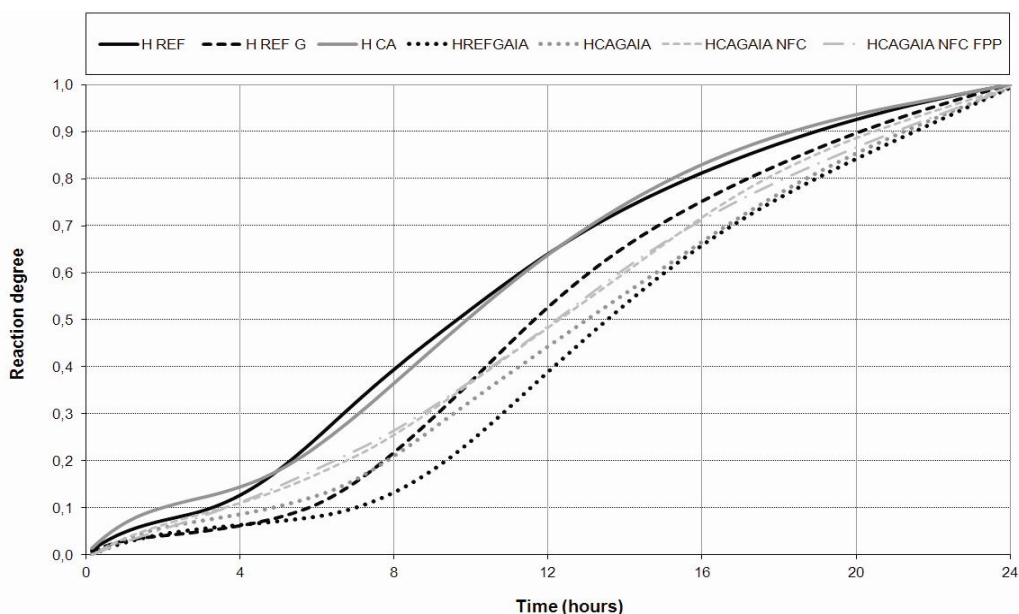


Figure 9: Reaction degree

3.2.4 Scanning electronic microscopy

To assess the distribution of the CNF in the concrete matrix, a scanning electronic microscopy (SEM) analysis of SCC samples was done. Figure 10 shows three images obtained with SEM of a SCC with a HRWRA with nanosilica (a), a reference mixture with a HRWRA with nanosilica and CNF (b) and a SCC mixture with CNF (c). The image (a) of Figure 10, shows a good distribution of the NS on the sample, producing a homogeneous concrete matrix. In images (b) and (c) of Figure 10 the CNF are clearly visible. CNF are homogeneously distributed

and connected to the cement paste matrix, acting as bridges through the micropores and microcracks.

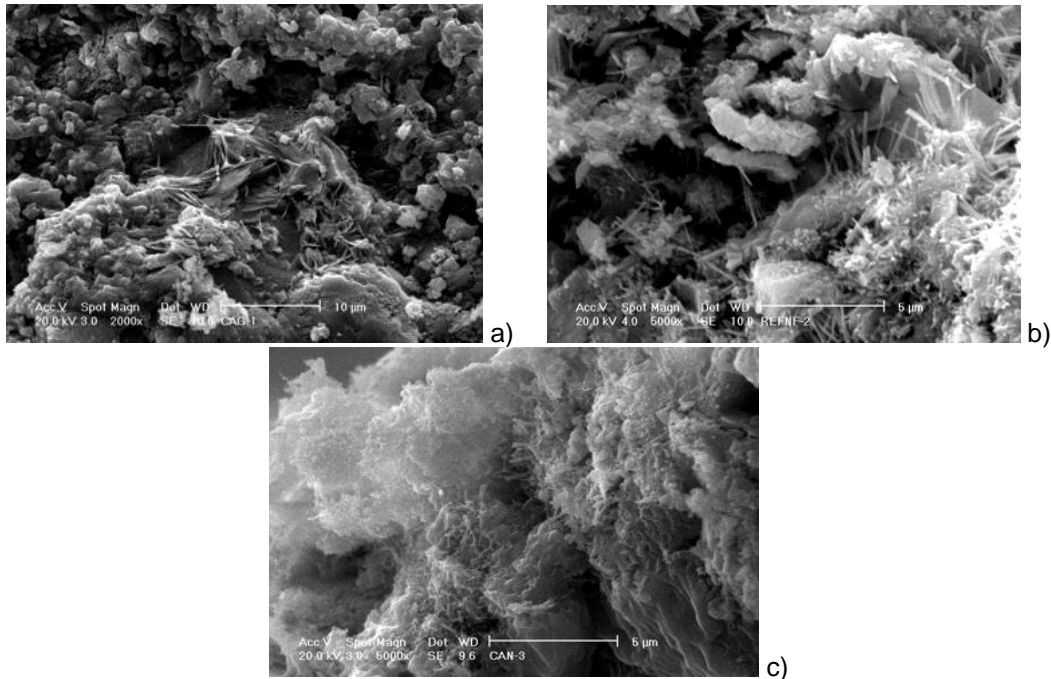


Figure 10: SEM a) CAGAIA; b) REFGAIA CNF ;c) CAGAIA CNF

4. CONCLUSIONS

An experimental study on the effects of carbon nano fibers (CNF) during early ages and in the hardened state of SCC was carried out. According to the experimental results, the use of CNF can improve the mechanical performance of SCC in the hardened state. For the compositions under study, the flexural strength can increase up to 30 %.

The addition of CNF did not ensure cracking control at early ages. For the compositions analyzed, the use of CNF produced larger cracked area. The particle size affecting the relationship of fines in the mix, caused an increase in the amount of paste in dosage, facilitating the appearance of cracks. The use of low amounts (0.1% volumetric fractions) of polypropylene microfibers can solve the cracking problem.

The phenomenon of early age drying cracking can be related to early age shrinkage. However, larger shrinkage values did not imply directly larger cracking. For the SCC compositions under study, it was found that the moment is more important in which a phenomenon that activates the cracking occurs than the magnitude of the phenomenon itself.

A combination of several parameters was used to generate a map of early age concrete features, able to identify the development of the microstructure of cementitious materials and to relate those parameters simultaneously in SCC.

Three stages of the UPV evolution were defined for the SCC compositions under study (although they were very fluid concretes) as the solid network developed. They start from a suspension system, then a solid phase to the complete consolidation of the material. The experimental data produced an identification profile of the evolution of the composition features.

Early age cracking of the SCC compositions under study responded to a multivariate model where the phenomenon depends on the simultaneity of several variables during the stiffening process. Thus, it can range from no impairment to maximum cracking of the material.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to acknowledge, on the EDAX analysis of Esperanza Salvador of the SIDI of UAM. They also want to acknowledge R. Tascón, G. Sánchez, A. Delgado, P. Soto Lozada, David González and I. Pajares for their technical support. And H. Arenas at the collaboration work in laboratory. Some of the components were supplied by BASF Construction Chemicals España S.L., Omya Clariana SL., Ulmen S.L., Grace S.A., Grupo Antolin and Cementos Portland Valderribas.

They also acknowledge the financial support of the grants CCG-08-UAH/MAT 4038, co-funded by University of Alcalá and Comunidad de Madrid, PI3-2008-0499, funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation, and the Researching Program Geomateriales (S2009/Mat-1629), funded by Comunidad de Madrid.

REFERENCES

- [1] N. Banthia, R. Gupta, Influence of polypropylene fiber geometry on plastic shrinkage cracking in concrete, *Cement and Concrete Research* 36 , 7, 1263 –1267 (2006).
- [2] M.F. Cyr, S.P. Shah, Advances in concrete technology, In: M. Anson, J.M. Ko and E.S.S. Lam, Editor(s), *Advances in Building Technology*, Elsevier, Oxford, 17-27 (2002),
- [3] G. Barluenga, Fiber–matrix interaction at early ages of concrete with short fibers, *Cement and Concrete Research*, Volume 40, Issue 5, 802-809 May (2010).
- [4] F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete – A review, *Construction and Building Materials*, Volume 24, Issue 11, 2060-2071 November (2010).
- [5] Z.S. Metaxa, M. S. Konsta-Gdoutos, and S. P. Shah, “Mechanical properties and nanostructure of cement-based materials reinforced with carbon nanofibers and polyvinyl alcohol (PVA) microfibers,” American Concrete Institute, *ACI Special Publication*, vol. 270, 115–124, (2010).
- [6] E. Roziere, S. Granger, Ph. Turcry, A. Loukili, Influence of paste volume on shrinkage cracking and fracture properties of self-compacting concrete, *Cement and Concrete Composites*, Volume 29, Issue 8, 626-636 September (2007).
- [7] B. Bissonnette, P. Pierre, M. Pigeon, Influence of key parameters on drying shrinkage of cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, Volume 29, Issue 10, 1655-1662 October (1999).
- [8] E. Holt, M. Leivo, Cracking risks associated with early age shrinkage, *Cement and Concrete Composites*, Volume 26, Issue 5, Early Age Concrete - Properties and Performance, 521-530 July (2004).
- [9] Dale P. Bentz W. Jason Weiss, REACT: Reducing Early-Age Cracking Today, *Concrete Plant International* (2008).
- [10] G. Barluenga, F. Hernández-Olivares, Cracking control of concretes modified with short AR-glass fibers at early age: experimental results on standard concrete and SCC, *Cement and Concrete Research* 37,12, 1624–1638 (2007).
- [11] P. J. Uno, Plastic Shrinkage Cracking and Evaporation formulas, Title 95 M34, *ACI Materials Journal*, July-August (1998).
- [12] E. Holt, O. Schodet, Self- Compacting concrete: Early age shrinkage technical research centre of Finland, *VTT Building and Transport*. December (2002).
- [13] V. Slowik, M. Schmidt, R. Fritsch, Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value, *Cement and Concrete Composites*, Volume 30, Issue 7, 557-565 August (2008).
- [14] UNE-EN 197-1:2000, *Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*.
- [15] A. Kronlof, M. Leivo, P. Sipari, Experimental study on the basic phenomena of shrinkage and cracking of fresh mortar, *Cement and Concrete Research*, Volume 25, Issue 8, 1747-1754 December (1995)
- [16] J. Weiss, “Experimental determination of the time-zero (maturity-zero)”, in Early Age Cracking in Cementitious Systems, Report of RILEM Committee TC 181-EAS, Editor: A. Bentur, *RILEM Publications Sarl*, Bagneux, France, 195-206 (2002).

- [17] G. Sant, M. Dehadrai, D. Bentz, P. Lura, C.F. Ferraris, J.W. Bullard, J. Weiss. Detecting the fluid-solid transition in cement paste. *Concrete International*, 31, 6, 54-59 (2009).
- [18] P. Kraai, Proposed test to determine the cracking potential due to drying shrinkage of concrete, *Concrete Construction*, 30, 775-778, (1985).
- [19] M. Hsie, C. Tu, P.S. Song, Mechanical properties of polypropylene hybrid fiber-reinforced concrete, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 494, Issues 1-2, 25, 153-157 October (2008).
- [20] G. Ye, X. Liu, G. De Schutter, A.-M. Poppe, L. Taerwe, Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes *Cement and Concrete Composites*, Volume 29, 94-102 (2007).
- [21] G. Barluenga, I. Palomar, J. Puentes, Early age and hardened performance of fluid cement pastes combining mineral additions, submitted to *Cement and Concrete Research*, (2010).

Artículo IV: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2013), Nanotecnología aplicada a hormigones autocompactantes : Influencia a edades tempranas.

Jornada. Internacional. "Jornadas Internacionales de Investigación / 3er Foro Internacional de Ciencias en los Ámbitos Antrópicos: Patrimonio, Territorio, Paisaje. Alcalá de Henares, 7-8 octubre 2013.". Alcalá de Henares (07/10/2013 - 08/10/2013)

9 - Artículo IV

**Nanotecnología aplicada a hormigones autocompactantes:
Influencia a edades tempranas**

**Application of Nanotechnology in self compacting concrete:
Influence at early age**

Puentes, J.; Barluenga, G.; Palomar, I.
Dep. Arquitectura, ETSAG, Universidad de Alcalá,
Alcalá de Henares, 28801- España.

Palabras claves: edades tempranas, propiedades, HAC, fisuración, nanofibras de carbono, nanoadiciones.

Resumen:

El uso de adiciones y fibras a escala nanométrica en los hormigones autocompactantes (HAC) es una línea de investigación que cada vez adquiere una mayor importancia en el desarrollo de la tecnología del hormigón. Por un lado, las ventajas de los HAC para uso arquitectónico, lo convierte en idóneo por sus características de puesta en obra. Por otro el uso de adiciones y fibras de diferentes clases y tamaños confieren a los HAC un mayor espectro de aplicaciones.

El éxito de la nanotecnología aplicada a los materiales se basa en que permite controlar la estructura desde una escala nanométrica, asegurando una mejora de las prestaciones. Esta comprobado que el uso de componentes de tamaño nanométrico mejoran de manera positiva el hormigón, ya que el índice de actividad se multiplica como consecuencia de su tamaño. Sin embargo, también se han observado que pueden producir algunos efectos indeseados, ya que se desconocen otros efectos secundarios que pudieran producirse, en especial en las edades tempranas (ET-24 horas).

Como cualquier otro hormigón, los HAC puede presentar problemas a ET cuando se produce la hidratación del cemento. Aparecen fenómenos como la retracción y la fisuración por diferentes factores, aún no muy bien comprendidos, que pueden comprometer su durabilidad.

El objetivo de este estudio es determinar el efecto de la adiciones y fibras en tamaño nanométrica y micrométrica con la adición de nanofibras de carbón (NFC), microfibras de polipropileno (FPP), nanosílice (NS) y microsílice (MS). En especial el efecto durante el fraguado y endurecimiento de los HAC, la efectividad de los componentes incorporados en la dosificación y la variación durante el proceso de fraguado como consecuencia de su uso.

Se monitorizaron muestras HAC con adiciones, con y sin fibras, durante su proceso de fraguado, mediante diferentes técnicas experimentales, y teniendo en cuenta el efecto de la evaporación del agua debido al secado por viento. Los parámetros evaluados fueron la variación

de temperatura, retracción, variación de impulsos ultrasónicos, tasa de exudación en cada dosificación. Además, se evaluó la capacidad de los componentes aplicados para evitar el desarrollo de la tensión durante las ET y la influencia de las fibras y los componentes adicionales en la retracción, identificando las relaciones entre materiales, tamaño, retracción y fisuración.

Se ha obtenido una mejora en la resistencia a flexotracción en endurecido de un 30% con NFC. Sin embargo, su uso aumenta el riesgo de aparición de fisuras durante las ET, comprometiendo su durabilidad. Por otra parte se ha determinado que un aumento de la retracción no lleva implícito un aumento de la fisuración, y que este fenómeno depende de otro tipo de factores.

Keywords: early age, properties, SCC, cracking, carbon nanofibers, nanoadditions.

Summary:

The use of nanoadditions and nanofibers in self-compacting concrete (SCC) is a promising researching line for the development of concrete technology. On one hand, the advantages of SCC make it an ideal material for its use in Architecture. On the other hand, the possibility of using additions and fibers of different types and sizes, enlarge the range of applications for SCC.

The success of nanotechnology is based on controlling the material structure from a nano scale, enhancing an improved performance. It has been demonstrated that the use of nano component, affects concrete microstructure positively, as a consequence of their size and the additions activity index. However, it has been observed that undesirable effects may occur at early ages (EA-24 hours).

Like any other concrete, SCC can exhibit some problems at EA, during the cement hydration. EA shrinkage and cracking happens due to different factors, still not well understood, which may compromise its durability.

The aim of this study was to identify the effect of nano and micro additions and nano and micro fibers: carbon nanofibers (CNF), polypropylene microfibers (PPF), nanosilica (NS) and microsilica (MS). In particular, the material evolution during setting and hardening, the effectiveness of the components incorporated, and the changes on the setting process.

SCC samples with nano and micro additions and fibers were studied during the setting process, using several experimental techniques and considering the effect of water evaporation due to the wind exposition. The parameters evaluated were: temperature, shrinkage, ultrasonic pulse velocity and evaporation rate. The ability of the components applied to avoid the stress

development during the EA and the influence of the nano and micro components on shrinkage and the stress development involved in EA cracking was also assessed.

The use of NCF produced an improvement of tensile strength of 30%, though their use increases the risk of cracks in the EA, which compromise durability. Moreover, it was found out that an increase of shrinkage does not imply an increase of cracking, because there are other factors involved.

1.Introducción

La incorporación de los HAC al mercado del hormigón se basa en dos avances fundamentales: los aditivos superplastificantes y variación de finos en la dosificación. Son estos cambios los que determinan las características de los HAC, el equilibrio entre fluidez y segregación, permitiendo al hormigón distribuirse por todo el encofrado sin necesidad de compactación. Por otra parte, el uso de adiciones minerales para aumentar la cantidad de finos en la mezcla de la pasta, que además permite reducir la cantidad de cemento, genera cambios en las características tanto en fresco como en endurecido (Esping, 2008). Al disminuir la cantidad de cemento utilizada en la dosificación, siendo reemplazada por las adiciones minerales, el impacto de producción de CO₂ debido a la fabricación de cemento necesario para el hormigón se reduce.

Algunos estudios sostienen que hay una mejora de la durabilidad (De Schutter & Audenaert, 2007), por generar una estructura granular más compacta y menos permeable a los agentes externos en el hormigón endurecido, a la vez que tiene un acabado superficial más liso.

Otro avance en el desarrollo de los hormigones es el uso de adiciones y fibras de tamaño nanométrico. El desarrollo tecnológico permite disponer de materias primas de tamaños muy pequeños, a nivel atómico, lo cual aseguran calidad y pureza del material. La reducción en el tamaño de las adiciones mejora su índice de actividad, que está basada en el incremento de superficie específica, variando los tiempos fraguado y la evolución de las fases CH y CSH durante el proceso de generación de la estructura rígida (De Schutter & Audenaert, 2007)(Ye, et al., 2007)(RILEM TC 188-CSC, 2006). El carbonato cálcico, una de las adiciones más comunes en la obtención de HAC, utilizado en porcentajes superiores al 30%, ha demostrado su influencia en las propiedades de las pastas de cemento(Péra, et al., 1999), generando un aumento en la velocidad de retracción química y en el proceso de hidratación. La explicación de este fenómeno nuevamente se basa en el incremento de la superficie que actúa como puntos de nucleación y fijación de los hidratos.

Por otra parte, el uso de nanofibras de carbono (CNF), nanosílice (NS) y humo de sílice (HS) también afecta los tiempos de hidratación del cemento en edades tempranas, como una variación de resistencia tanto en edades tempranas como en estado endurecido. El uso de NS en las pastas

mejora la adherencia de la interfase, en comparación con las pastas con HS. Además, el incremento de NS produce el aumento en la tasa de adherencia mayor que el incremento de resistencia a compresión (Ye, et al., 2007). Estas nanoadiciones han generado una línea de investigación muy clara en la que se está marcando una tendencia en el futuro de los materiales base cemento, mejorando su desempeño en estado endurecido (Pacheco-Torgal & Jalali, 2011) (Vera-Agullo, et al., 2009). Sin embargo, es importante determinar su influencia en las edades tempranas, y los efectos secundarios.

Esta variación de las propiedades a nivel microestructural puede generar un incremento en la tendencia de fisuración, como resultado de la aparición de varios fenómenos a lo largo del proceso de endurecimiento, y debido a que el material no ha desarrollado la resistencia necesaria para absorber las tensiones a las que está expuesto. La fisuración del material es un fenómeno multivariable, donde lo importante no es la magnitud del fenómeno aislado, sino la aparición de varios fenómenos de diferentes magnitudes durante un lapso de tiempo considerado como crítico. Este momento está directamente relacionado con el grado de reacción y la fase de hidratación en que se encuentre el cemento mientras adquiere el esqueleto sólido, y puede comprometer su durabilidad (Holt & Schodet, 2002) (Bentz & Weiss, 2008).

La utilización simultánea de diferentes técnicas de medida para determinar los fenómenos que están relacionados con los cambios de fases durante las primeras horas, es una vía para comprender que ocurre durante ese periodo denominado vagamente como fraguado, que abarca desde el vertido hasta que la pasta adquiere la estructura rígida (Weiss, 2002) (Holt & Schodet, 2002) (Kronlöff, et al., 1995). Esta monitorización del proceso puede dar información de cómo afecta cada una de las adiciones incluidas en cada dosificación, así como las diferencias de comportamiento como consecuencia del uso de adiciones de diferentes tamaños.

Se han monitorizado diferentes parámetros como son: evolución de la temperatura, variación de la velocidad de impulsos ultrasónicos, retracción, fisuración en superficie, pérdida de peso. Los datos obtenidos a través de diferentes técnicas nos permiten relacionar parámetros e identificar los puntos importantes durante la evolución de la estructura rígida.

La medida de velocidad de pulso ultrasónico (UPV) se ha utilizado para determinar los cambios y poder identificar los procesos de hidratación de la pasta basados en las variaciones de la velocidad desde un estado líquido hasta un estado pseudo rígido (Sant, et al., 2009) (Ye, et al., 2004). Se han definido diferentes criterios para establecer los puntos clave del proceso de fraguado. Algunos grupos de investigación (Trtnik, et al., 2008) han definido con bastante precisión, el tiempo de fraguado inicial de diferentes pastas de cemento como el punto de inflexión en la curva de velocidad de pulso ultrasónico, aunque también consideran con un margen menos exacto el valor cercano a la velocidad de las ondas en el agua. El Profesor Shah y

su grupo (Shah, et al., 2008) proponen como futuras líneas de investigación la aplicación de técnicas no destructivas (NDT) para determinar grados de madurez del material y propone el uso simultáneo de otro tipo de técnicas para determinar propiedades durante las edades tempranas, a nivel microestructural como macro estructural, para desarrollar un modelo que se aplique a los materiales de base cemento.

Dentro de las técnicas simultáneas se ha considerado la evolución de la temperatura como un parámetro para determinar el grado de madurez, considerando como el grado de reacción de la dosificación teniendo como referencia la cantidad de calor producido durante las primeras 24 horas. Simultáneamente, se ha monitorizado la retracción lineal de cada dosificación evaluando los momentos de inicio, final y total durante las primeras horas,

Los datos obtenidos mediante esta metodología han sido relacionados con las características del material en estado endurecido, determinando el efecto de cada una de las diferentes adiciones en el proceso de fraguado y sus consecuencias en el material final, en condiciones controladas del laboratorio. La metodología propuesta que no solo se enfoca en el resultado final del material, sino que también evalúa los cambios en el proceso de fraguado y posterior endurecimiento producido por las adiciones de diferente tamaño y tipo.

2. Materiales y métodos.

2.1 Materiales

Se ha utilizado un cemento CEM I 42,5 R suministrado por la empresa Cementos Portland Valderrivas. Para las dosificaciones de SCC se sustituyó con filler calizo en un 50% del peso de cemento, comercializado como Betocarb® P1-DA 85%±5<63µm, producido por Omya Clariana SL. Se utilizó un aditivo superplastificante / reductor de agua de alta actividad basado en polycarboxilatos (HRWRA), Glenium® ACE 425 elaborado por BASF, dosificación al 1,5%. También se ha utilizado superplastificante/ reductor de agua de alta actividad combinado con Nanosilice, Ulmix® NS SCC elaborado por ULMEN.

Se han utilizado dos tipos de sílices: Microsílice densificada Meyco® MS 610 y una suspensión de sílice amorfa Meyco® MS 685, ambas suministradas por BASF.

Finalmente se ha incorporado nanofibras de carbono (CNF) GANF® suministrada por el Grupo Antolin. Las características de las fibras son: diámetro 20-80 nm y longitud inferior de 30 µm, en suspensión acuosa en una proporción de 0,09% de FV.

Todas las dosificaciones han tenido en cuenta la cantidad de agua de las adiciones y aditivos para mantener la relación (agua/finos) constante en 0.36. Cada una de las dosificaciones está definida en la Tabla 1.

9 – Artículo IV

	CA	CAm	CAn	CAnSP	CAnSP+ NFC	CAnSP+ NFC/FPP
Cemento I 42,5 R	350	350	350	350	350	350
Filler calizo	350	315	332	350	350	350
Agua (*)	204	204	142	206	206,5	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.

Tabla 1.

2.2 Método experimental.

Se han realizado ensayos en estado fresco (EF) y en estado endurecido (EE). En EF, el programa experimental consiste en incrementar el potencial de fisuración de las muestras (corriente continua de aire de 3 m/s) (figura 1a y 1b), manteniendo las otras condiciones ambientales constantes. De esta forma se pueden identificar los efectos de cada una de las variaciones de los componentes de la dosificación, que pertenecen a un primer grupo (procesos internos) y que están relacionados con las reacciones físico-químicas. El objetivo es monitorizar los cambios de comportamiento de los SCC durante las edades tempranas (ET) con la incorporación de nanofibras de carbono y otras adiciones de diferentes tamaños, mejorando las propiedades en estado endurecido, y determinar cuáles son los efectos secundarios. Finalmente, como contra-restar los efectos adversos de estas incorporaciones, sin renunciar a las mejoras en estado endurecido. Esta monitorización de la evolución del comportamiento desde el estado plástico al rígido del hormigón, se ha realizado simultáneamente midiendo la evolución de la transmisión de impulsos Ultrasónicos, retracción horizontal, la variación de temperatura de la muestra, pérdida de peso, así como la fisuración superficial de la muestra, relacionando los resultados y determinando los patrones de evolución de cada una de las muestras.

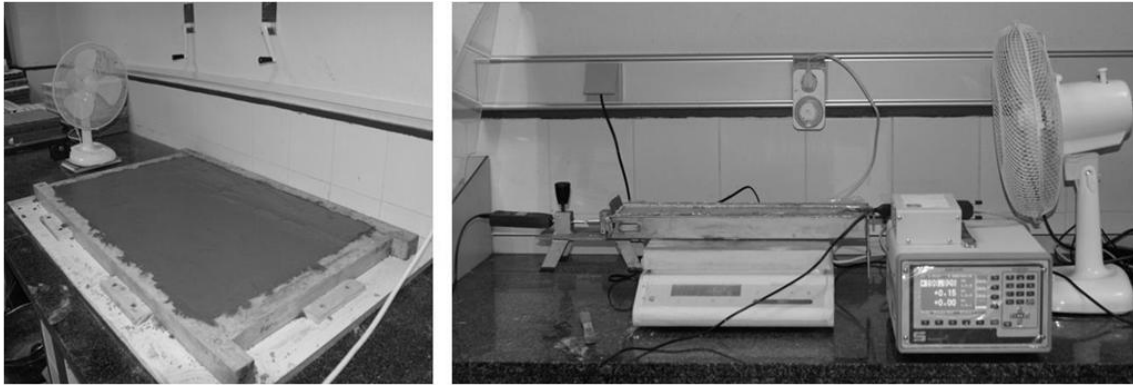


Figura 1a y 1b. Muestras con condiciones ambientales constantes

El estudio de la evolución de las fases en ET y la relación de diferentes resultados obtenidos se ha realizado en estudios anteriores (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007), determinando el papel de cada uno de los materiales dentro del proceso de hidratación, la evolución de la microestructura, la variación volumétrica y su efecto en la fisuración.

2.3 Medida ultrasonidos y temperatura.

La medida de velocidad de impulsos ultrasónicos se ha realizado con un equipo de ultrasonidos PUNDIT Plus que emite una señal cada 10 minutos. Las muestras se colocaron en un molde plástico de medidas 150 x 100 x 70 mm al que previamente se le han practicado dos perforaciones para la colocación de los dos transductores (emisor y receptor) de 54 KHz. Al mismo tiempo se midió con una sonda de temperatura Testo AG 904 la evolución de la temperatura de la muestra.

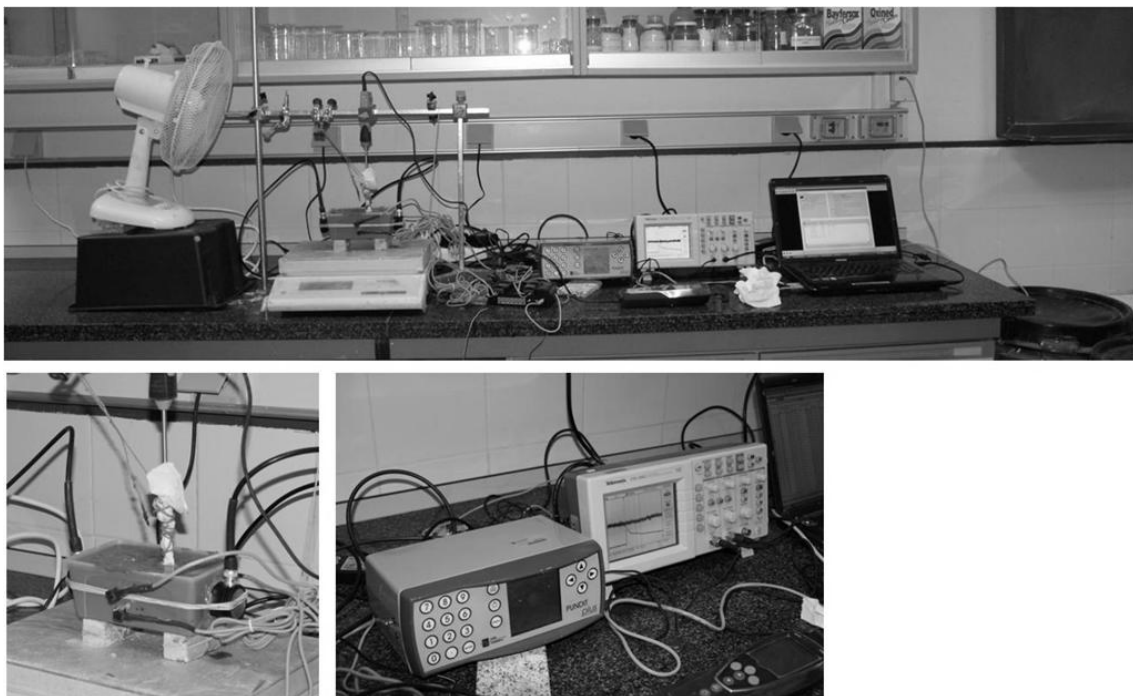


Figura 2a-2b-2c. Medidas de ultrasonidos, pérdida de peso y temperatura.

2.4 Retracción y evaporación.

El ensayo de retracción consiste en colocar una muestra del material en EF en una bandeja metálica de 500 x 100 x 50 mm y un reloj comparador digital registra el desplazamiento (en centésimas de mm) cada 10 min durante 24 horas. Los dos laterales de la bandeja son removibles y funcionan como anclajes en la muestra, uno de ellos es fijo y el otro anclaje tiene movimientos horizontales libres y está en contacto con el reloj comparador, dando lecturas de desplazamiento por retracción de la muestra. Para asegurar la libertad de desplazamiento, la bandeja ha sido impregnada de un agente desencofrante y un film de polietileno entre la muestra y la bandeja.

La bandeja de retracción se apoya en una balanza para medir la pérdida de peso de la muestra. El ensayo incorpora con un ventilador sobre la bandeja de retracción que emula condiciones ambientales agresivas, aumentando el potencial de fisuración y determinando la pérdida de agua de la muestra. La velocidad de la corriente de aire generada durante las primeras 6 horas es de 3 m/s (Slowik, et al., 2008).

2.5 Fisuración a edades tempranas.

El ensayo evalúa el potencial de fisuración (Kraai, 1985)(Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007), comparando la fisuración producida en muestras de todas las dosificaciones. El aparato consiste en un molde de dimensiones internas 600 x 900 x 50 mm al que se fijan a la base 10 perfiles galvanizados en U de 30x30x200 mm situados a 50 mm de los bordes, que actúan como anclajes y restringen el desplazamiento en el plano horizontal en las dos direcciones.

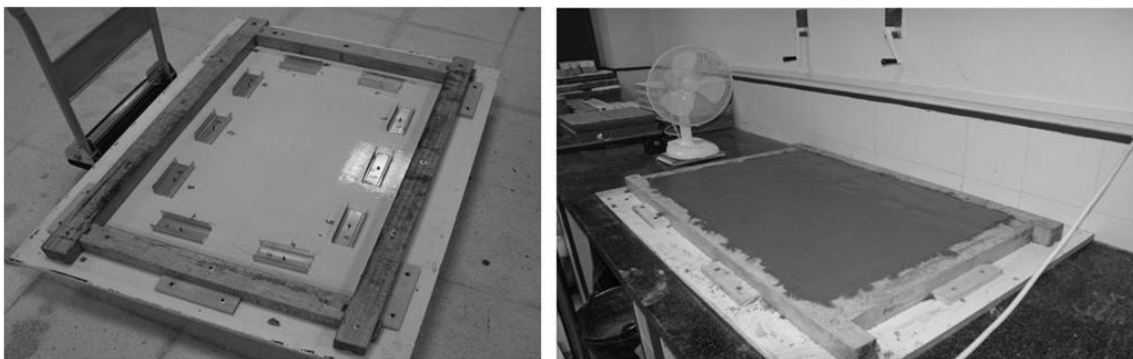


Figura 3a-3b. Losa Kraai modificada

Las losas fueron estudiadas en condiciones ambientales controladas en el laboratorio y se les aplicó una corriente de aire de 3 m/s durante las 6 primeras horas. Transcurridas 24 horas, las losas fueron desmoldadas y almacenadas en el laboratorio. A los 7 días se realizó la evaluación de la fisuración. La dificultad de lectura de micro fisuras cuando la superficie de la losa está

húmeda ha determinado proponer una semana para realizar la medida, para lo cual se utiliza una lupa, una regla de fisuras y un metro. Para facilitar la medida de las fisuras, la losa se divide en 4 partes iguales y las fisuras se marcan con tinta indeleble, midiendo la longitud y anchura.

3. Resultado y Análisis.

Los resultados de estado endurecido se presentan en primer lugar, dado que objetivo de la adición de fibras de diferentes tamaños es la mejora en estado endurecido.

3.1.- Comportamiento en estado endurecido y caracterización mecánica.

En los ensayos a flexotracción de pastas se ha obtenido una mejora alrededor de un 30% de la dosificación que contiene las nanofibras de carbono, respecto a las demás dosificaciones

Grafico 1.

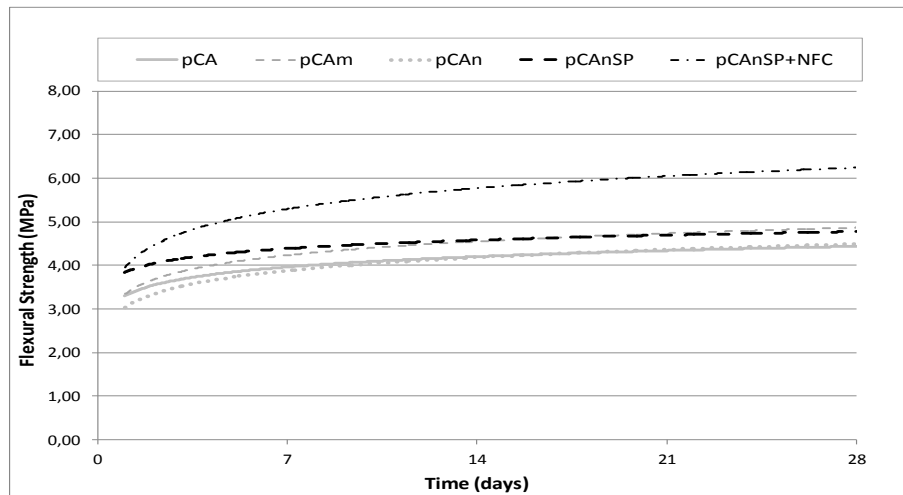


Grafico1. Resistencia a flexotracción en pastas

Se determinó la resistencia a compresión a 1,7 y 28 días del hormigón en probetas cubicas de 10 cm, curadas por inmersión. En las dosificaciones con adiciones NS y MS se aprecia una mayor influencia, de acuerdo a los resultados del grafico 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 fueron calculados de acuerdo a la Ecuación (1) (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007)

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

Donde E_s es el módulo ultrasónico (MPa), ρ es la densidad aparente (g/cm^3) y v es la velocidad de propagación (v/m).

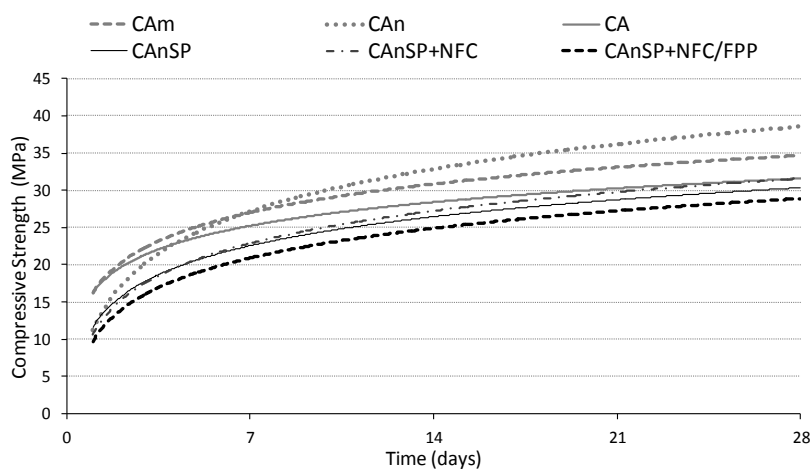


Grafico 2. Resistencia a compresión

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

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 3. 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 una menor permeabilidad al vapor de agua.

Tabla 3. Ensayo de permeabilidad al vapor de agua en pastas

DOSIFICACIÓN	Coefficiente de permeabilidad $\frac{g}{m^2 \cdot 24h \cdot mmHg}$	Permeabilidad $\frac{g}{m^2 \cdot h \cdot cm}$
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

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 (Kraai, 1985).

Tabla 4. Test losa Kraai modificado en hormigones

DOSIFICACIÓN	Area fisurada %	Max. Long. de fisura %
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 4 se presentan los resultados y los valores son comparados con la dosificación CA considerada como el 100%



Figura 4. Losa Kraai HCANSP+ NFC

Respecto a la fisuración, se ha determinado en estudios anteriores que la tendencia a presentar fisuración superficial es mayor en los SCC que en los OPC con las condiciones de viento mencionada anteriormente (Puentes, et al., 2012). Los resultados entre bandeja de retracción y Test de losa Kraai están relacionados en el gráfico 3. En este estudio no se observó una relación directa entre los valores de la retracción libre y los valores de fisuración, ambos obtenidos bajo la influencia de la corriente de aire. Por ejemplo, se observa que en la dosificación CAm comparada con la dosificación

CAnSP+NFC/PPF los resultados de retracción son muy similares: 1,62 mm/m y 1,70 mm/m respectivamente. Sin embargo, los valores de área fisurada son muy diferentes: 1270,74 mm²/m y 0,00 mm²/m. Inclusive comparando la dosificación CAn con las dos anteriores, se determinó un valor de retracción entre los menores de las series comparadas (1,02 mm/m), aunque se obtuvo el máximo valor de área fisurada de las series con 1923,15 mm²/m.

En el gráfico 3 se puede observar que la mezcla con CNF (CAnSP+NFC) no controla el fenómeno de la fisuración a edades tempranas en las condiciones descritas, e inclusive los valores de retracción y de fisuración se ven incrementados respecto a la dosificación sin nanofibras (CAnSP). Finalmente se observa que la incorporación de un porcentaje de fibras de polipropileno (0,1%VF) en la dosificación (CAnSP+NFC/FPP), puede controlar totalmente la aparición de fisuras a edades tempranas, aún con una mayor magnitud de retracción libre y en las mismas condiciones ambientales.

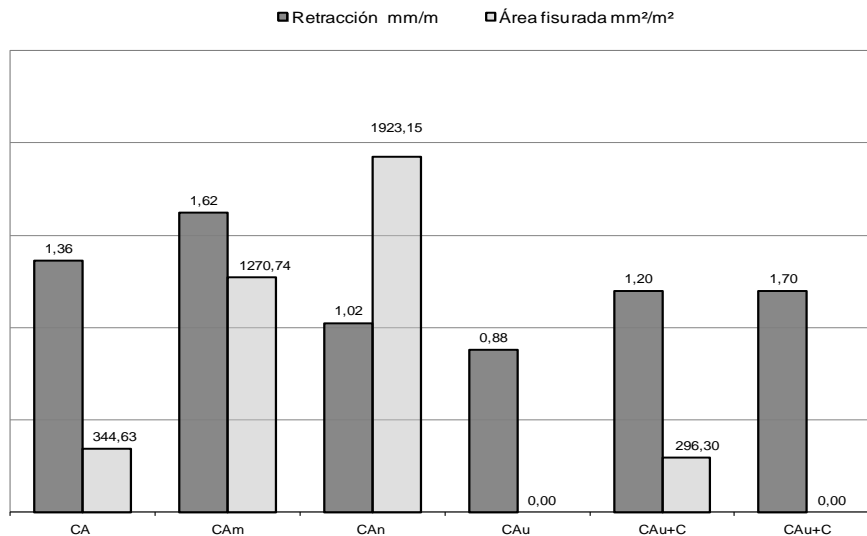


Gráfico 3. Retracción y fisuración

3.2.2.- 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 (Barluenga & Hernandez-Olivares, 2007). Se aprecia 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.

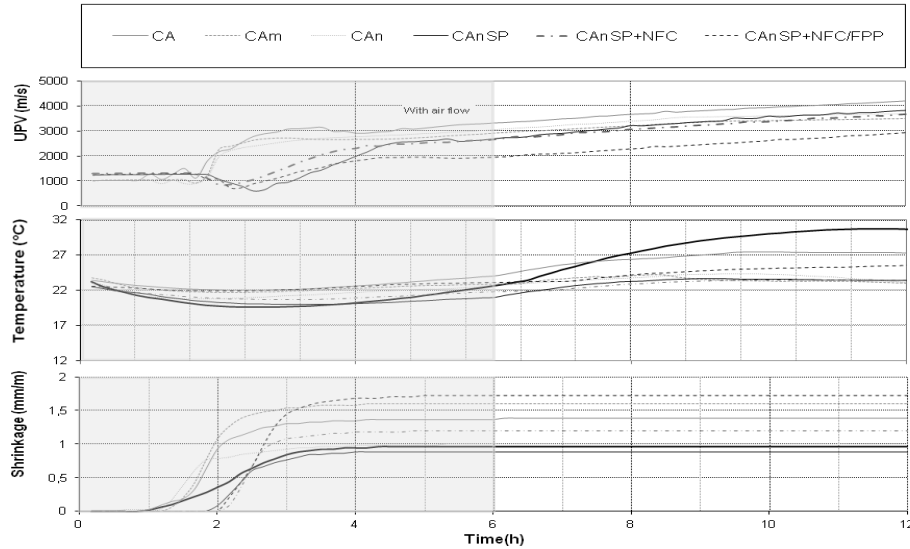


Grafico 4. UPV, Temperatura y retracción

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 horas mientras que en el segundo grupo, este punto está alrededor de las 3 horas. Estas diferencias también se aprecian en el ensayo de retracción libre.

4. Conclusiones

Se ha validado la técnica de estudio y el plan experimental en las edades tempranas de HAC, aplicable a cualquier tipo de material en base cemento, donde el objetivo sea determinar los puntos importantes dentro del proceso de endurecimiento, a la vez que se identifica el efecto de las adiciones.

Se ha comprobado que la fisuración es un fenómeno multivariable.

Se ha determinado una relación indirecta y co-dependiente entre la fisuración y la retracción. Sin embargo, no hay una relación directa entre ambos parámetros, pues a mayor retracción no se obtuvo mayor fisuración, y esta relación depende de la aparición de otros factores. Por tanto se puede afirmar que la retracción y la fisuración son fenómenos que están relacionados pero no son dependientes entre si

La efectividad de las fibras para el control de fisuración está condicionada también al tamaño de la fibra, lo mismo que la variación de tamaño y tipo de adición afecta de manera directa la formación de la microestructura y puede determinar la durabilidad del material.

5. Agradecimientos

La realización en los ensayos a H. Arenas y A. Mozas.

El apoyo técnico y suministro de componentes a G. Sánchez de BASF CC ESPAÑA, SA, I. Pajares de Omya Clariana SL y R. Tascón de Cementos Portland Valderrivas, A. Delgado de Industrias Ulmen Europa, P. Soto Lozada del Grupo Antolín y David González de Grace S.A.

Los trabajos han sido parcialmente financiados por los programas CCG-08-UAH/MAT 4038, cofinanciado por la Universidad de Alcalá y la Comunidad de Madrid, PI3-2008-0499, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, PPII-11-0167-3491, financiado por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha y el programa Geomateriales (S2009/Mat-1629), financiado por la Comunidad de Madrid.

6. Bibliografía

Barluenga, G., 2007. Cracking control of concrete modified with short AR glass fibers at early age. Experimental result on standard concrete and SCC. *Cement and Concrete Research*, 37(12), pp. 1624-1638.

Barluenga, G. & Hernandez-Olivares, F., 2007. Cracking control of concretes modified with short AR-glass fibers at early age. Experimental results on standard concrete and SCC. *Cement and Concrete Research*, 37(12), pp. 1624-1638.

Bentz, D. P. & Weiss, J., 2008. *REACT: Reducing Early-Age Cracking Today*, s.l.: Concrete Plant Internationa.

De Schutter, G. & Audenaert, K., 2007. *Durability of Self-Compacting Concrete. State of the Art Report of RILEM Technical Committee 205- DSC*, France: RILEM.

Esping, O., 2008. Effect of limestone filler BET(H₂O)-area on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, 38(7), pp. 938-944.

Holt, E. & Schodet, O., 2002. *Self- Compacting concrete: Early age shrinkage technical research centre of Finland*, Finland: VTT Building and Transport.

Kraai, P., 1985. Proposed test to determine the cracking potential due to drying shrinkage of concrete. *Concrete Construction*, Volume 30, pp. 775-778.

Kronlof, A., Leivo, M. & Sipari, P., 1995. Experimental study on the basic phenomena of shrinkage and cracking of fresh mortar. *Cement and Concrete Research*, 25(8), pp. 1747-1754.

Pacheco-Torgal, F. & Jalali, S., 2011. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*, 25(2), pp. 582-590.

- Pera, J., Husson, S. & Guilhot, B., 1999. Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, 21(2), pp. 99-105.
- Puentes, J., Barluenga, G. & Palomar, I., 2012. Early age behaviour of self-compacting concrete with polypropylene fibers and carbon nanofibers.. In: J. Barros, ed. *Fibre reinforced concrete: Challenges and opportunities BEFIB 2012 Proceedings RILEM PRO 88*. Bagneux: Rilem Publications, pp. 611-623.
- RILEM TC 188-CSC, 2006. *Final report of RILEM Technical Committee 188-CSC: Casting of Self Compacting Concrete*. s.l.: RILEM Publications SARL.
- Sant, G. et al., 2009. Detecting the Fluid-to-Solid Transition in Cement Pastes. *Concrete international*, 31(6), pp. 54-59.
- Shah, S. P., Sun, Z. & Venkateela, G., 2008. Early age monitoring of cementitious material properties. In: *1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*. Bagneux- France: Rilem Publication, pp. 1321-1332.
- Slowik, V., Schmidt, M. & Fritzsche, R., 2008. Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value. *Cement and Concrete Composites*, 30(7), pp. 557-565.
- Trtnik, G., Turk, G., Kavčič, F. & Bokan Bosiljkov, V., 2008. Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste. *Cement and Concrete Research*, Volume 38, pp. 1336-1342.
- Vera-Agullo, J. et al., 2009. Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials. *Nanotechnology in Construction*, Volume 3, p. 383.
- Weiss, J., 2002. Experimental determination of the time-zero (maturity-zero). In: A. Bentur, ed. *Early Age Cracking in Cementitious Systems*. Bagneux, France: RILEM Publications Sarl, pp. 195-206..
- Ye, G. et al., 2007. Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. *Cement & Concrete Composites*, Volume 29, pp. 94-102.
- Ye, G., Lura, P., Van Breugel, K. & Fraaij, A. L. A., 2004. Study on the development of the microstructure in cement-based materials by means of numerical simulation and ultrasonic pulse velocity measurement. *Cement and Concrete Composites*, 26(5), pp. 491-497.
- Ye, Q., Zhang, Z., Kong, D. & Chen, R., 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 21(3), pp. 539-545.

Artículo V: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2014), Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concrete.

Construction and Building Materials. 2014, vol 73, p. 89-96. ISSN:0950-0618,

DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.061

9 - *Artículo V*



Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concretes



Javier Puentes*, Gonzalo Barluenga, Irene Palomar

Department of Architecture, University of Alcalá, Madrid, Spain

HIGHLIGHTS

- Nano-components in a self-compacting concrete can improve mechanical performance.
- Nano-components produced side effects, increasing early age drying cracking risk.
- Monitoring several parameters allowed identifying key points of early age cracking.
- Early age cracking was controlled by low amounts of polypropylene micro-fibers.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 22 April 2014
Received in revised form 12 September 2014
Accepted 24 September 2014

Keywords:
Self compacting concrete
Carbon nanofibers
Polypropylene fibers
Early age concrete
Shrinkage
Cracking

ABSTRACT

The influence of nano-components (nanosilica and carbon nano-fibers) on self-compacting concrete (SCC) hardened properties and at early age, when SCC evolves from a fresh state into a rigid structure, was assessed.

The methodology combined fresh and hardened characterization and several early age parameters were monitored, as temperature, ultrasonic pulse velocity (UPV), free shrinkage and early cracking, to identify the key points of the process.

In the hardened state, nanosilica improved compressive strength and carbon nano-fibers increased flexural strength of pastes. However, early age cracking risk was increased, which can compromise SCC durability. The addition of low amounts of polypropylene micro-fibers mitigated early age cracking.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Self-compacting concrete (SCC) is nowadays one of the most efficient solutions in the world of concrete [1]. The design of SCC is based on the use of a large amount of fine particles and a high range water reducing admixture (HRWRA), also called superplasticizer [2]. Among the fine particles which can be used for SCC manufacturing, some nano-components are being considered. The inclusion of nano-additions and nano-fibers has been reported to improve the SCC properties in the hardened state [3,4].

Due to their size, the use of additions and fibers at this nano-scale can modify the properties from the beginning of setting, as these components take part in the formation of concrete nano-structure [5]. As a consequence, the material properties are improved and the effectiveness of the added components is also increased regarding to other micro-additions [6,7]. Carbon

nano-fibers (CNF) are one of the components to be considered whose mechanical properties, as Young's modulus and tensile strength, make them suitable for cracking control at nano-scale size and to improve the hardened performance of SCC [6–8].

However, the effect of nano-components at early age is not studied enough for SCC. Their behavior might be different in SCC than in an Ordinary Portland Concrete (OPC) and they can produce related side effects that influence concrete durability.

In the hardened state, SCC performs similar to an Ordinary Portland Concrete (OPC) [9]. However, the behavior in the fresh state is rather different, mainly related to rheological aspects of mixtures. Consequently, the characterization tests are also different to those used for OPC. As it could be expected, SCC behavior at early age (EA), when the setting process takes place and the hardened structure is formed, is also going to be different, because of its different composition [10].

The increase of fines in SCC affects shrinkage at EA, as it has been previously described in other studies [11,12]. It has been demonstrated that increasing the paste volume, raises cracking risk due to shrinkage [11,13]. Previous studies had shown that

* Corresponding author. Tel.: +34 918839239; fax: +34 918839246.

E-mail addresses: xmojica@hotmail.com (J. Puentes), gonzalo.barluenga@uah.es (G. Barluenga), maippe@hotmail.com (I. Palomar).

the trend to surface cracking is higher in some types of SCC than in OPC [14].

The main factors involved in EA shrinkage can be sorted in two groups [15,16]. The first group corresponds to the physical changes and chemical reactions that occur during setting, which are related to cement hydration. A second group is related to external factors, closely linked to water evaporation, the use of dry constitutive materials and/or subtraction of water by the formwork.

The main undesirable effect of shrinkage at early age is cracking, which can produce permanent damage to the material, compromising its durability [17]. However, the relationship between shrinkage and cracking is not entirely clear, since larger shrinkage is not always associated to larger cracking risk [18].

EA shrinkage is the result of a combination of several factors: the hydration process, the effects of the environment plus the stiffening of young concrete and the evolution of the mechanical capacity. Depending on the environmental conditions, the stress developed in the material produces shrinkage during setting and early hardening. If the material does not have the capacity to absorb the stresses generated, it would crack [18,19].

EA shrinkage is also related to the water of the material. Water reacts with cement, fills the space among the solid particles, creating a pore net, and the lack of water inside the pores is behind drying shrinkage. Water exchange with the environment depends on the loss of water by surface drying [20,21] just after the solid microstructure is interconnected [22]. When the evaporation rate is larger than the exudation rate, a migration of water from the interior of the capillary pore net to the surface occurs, producing drying shrinkage. This yields to the volumetric variation that can

trigger on very small internal cracks if concrete has not developed the capacity to absorb the stresses yet. Cracking may increase due to subsequent shrinkage in the hardened state and mechanical strain in loaded structural members.

In order to reduce cracking in concrete, several mechanisms of control have been described, acting on the three factors that cause cracking: control of water, control of the environmental conditions and design of mixture composition [23]. Considering the last group, an effective method for cracking control at EA is to incorporate small amounts of short fibers [24,25]. The incorporation of fibers control micro-cracks in concrete at EA. The constitutive material, size, amount and orientation of fibers affects the dispersion ability and the effectiveness of fiber to absorb and transmit stresses during EA [26]. The combination of different kind and sizes of fibers can also enhance concrete performance [27].

To identify the influence of nano-fibers and nano-additions on SCC early age behavior, a study on the changes of behavior at early age (24 h) and in the hardened state of SCC and fluid cement pastes incorporating nanosilica and carbon nano-fibers was carried out. The main goal was to determine the changes related to the nano-scale of the components.

2. Experimental program

The experimental program was designed to monitor the changes of SCC behavior during early age, due to the incorporation of carbon nano-fibers and other additions of different sizes that can improve the properties in hardened state. The aim was to identify the side effects and control them at EA, maintaining the improvements achieved in the hardened state. To assess the behavior from the plastic state to the rigid concrete, several parameters were simultaneously monitored: temperature, ultrasonic pulse velocity propagation (UPV), drying shrinkage and EA cracking risk. The experimental setup was designed to maximize the potential cracking of the samples, applying a continuous air flow of 3 m/s, while other environmental conditions, as temperature and relative humidity remained constant (25–26 °C and 50–55% RH). As a consequence, the effects of each component on the mixture could be identified. Afterwards, the experimental results were analyzed in order to define the evolution pattern of each composition. In a previous study, the evolution at EA and the relationships among the different parameters under study were identified [22], defining the role of some parameters within the hydration process, the microstructure evolution, early age shrinkage and their effect on EA cracking.

3. Materials and methods

3.1. Materials

Table 1 presents the composition of the fluid cement pastes and Table 2 summarizes the SCC compositions. A reference SCC mixture with limestone filler (CA) and five compositions with other components were manufactured. Water to fines ratio (w/f) remained constant at 0.36 in all the fluid cement pastes and SCC samples. The components used in the study were:

Table 1

Compositions of the fluid cement pastes (components in g).

	pCA	pCAm	pCAn	pCAu	pCAu + C
Cement CEM I 42, 5 R	850	850	850	850	850
Limestone filler (Betocarb P1-DA)	850	850	850	850	850
Water ^a	594	594	443 ^b	601	459 ^b
HRWRA (Glenium ACE425)	5.25	5.25	5.25	–	–
Micro-silica (Meyco MS 610)	–	85	–	–	–
Nano-silica (Meyco MS 685)	–	–	193	–	–
HRWRA + nano-silica (Ulmix NS SCC)	–	–	–	8.5	8.5
CNF (carbon-nano-fibers)	–	–	–	–	142
W/c ^c	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
W/fines (cement + additions) ^b	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36

^a Liquid water added.

^b The amount of water included in the minor components (HRWRA, NS and CNF) was also taken into account.

Table 2

SCC compositions (components in kg/m³).

	CA	CAm	CAn	CAu	CAu + C	CAu + CP
Cement CEM I 42, 5 R	350	350	350	350	350	350
Limestone filler (Betocarb P1-DA)	350	315	332	350	350	350
Water ^a	204	204	142 ^b	206	160 ^b	160 ^b
HRWRA (Glenium ACE425)	5.25	5.25	5.25	–	–	–
Micro-silica (Meyco MS 610)	–	35	–	–	–	–
Nano-silica (Meyco MS 685)	–	–	79.5	–	–	–
HRWRA + nano-silica (Ulmix NS SCC)	–	–	–	3.5	3.5	3.5
CNF (carbon-nano-fibers)	–	–	–	–	58.3	58.3
PPF (polypropylene fibers)	–	–	–	–	–	0.9
Coarse aggregate (4–20 mm)	790	790	790	790	790	790
Sand (0–4 mm)	693	691	691	691	691	683
W/c ^c	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
W/fines (cement + additions) ^b	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
d ₅₀ ^c (mm)	815	750	795	825	765	725
CbE ^c (%)	28	36	79	62	94	85

^a Liquid water added.

^b The amount of water included in the sand and minor components (HRWRA and CNF) was also taken into account.

^c UNE 83362: 2007 – SCC characterization of flowability through rebars. Slump-flow test with J-ring.

- A cement type I-42, 5 R [28], supplied by Portland Cement Valderrivas.
- Limestone filler Betocarb® P1-DA (CA), 85 + 5% ≤ 63 μm, supplied by Omya Clariana SL.
- Two water reducing admixtures (HRWRA), both polycarboxylate based: Glenium® ACE 425, produced by BASF, and NS Ulimix® (u) developed by SL Industries Ulmen Europe, which combines superplasticizer and nanosilica in a single product. This product provides both performance improvements in hardened state and good workability without segregation in fresh state [29].
- Two types of silica additions, with different size: condensed micro-silica (MS), MEYCO MS 610 (m), and nano-silica (NS) prepared in an aqueous suspension, MEYCO MS 685 (n), both supplied by BASF.
- Carbon nano-fibers (CNF) GANF® (C), prepared in an aqueous suspension and supplied by the Grupo Antolin Company. The nominal dimensions were a diameter of 20–80 nm and a length of less than 30 μm. The CNF were included in a ratio 0.09% of the volume fraction (VF).
- Synthetic polypropylene microfibers (PPF) of 19 mm in length, Grace MicroFiber™ (P) supplied by Grace SA, were included in a ratio 0.1% of the volume fraction (VF), to control the event of cracks with the use of the CNF.

Regarding compositions' labeling, samples with limestone filler were labeled as CA. The mixtures which incorporate the HRWRA Glenium ACE 425 with microsilica and nanosilica were labeled as CAM and Can. Finally, the composition with Ulimix NS, was labeled as CAu, and those with CNF and CNF/PPF were labeled as CAu + C and CAu + CP, respectively.

3.2. Experimental methods

SCC properties were characterized both in the fresh and hardened state. The EA key parameters were monitored, measuring the changes that occurred during the first 24 h after mixing [20,30,31].

The mixing procedure was as follows: the dry components were mixed and part of the water was incorporated afterwards. Then, the admixtures and the rest of the water were added. At last, the fibers were included. The average mixing time did not exceed 6 min.

Compressive strength was tested on water cured SCC standard cubic specimens of 100 mm of side at 1, 7 and 28 days (UNE-EN 12390-3:2003 [32]). Flexural and compressive strength were measured on standard paste specimens (without aggregates) of 40 × 40 × 160 mm (UNE-EN 196-1:2005 [33]).

At early age, several parameters were monitored during the first 24 h after casting in the mold: temperature, ultrasonic pulse velocity (UPV) and shrinkage [34]. Temperature and UPV were measured using a plastic mold of 150 × 100 × 70 mm [22]. The 54 kHz compressive wave UPV transducers were put in direct contact with the sample of fresh concrete at 140 mm of distance and a needle thermometer was introduced in the center of the same sample, as shown in Fig. 1.

Free shrinkage due to early age drying was monitored on samples cast in a steel tray of internal dimensions 500 × 100 × 50 mm and connected to a LVDT, as shown in Fig. 2. A 3 m/s air flow was applied on the samples during the first 6 h, in order to

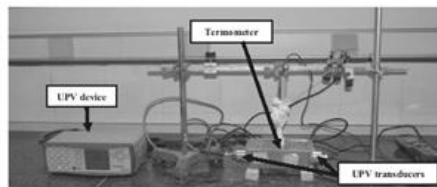


Fig. 1. Ultrasonic pulse velocity and temperature monitoring test setup during early ages.

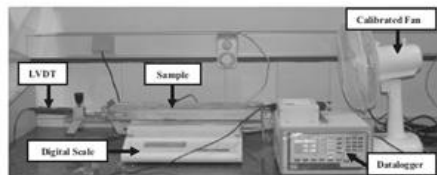


Fig. 2. Free shrinkage test monitoring during early ages (air flow speed 3 m/s).

increase drying without changing temperature and relative humidity, which would modify the cement hydration kinetics. Temperature and Relative humidity both in the laboratory and on the sample were recorded during the test. It must be highlighted that during the first 6 h, the phenomena that determine an increase in the amount of evaporated water and shrinkage of the samples takes place [30]. The monitoring process at early age and the procedure used to maximize EA drying shrinkage have been described previously [22].

Cracking risk was evaluated on slabs casted in a mold of 600 × 900 × 50 mm, with cold formed galvanized steel pieces fixed to the base of the mold which restricted the displacement in both directions of the plane, as shown in Fig. 3a. This test is a modified version of the Kraai slab test [35]. The environmental conditions, temperature and relative humidity, remained constant and an air flow of 3 m/s was applied on the samples for 6 h after casted in the mold. Fig. 3b shows the setup of the slab cracking test.

The cracked area with regard to the total area of the slab was calculated considering the length and width of the cracks measured after 7 days. The slab was divided into four parts to facilitate crack measurement and the cracks were ink marked. Fig. 3c presents the results of surface cracking measured on the slab with carbon nano-fibers (CAu + C).

Fresh state behavior was measured in all the SCC mixtures with J-ring test [36], to evaluate passing ability, flow spread and the flow time. It was observed that the distribution of the coarse aggregate was uniform and showed no segregation, which corresponds to the behavior of a SCC, as shown in Table 2.

4. Results and analysis

4.1. Mechanical characterization in the hardened state

Flexural and compressive strength were measured on paste prismatic specimens. Fig. 4 plots the flexural results at 1, 7, and 28 days and the continuous curves correspond to logarithmic tendency lines. All the mixtures showed similar results, except the composition with CNF, which increased flexural strength around 30%.

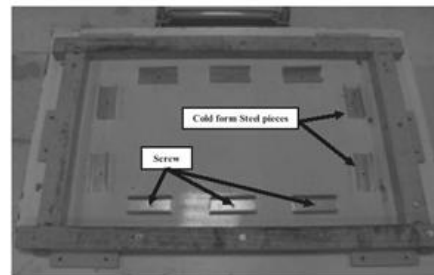


Fig. 3a. Frame for modified Kraai cracking slab test (double restrained slab early age cracking test).

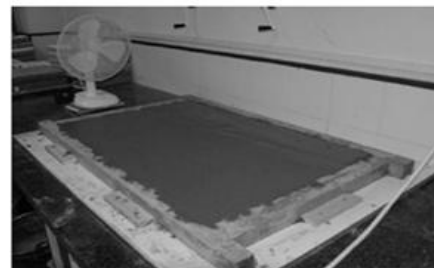


Fig. 3b. Modified Kraai slab under test at early age.



Fig. 3c. Cracked Kraai slab; composition CAu + C (surface cracking measure in hardened state).

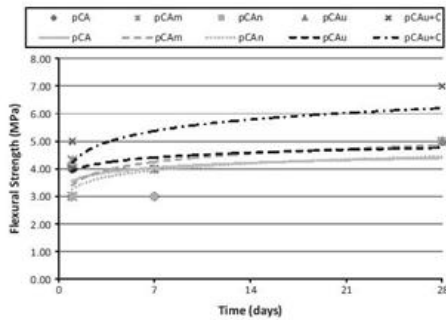


Fig. 4. Flexural strength of paste samples (without aggregates) of hardened samples at 1, 7, 14, 28 days.

Fig. 5 presents the results of compressive strength of paste specimens at 1, 14 and 28 days and the continuous curves correspond to logarithmic tendency lines. At 1 day, all the mixtures showed similar results, except the mixture with the superplasticizer and nanosilica in a single product (CAu), which was 40% larger.

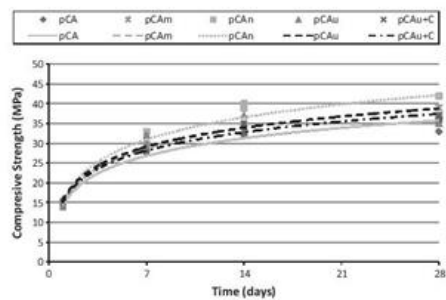


Fig. 5. Compressive strength of paste samples (mixtures without aggregates) of hardened samples at 1, 7, 14, 28 days.

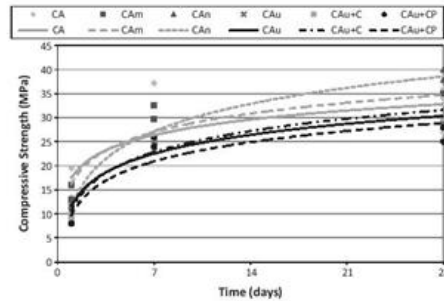


Fig. 6. Compressive strength of SCC compositions of hardened samples at 1, 7, 14, 28 days.

However, all the compositions reached similar compressive strength values at 14 and 28 days.

Fig. 6 shows the compressive strength results of SCC samples at 1, 7, and 28 days. Again, the continue lines correspond to logarithmic tendency lines. It can be observed that the samples with nano-additions had the lowest values at 1 day. At 28 days, the highest value was measured for the mixture with nanosilica, followed by the mixture with microsilica. The mixtures with the superplasticizer and nanosilica in a single product (u) did not show significant differences. On the other hand, the samples with CNF performed similar to other SCC mixtures.

4.2. Early age behavior

4.2.1. Shrinkage and cracking at early age

The results of EA shrinkage and cracking slab modified Kraai test are presented in Fig. 7. It was observed that there was not a direct relationship between the values of EA free shrinkage and cracking. It can be pointed out that samples of both tests were subjected to an air flow of 3 m/s, increasing evaporation and, therefore, enlarging both shrinkage and cracking. For example, shrinkage results of mixture CAm and CAu + CP were very similar: 1.62 mm/m and 1.70 mm/m. However, the values of cracked area are very different: 1270.74 mm²/m and 0.00 mm²/m, respectively. When the mixture CAN was compared to the previous two compositions, it was observed that the value of shrinkage was the lowest, 1.02 mm/m, but the value of the cracked area is the largest of all samples: 1923.15 mm²/m.

Contrary to expectations, the mixture with CNF (CAu + C) did not show any ability to control the early age cracking. Furthermore, both shrinkage and cracking increased regarding to the

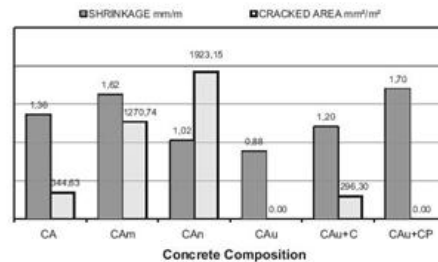


Fig. 7. Total Free shrinkage and cracked area of hardened samples at 24 h.

composition without CNF (CAu). On the other hand, the incorporation of a small amount of polypropylene fiber (0.1% volumetric fraction) in mixtures with CNF (CAu + CP), mitigated the appearance of visible cracks at early age, although free shrinkage was even larger.

4.2.2. UPV, temperature and shrinkage

To understand the appearance of cracks at early age, the evolution of the material was monitored during the first 24 h using different experimental techniques. The experimental results of temperature, ultrasonic pulse velocity (UPV) and free shrinkage are shown in Fig. 8.

A relationship between UPV and temperature increase was observed, after the minimum temperature was registered, commonly known as induction period [22]. However, the time when it happened and the values of each mixture were different.

UPV curve allowed the identification of three well-defined stages. In a first stage, UPV had unstable values between 1000 and 1400 m/s. Once the minimum temperature was reached, UPV quickly increased during the following 2 h. Finally, UPV increased more slowly reaching stable values around 24 h.

Shrinkage occurred between the first and second hours after mixing, also after reaching the minimum temperature and agreeing with the fast increase of UPV. The maximum shrinkage was reached before 3 h for all samples. The largest values corresponded to the mixtures with CNF/PPF and microsilia (CAu + CP and CAu, respectively).

The time when maximum value of shrinkage was reached (P_s) can be identified in Fig. 8. This change of trend on the shrinkage

development is related to a change in the material stiffness and can be associated to the setting process of SCC. The time when maximum shrinkage was reached (P_s) was compared to UPV values (Fig. 8). UPV values between 1500 and 2000 m/s were obtained for the SCC mixtures, based on the identification criteria for the initial and final setting time described in the literature [37]. These values corresponded to the second stage identified in the evolution of the UPV [22], when the change from fresh state into a rigid structure occurred. As a consequence, a relationship between cracking and shrinkage could be identified based on P_s and reference UPV values (1500–2000 m/s). Accordingly, three possibilities were defined in order to explain the results presented in Fig. 8:

- (a) When P_s occurred before UPV reference values were reached, the lowest values of cracked area were recorded, (as it happened in the mixtures CAu, CAu + C, CAu + CP) although having larger shrinkage than CAu and CAu + C.
- (b) When P_s occurred almost simultaneously to UPV reference values were reached, shrinkage and cracking values were larger, as it was the case of CAu and CAu.
- (c) When P_s occurred after UPV reference values were reached, like the CA mixture, once again larger shrinkage values were obtained, but surface cracking was lower.

It can be highlighted that the mixtures with the superplasticizer and nanosilica in a single product (u), had a longer induction period and the stiffening process was slower. Those effects can be directly related to the HRWRA [38]. Nevertheless, these mixtures recorded the lowest cracking values.

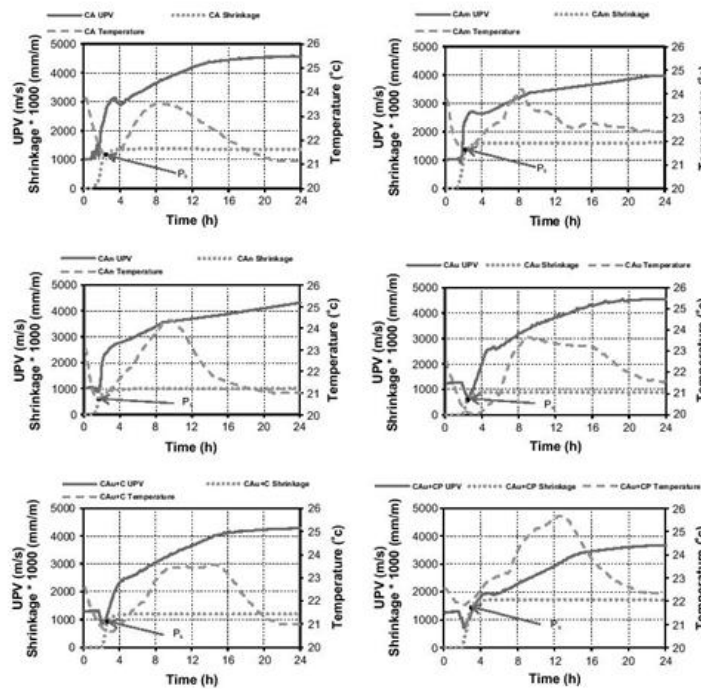


Fig. 8. Ultrasonic pulse velocity (UPV), temperature and shrinkage monitored for 24 h.

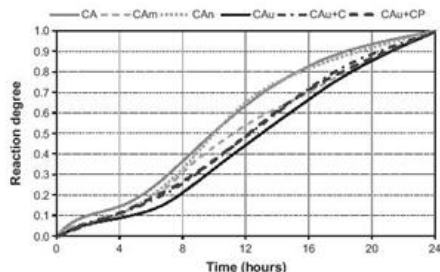


Fig. 9. Reaction degree ($R_{d,24}$) under study (up to 24 h).

4.2.3. Reaction degree

In order to compare the results obtained for the different compositions under study, a parameter named reaction degree (R_d) was calculated using the temperature evolution of the sample during the first 24 h according to (Eq. (1)) [22]:

$$R_{d,24}(t) = \int_0^t \Delta T / \int_0^{24h} \Delta T \quad (1)$$

R_d is proportional to the integration of the temperature difference between the sample and the environment, considering the fraction of heat released at any time regarding to the total heat released by the sample during the first 24 h. Fig. 9 shows the values of R_d for the mixtures considered in this study. All mixtures had a similar evolution following a S-shape pattern. Only small differences were observed in mixture CA, in which R_d value in the first hour was larger than in the other samples.

When shrinkage was related to R_d , it was observed that all the dimensional changes at EA occurred when R_d is lower than 0.2 (Fig. 10). The start and the end of shrinkage happened from 30 min to around 6 h after mixing which corresponded to R_d values above 0.04 and under 0.12, respectively. It must be highlighted that this time interval varies depending on the composition considered, because the same R_d corresponds to different times for each mixture.

The P_s point, when the samples reached the maximum EA shrinkage and a volumetric stability was achieved, was also identified in Fig. 10.

P_s point was then related to the maximum cracking area obtained in the modified Kraai slab test (Fig. 11). It can be observed that the mixtures with larger cracking area (mm^2) had R_d value at P_s point close to 0.05. In these cases, cracking values were 10

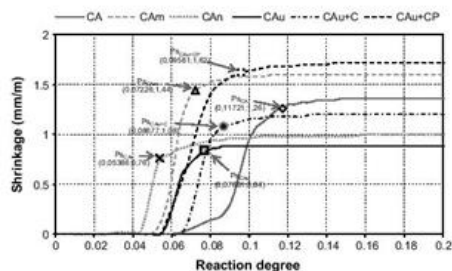


Fig. 10. Reaction degree and shrinkage, evolution from early age to hardened state with air flow (3 m/s).

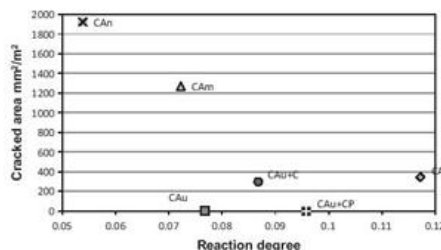


Fig. 11. Reaction degree at maximum shrinkage point (P_s) related to cracked area slab test results.

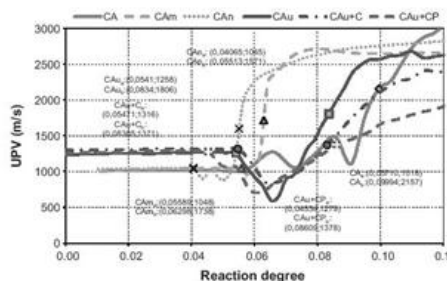


Fig. 12. Ultrasonic pulse velocity (UPV) evolution at early age R to hardened state related to reaction degree ($R_{d,24}$).

times larger than in other mixtures. Although CAN and CAm, showed the largest cracking results, the values of shrinkage greatly differ: CAN was the lowest and CAm was the largest.

Fig. 12 relates UPV values and R_d . According to the literature [39], two main points can be identified in the hydration process (UPV-reference values) using the ultrasonic technique. The first point is the start of the UPV variation and it corresponds to the change in the microstructure of the mixture. The second point is the knee-point (inflection point) of the UPV- R_d curve. It can be observed that: the mixtures with larger cracking (CAN and CAm) reached UPV values over 1500 m/s earlier than the rest and the difference between R_d values of both points is lower.

Fig. 13 plots the segment that joins these two UPV/ R_d points for each mixture. The mixtures with larger cracking (CAN and CAm) had segments with the largest slope. The mixtures with the

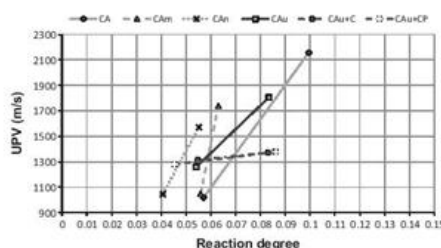


Fig. 13. Reaction degree and UPV; key points.

addition of carbon nano-fibers and polypropylene fibers (CAU + C and CA + CP) had the same slope that was the lowest of all. Finally, CA and CAU had an intermediate slope.

5. Discussion

The use of nano-components, as nano-additions and nano-fibers, affected the hydration processes during EA, while the rigid microstructure is formed. It was found that the hydration rate increased due to the incorporation of the additions and was also influenced by the particle size of the addition. According to the values of R_d and UPV in Figs. 12 and 13, the identification of these two parameters simultaneously, and its relation allows to locate key points in the process of stiffening of concrete and the formation of the microstructure. It can be seen that NS proved to be more effective than MS at early age, as far as NS further increased the hydration speed. This increase in the speed of the hydration process has been related in some studies to the larger pozzolanic activity of NS regarding to MS [40]. On the other hand, the results in the hardened state were very similar for both silica additions.

In the fresh state, the increase of fines in the mixture produced changes in the rheological properties [41], and led to an increase of EA shrinkage. This phenomenon has been identified to modify the hydration kinetics and the porous structure formation, as described in previous studies [42].

Regarding EA shrinkage and cracking, the test setup used in this study was designed to increase evaporation due to drying, while other environmental parameters, as temperature and relative humidity which could modify hydration kinetics, remained constant. Therefore, the recorded EA cracking was mainly related to drying shrinkage.

CNF improved flexural strength of pastes, although no differences were recorded in compression. However, it was found that the use of NCF led to larger EA cracking. The appearance of cracks in the mixtures with CNF (0.08% volumetric fraction) point out that CNF cannot be used for cracking control at early age, at least in the percentages used. On the other hand, almost the same amount of PPF (0.1% volumetric fraction) can mitigate EA cracking produced by CNF. This may also be related to a stiffness ratio between the fiber and the matrix of concrete at early age, as CNF is stiffer than PPF, and the effect of fiber length, as CNF are shorter than PPF [18,26].

As far as the drying conditions remained constant for all the compositions, EA shrinkage and cracking differences were linked to the changes in the microstructure due to the hydration process. During this period of time, evaporation and the solid semi-rigid structure formation simultaneously occurred. This situation led to EA shrinkage that would produce internal stress in samples with restrained displacement. If the mechanical capacity was not developed enough, the material would not be able to bear the stresses and would crack.

Accordingly, the most significant aspects of the process related to EA cracking can be identified: the hydration kinetics, the microstructure interconnection, both the solid phases and the pore net, and the evolution of the mechanical capacity. It can be pointed out that all of these aspects are related to the environmental conditions during early age and that the EA material evolution would influence long time performance.

According to the results of linear shrinkage, the mixtures studied cannot be considered as a material in a plastic state during the first 6 h. The maximum shrinkage was reached within 3 h for all mixtures, when the values of R_d had not reached the value of 0.15. Likewise, it was found that the changes monitored by UPV, which corresponded to the formation of the pseudo-rigid structure, began about 2 h after casting, and in some mixtures even before. If

the material had a plastic behavior during those early hours, shrinkage would not produce cracking. On the contrary, cracking results confirmed that SCC behaved as a pseudo-rigid material after shrinkage began.

On the other hand, the mixtures with the highest values of drying shrinkage at early age did not show the same trend in the cracking results. In the case of some mixtures with very large shrinkage, the cracked area was zero. In the opposite case, samples with low values of shrinkage achieved the highest cracking surface (Fig. 7). Although EA cracking is a consequence of EA shrinkage, there is not a linear relationship between them [22]. Therefore, cracking risk did not depend only on shrinkage but also on the stiffness when the shrinkage reaches the maximum [15].

Summarizing, EA cracking of SCC mixtures were governed by several variables and the process depended on the simultaneity of those variables during the stiffening process. The nature and particle size of the additions used, as well as the admixtures incorporated, can affect both the hydration and stiffening processes.

6. Conclusions

The influence of nano-additions, nanosilica (NS) and microsilica (MS), and carbon nano-fibers (CNF) on fluid cement pastes and SCC performance in the hardened state and at early ages (EA) was assessed. The simultaneous monitoring of several EA parameters (temperature, UPV, shrinkage) has proven to be a useful tool for the study of the evolution from a plastic state to a rigid state at early age. The identification of the main changes that occurred during the first 24 h gave an accurate approximation to the overall behavior of SCC, defining the main events in the process. It also helped to identify the effect of each component in fresh state of each mixture and comparing the final characteristics resulting in hardened state.

The main conclusions of this study were:

- The use of CNF to 0.08%VF in the pastes specimens increased 30% the flexural strength. However, EA surface cracking also increased.
- The use of CNF in SCC composition was not able to control cracking at early age. However, the incorporation of a similar volume fraction of PPF fully reduced the cracking risk.
- Larger shrinkage did not imply larger cracked area: although there is a relationship between the two events, there is no correlation between them.
- The reduction in the size particle of the silica addition accelerated material stiffening and increased cracking risk.
- Cracking follows the evolution of different internal parameters and external factors where concurrency phase is more predominant than the magnitudes of the values during the hardening process.
- A larger trend of cracking was identified when the maximum shrinkage value coincided with UPV values around 1500–2000 m/s, regardless the magnitude of shrinkage.

Acknowledgements

The authors acknowledge the collaboration of H. Arenas on the laboratory work, the technical support of R. Tascón, G. Sanchez, A. Delgado, P. Soto Lozada, David Gonzalez and I. Pajares, the components supplied by BASF Construction Chemicals España S.L., Omya Clariana S.L., Ulmen S.L., Grace S.A., Grupo Antolin and Cementos Portland Valderrivas, and the financial support of the grants: CCG-08-UAH/MAT 4038 (co-funded by University of Alcalá and Comunidad de Madrid), PI3-2008-0499 (funded by the Spanish

Ministry of Science and Innovation), the Researching Program Geomateriales (S2009/Mat-1629, funded by Comunidad de Madrid) and PPII11-0167-3491 (funded by J.C. Castilla-La Mancha).

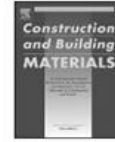
References

- [1] Specification and guidelines for self-compacting concrete. EFNARC (European Federation of National Trade Associations), Surrey, UK, February 2002.
- [2] Schwenker KL, Kirkpatrick RJ. Innovation in use and research on cementitious material. *Cem Concr Res* 2008;38(2):128–36.
- [3] Mostafa J, Mansouri E, Sharifpour M, Pouralikhani AR. Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles. *Mater Des* 2012;34:389–400.
- [4] Kawashima S, Hou P, Corr DJ, Shah SP. Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cem Concr Compos* 2013;35:8–15.
- [5] Sobolev K, Ferrada M. How nanotechnology can change the concrete world, part one. *Am Soc Bull* 2005;84(10):14–8.
- [6] Sanchez F, Sobolev K. Nanotechnology in concrete – a review. *Constr Build Mater* 2010;24(11):2060–71.
- [7] Singh LP, Karade SR, Bhattacharyya SK, Yousuf MM, Ahalawat S. Beneficial role of nanosilica in cement based materials – a review. *Constr Build Mater* 2013;47:1069–77.
- [8] Chung DDL. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing. *Carbon* 2012;50(9):3342–53.
- [9] Persson B. A comparison between mechanical properties of self-compacting concrete and the corresponding properties of normal concrete. *Cem Concr Res* 2001;31(2):193–8.
- [10] Damantoni N, Marinos I, Katsiotis MS, Sakellariou A, Papatheanasiou A, Kaloidas V, et al. Investigations about the influence of fine additives on the viscosity of cement paste for self-compacting concrete. *Constr Build Mater* 2010;24(8):1518–22.
- [11] Roziere E, Granger S, Turry Ph, Loukili A. Influence of paste volume on shrinkage cracking and fracture properties of self-compacting concrete. *Cement Concr Compos* 2007;29(8):626–36.
- [12] Bissonnette B, Pierre P, Pigeon M. Influence of key parameters on drying shrinkage of cementitious materials. *Cem Concr Res* 1999;29(10):1655–62.
- [13] Loser R, Leemann A. Shrinkage and restrained shrinkage cracking of self-compacting concrete compared to conventionally vibrated concrete. *Mater Struct* 2009;42(1):71–82.
- [14] Puentes J, Barluenga G, Palomar I. Early age behaviour of self-compacting concrete with polypropylene fibers and carbon nanofibers. *Fibre reinforced concrete: challenges and opportunities BEFIB 2012*. In: Barros J, editor. Proceedings RILEM PRO 88. Bagneux: Rilem Publications; 2012. p. 611–23.
- [15] Holt E, Leivo M. Cracking risks associated with early age shrinkage. *Cement Concr Compos* 2004;26(5):521–30.
- [16] Dale P, Bentz W, Weiss J. REACT: reducing early-age cracking today. *Concr Plant Int* 2008.
- [17] Turry P, Loukili A. Evaluation of plastic shrinkage cracking of self-consolidating concrete. *ACI Mater J* 2006;103(4):272–9.
- [18] Barluenga G, Hernandez-Olivares F. Cracking control of concretes modified with short AR-glass fibers at early age: experimental results on standard concrete and SCC. *Cem Concr Res* 2007;37(12):1624–38.
- [19] Uno PJ. Plastic shrinkage cracking and evaporation formulas. Title 95 M34. *ACI Mater J* 1998;95(4):365–75.
- [20] Holt E, Schodet O. Self-compacting concrete: early age shrinkage technical research centre of Finland. VTT Building and Transport, December 2002.
- [21] Slowik V, Schmidt M, Fritzsche R. Capillary pressure in fresh cement-based materials and identification of the air entry value. *Cem Concr Compos* 2008;30(7):557–65.
- [22] Barluenga G, Palomar I, Puentes J. Early age and hardened performance of fluid cement pastes combining mineral additions. *Mater Struct* 2013;46(6):921–41.
- [23] Banthia N, Gupta R. Influence of polypropylene fiber geometry on plastic shrinkage cracking in concrete. *Cem Concr Res* 2006;36(7):1263–7.
- [24] Brandt AM. Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering. *Compos Struct* 2008;86(1):3–9.
- [25] Cyr MF, Shah SP. Advances in concrete technology. In: Anson M, Ko JM, Lam ESS, editors. *Advances in building technology*. Oxford: Elsevier; 2002. p. 17–27.
- [26] Barluenga G. Fiber–matrix interaction at early ages of concrete with short fibers. *Cem Concr Res* 2010;40(5):626–36.
- [27] Metaxa ZS, Konsta-Gdoutos MS, Shah SP. Mechanical properties and nanostructure of cement-based materials reinforced with carbon nanofibers and polyvinyl alcohol (PVA) microfibers. *Am Concr Inst* 2010;270:115–24. ACI Special Publication.
- [28] UNE-EN 197-1: 2000. Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
- [29] Sobolev K, Flores L, Hermsillo R, Torres-Martinez L. Nanomaterials and nanotechnology for high performance cement composites. In: Proceedings of ACI session on nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives, Denver, 254, November 2006. p. 93–120.
- [30] Kronlof A, Leivo M, Sipari P. Experimental study on the basic phenomena of shrinkage and cracking of fresh mortar. *Cem Concr Res* 1995;25(8):1747–54.
- [31] Weiss J. Experimental determination of the time-zero (maturity-zero). Early age. Cracking in cementitious systems. In: Bentur A, editor. Report of RILEM committee TC 181-EAS. Bagneux: RILEM Publications; 2002. p. 195–206.
- [32] UNE-EN 12390-3. Testing hardened concrete. Part 3: Compressive strength of test specimens. Spanish Organization for Standardization (AENOR); 2003.
- [33] UNE-EN 196-1. Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength. Spanish Organization for Standardization (AENOR); 2005.
- [34] Sant G, Dehadrail M, Bentz D, Lura P, Ferrans CF, Bullard JW, et al. Detecting the fluid–solid transition in cement paste. *Concr Int* 2009;31(6):54–9.
- [35] Krail P. Proposed test to determine the cracking potential due to drying shrinkage of concrete. *Concr Constr* 1985;30:775–8.
- [36] UNE-EN 12350-12: 2010. Testing fresh concrete – part 12. Self-compacting concrete. J ring test.
- [37] Robeyst N, Grosse CU, De Belie N. Measuring the change in ultrasonic p-wave energy transmitted in fresh mortar with additives to monitor the setting. *Cem Concr Res* 2009;39(10):868–75.
- [38] Sobolev K, Ferrada Gutierrez M. How nanotechnology can change the concrete world part 2. *Am Ceram Soc Bull* 2005;84(11):16–20.
- [39] Robeyst N, Gruyaert E, Grosse C, De Belie N. Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity. *Cem Concr Res* 2008;38(10):1169–76.
- [40] Qing Y, Zenan Z, Deyu K, Rongshen C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Constr Build Mater* 2007;21(3):539–45.
- [41] Felekoğlu B, Tosun K, Baradan B, Altun A, Uyulgan B. The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars. *Cem Concr Res* 2006;36(9):1719–26.
- [42] Darquennes A, Khokhar MIA, Roziere E, Loukili A, Gondin F, Staquet S. Early age deformations of concrete with high content of mineral additions. *Constr Build Mater* 2011;25(4):1836–47.

Artículo VI: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2015), Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age on hardened porosity and permeability.

Construction and Building Materials. 2015, vol 81, p. 154-161. ISSN:0950-0618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.053

9 - Artículo VI



Effect of silica-based nano and micro additions on SCC at early age and on hardened porosity and permeability



Javier Puentes*, Gonzalo Barluenga, Irene Palomar

Department of Architecture, School of Architecture, University of Akaki, Spain

HIGHLIGHTS

- The effect of silica-based additions (SBA) on early age and hardened SCC was assessed.
- Several parameters were monitored simultaneously during 24 h.
- SBA modified water displacements, chemical reaction and structure development.
- SBA effect depended on particle size: nanosilica was more effective than microsilica.
- Nanosilica showed larger evaporation, lower porosity and less vapor permeability.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 November 2014
Received in revised form 30 January 2015
Accepted 18 February 2015

Keywords:
Self Compacting Concrete
Nano-silica
Micro-silica
Early ages
Capillary pressure
Porosity
Vapor permeability

ABSTRACT

A comparative study assessed the effect of silica-based micro and nano additions on Self Compacting Concretes at early age (EA) and on hardened porosity and permeability. Several parameters were monitored during 24 h: water evaporation, capillary pressure, free drying shrinkage, temperature and ultrasonic pulse velocity (UPV). All the silica-based additions modified the material at EA regarding water displacements, the chemical reaction and the development of the hardened structure. Some effects of the silica-based additions depended on the particle size. Nanosilica accelerated SCC early stiffening and had larger EA water evaporation, which led to larger porosity at 7 days. However, led to a lower hardened porosity and water vapor permeability was measured at 28 days due to the pozzolanic effect along with the particle size effect.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Silica-based additions (SBA) can be used to improve the hardened properties of both ordinary Portland concrete (OPC) and Self Compacting Concrete (SCC) due to their pozzolanic capacity [1–3]. SBA for concrete can be classified according to their particle size in silica fume or microsilica (MS) and nanosilica (NS). Although the effect of MS in the hardened state is well known [1], nano-silica has been described to further improve concrete properties [4–7]. The reason can be found on the effectiveness increase of nanoscale particles during hardened material formation [2,8–12], which can reduce the ecological footprint of the concrete, improving sustainability [13].

* Corresponding author. Tel: +34 918839239; fax: +34 918839246.
E-mail addresses: xmojica@hotmail.com (J. Puentes), gonzalo.barluenga@uah.es (G. Barluenga), irene.palomar@uah.es (I. Palomar).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.053>
0950-0618/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

However, there are few studies on the influence of micro and nano SBA on the hydration process and the formation of the pseudo-rigid structure of SCC at early ages (EA) (<24 h) [14–18]. Some studies suggest an acceleration of the formation of the rigid structure, which can be affected by the particle size [16–18]. Larger pozzolanic activity of nano-silica regarding micro-silica plus an improvement of the durability through a pore network refining have also been described [14,19].

To identify the changes related to the use of silica-based additions on a cement based material (CBM) at EA [20], several experimental parameters can be simultaneously monitored [16,17,21]. The aim is to analyse the role of water inside the material during the cement hydration process and the pseudo-solid structure formation and mechanical capacity development. Accordingly, three groups of parameters can be established: water related parameters, chemical reaction parameters and mechanical parameters.

Water capillary pressure can be used to monitor water in CBM at EA [22–25]. The setting and early hardening process can be identified measuring the change of capillary pressure due to the loss of water, the redistribution of water in the material and the air inlet in the system [23], along with the “Self Supporting Body” theory (SSB) [22]. Accordingly, it is also possible to identify the effects of capillary pressure drop, related to volumetric changes, which may cause EA shrinkage and cracking of concrete members subjected to drying [24,25]. Although, no data has been published regarding this experimental technique on SCC, which could put some light on the particle size effect of the additions.

The chemical reaction can be monitored by calorimetric measurements, as far as the cement hydration is an exothermic reaction. The direct measurement of the temperature can be used to analyse the reaction evolution at EA [16,17].

On the other hand, the stiffening process due to concrete setting and early hardening can be evaluated using ultrasonic pulses to identify the changes in the microstructure due to the hydration process [16,17,21,26–28]. The combined effect of water pressure and material stiffening can be evaluated by the free shrinkage on samples subjected to EA evaporation [16].

Along with the consolidation of a pseudo-solid skeleton, a pore network is also formed during EA that will affect the hardened material performance. The pore structure will be constituted by the remaining space unfilled by neither the solid particles nor the hydration products. The amount of water available in the material during setting will limit the space available both for the crystallization of hydration products and the pore-network. The type of addition can modify the hardened pore structure, both pore size and pore interconnectivity, and consequently some physical properties related to porosity [29,30]. The effect of the amount of addition on the hardened pore network has been also studied [19,30].

The aim of this study is to evaluate the effects of the incorporation of nano-silica and micro-silica on SCC at EA, analyzing how they affect the formation process of the rigid concrete, as well as the resulting hardened porous network. The methodology integrates the monitoring of several EA parameters and the study of hardened SCC pore structure and vapor permeability.

2. Experimental program: materials and methods

Four SCC mixtures were tested and three types of SBA, one microsilica and two nanosilica, were considered. Capillary pressure, evaporation and free shrinkage under drying conditions, temperature and ultrasonic pulse velocity (UPV) were monitored on SCC samples during 24 h. The hardened performance of the compositions was evaluated measuring mercury intrusion and vapor permeability on paste

samples (compositions without aggregates) and open porosity and mechanical characterization on SCC samples. The use of paste samples is justified on the small size of the testing samples regarding the large aggregate size that would have distorted the experimental results.

2.1. Materials

Table 1 presents the fluid cement pastes and the SCC compositions. A reference mixture with limestone filler (CA) was defined and three types of silica based additions partially substituted the filler. The water/fines ratio (w/f) remained constant at 0.36 for all the compositions.

A cement type 1–42, 5 R (according to UNE-EN 197-1 [31]), supplied by Cementos Portland Valdeirivas SA, and a limestone filler, PI Betocarb®-DA, 85 ± 5% under 63 µm, supplied by Omya Clariana SL, was used [16].

Two polycarboxylate based high water reducing admixtures (HRWRA) were used: Glenium® ACE 425 produced by BASF, and NS Ulmix® (additive combining HRWRA and nanosilica dispersion).

Three types of silica based additions (SBA) were considered:

- Densified micro-silica (MS) MEYCO MS 610, supplied by BASF, with a real density of 2.3 g/cm³, and a bulk density of 0.2 g/cm³ with a SiO₂ content >90%.
- Aqueous suspension of nano-precipitated silica (NS) 685 MS MEYCO® supplied by BASF, with a density of 1.134 + 0.003 g/cm³ at 20 °C. The solid content of the suspension (100 °C) is 22 + 1.5% [16,30].
- A nano-silica combined with a polymeric additive NS (NSp) Ulmix® provided by SL Industries Ulmen Europe, with a density at 20 °C of 1.06 + 0.02 g/ml and a solid content of 29.7 + 1.5% [8,15,17].

Silica sand (0–4 mm) and coarse aggregate (4–20 mm) in the mix, with bulk density of 1.249 kg/m³ and 1500 kg/m³ respectively, were used. The fineness module of sand was 5.17. Particle size distributions of both aggregates are plotted in Fig. 1 (according to UNE EN 933-1:1998/A1:2006 [32]).

The mixing procedure was as follow: the dry components were mixed and part of the water was incorporated afterwards. Then, the admixtures and the rest of the water were added. The average mixing time not exceed 6 min. [17]. Micro silica was added with the dry components and nano silica were included with the water.

2.2. Experimental methodology

2.2.1. Fresh characterization and EA monitoring

J-ring test [33] was measured for all fresh concrete mixtures to evaluate flow spread (d_f) and blocking coefficient (C_{be}). The results corresponded to SCC values (Table 1). The coarse aggregate distribution was uniform and no segregation was observed.

At early age (EA), several parameters were simultaneously monitored every 10 min during 24 h. UPV was measured with a Pundit Plus test instrument on samples casted in a plastic mould 150 × 100 × 70 mm [16]. The 54 kHz transducers were placed inside the mould in direct contact with the sample through two holes, as indicated in Fig. 2. Temperature was also monitored in the same sample with a TESTO AG-904 with a PT-100 needle thermometer (range –200 to 800 °C; ±0.2 °C, resolution 0.05 °C) placed inside the sample.

Capillary pressure was monitored with Sensortech pressure sensors (0/–15 kPa range) wired to a datalogger. The sensors were connected to a tube of 2.8 mm diameter, filled with water, and embedded in the concrete sample. In each

Table 1
Compositions of the SCC mixtures (in kg/m³) and the fluid pastes (in gr), water to cement and to fines ratios and Slump-flow J-ring test results.

	SCC (kg/m ³)				Pastes (gr)			
	HCA	HCAm	HCA _n	HCA _u	pCA	pCAm	pCA _n	pCA _u
Cement CEM I 42.5 R	350	350	350	350	850	850	850	850
Limestone Filler (Betocarb PI-DA)	350	315	332	350	850	850	850	850
Water ^a	204	204	142	206	594	594	443	601
HRWRA (Glenium ACE425)	5.25	5.25	5.25	–	5.25	5.25	5.25	–
Micro-silica (Meyco MS 610)	–	35	–	–	–	85	–	–
Nano-silica (Meyco MS 685)	–	–	79.5	–	–	–	193	–
HRWRA + Nano-silica (Ulmix NS SCC)	–	–	–	3.5	–	–	–	8.5
Coarse aggregate (4–20 mm)	790	790	790	790	–	–	–	–
Sand (0–4 mm)	693	691	691	691	–	–	–	–
W/c ^b	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
W/fines (cement + additions) ^c	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
d_f (mm)	815	750	795	825	–	–	–	–
C_{be} (%)	28%	36%	79%	62%	–	–	–	–
Air content ^d	0.7%	0.6%	0.9%	2.0%	–	–	–	–

^a Liquid water added.

^b The amount of water included in the sand and/or minor components (HRWRA & NS) was also taken into account.

^c UNE 83362:2007 – SCC characterization of flowability through rebars. Slump-flow test with J-ring. d_f : flow spread diameter; C_{be} : blocking coefficient.

^d UNE EN 12350-7:2009 – testing fresh concrete. Part 7: air content. Pressure methods.

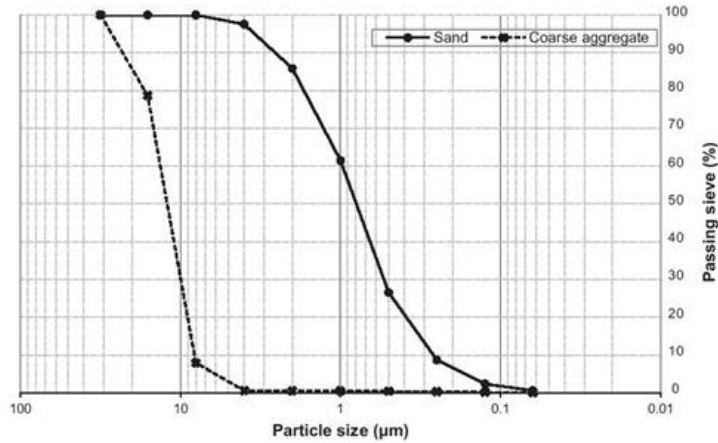


Fig. 1. Particle size distribution of silica sand and coarse aggregate.

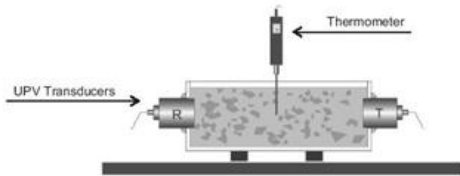


Fig. 2. Set-up for UPV and temperature monitoring of SCC samples. (Distance between UPV transducers = 140 mm.)

test, four sensors were placed in the sample: two at 15 mm and other two at 35 mm depth from the surface of the sample (Fig. 3). An initial pore water pressure value (PWP) corresponded to the solid particles weight minus the hydrostatic pressure, according to [22].

When a zero value was reached, “point of self support” (PSS), a basic rigid skeleton had been formed due to the interconnection among solid particles. In a third stage, a drop into negative pressure values corresponded to water suction (water tension inside pores) and can be related to concrete setting [22]. No significant difference related to the location depth was observed when the experimental results were compared in the graph of Fig. 3.

Shrinkage and weight loss were measured simultaneously on 500 × 100 × 50 mm sample casted in a metallic tray placed under a fan that produced an airflow of 3 m/s during the first 6 h (Fig. 4). An LVDT measured the free displacement of the sample and the scale recorded the water loss by superficial desiccation. The monitoring process has been previously described [16].

2.2.2. Characterization of hardened SCC and pastes

Hardened apparent density (D_{ap}) and open porosity (P_{op}) (accessible to water) were calculated according to Eqs. (1) and (2) respectively, using an hydrostatic balance and measuring dry weight (W_d), saturated weight (W_{sat}) and submerged weight (W_{sub}) at 7 days.

$$D_{ap} = W_d / W_{sat} - W_{sub} \tag{1}$$

$$P_{op} = (W_{sat} - W_d) / (W_{sat} - W_{sub}) \tag{2}$$

Mercury porosimetry was performed on paste specimens older than 28 days extracted from paste free shrinkage tests according to ASTM D4404-84 (2004) with a IV team Autopore 9500. The testing method for stone was adapted for concrete, correcting the sample preparation [29]. Although there are some issues concerning reliability of mercury intrusion porosimetry procedure for cement based materials, this test allowed a comparative analysis of the results [29]. Water vapor permeability was tested on paste specimens, according to UNE EN 15803 [34].

The mechanical hardened characterization was carried out on standard paste and concrete samples. The specimens were demolded at 24 h and water cured at 20 ± 2 °C. The testing procedure of the compositions included: UPV test and Ultrasonic modulus measured at 7 days, compressive strength on 100 mm cubic specimens at 1, 7 and 28 days and flexural strength tests on 100 × 100 × 400 mm specimens at 120 days. The Ultrasonic modulus (E_s) was calculated according to Eq. (3) [35], where ρ is the apparent density and v is the UPV.

$$E_s = \rho v^2 / 1000 \tag{3}$$

3. Results and analysis

The aim of the experimental program was to identify the effect of SBA and the role of water at early age (EA), when the change from plastic to pseudo-rigid state takes place, during the microstructure evolution and their effect on hardened porosity and permeability. The measured parameters are grouped according to this approach. Capillary pressure and evaporation were monitored to identify the role of water in the mixtures. Temperature and UPV and shrinkage were monitored to follow the reaction evolution and the setting process, respectively. The results at EA are mainly focused on the first 6 h, when the main changes did occur. Finally, porosity and permeability, density and open to water porosity and mechanical properties were measured on hardened samples.

3.1. EA Water related parameters: capillary pressure and evaporation rate

Fig. 5 plots the average capillary pressure recorded by the four sensors placed on each sample and the point of zero pressure, “point of self support” (PSS) [22]. The results show the effect of SBA regarding to the reference mixture (HCA). HCA presented the drop in the capillary pressure and reached PSS during the third hour of monitoring, maintained the minimum value for an hour and gradually reduced pressure. In contrast, all the mixtures that contain SBA, both MS, NS and NSp, showed the pressure drop at 1 h, reaching a minimum before the second hour. The duration of the minimum value in time is the only difference that can be related to size particle effect, as HCA returned to positive values in about 15 min while HCA_n and HCA_u maintained the maximum

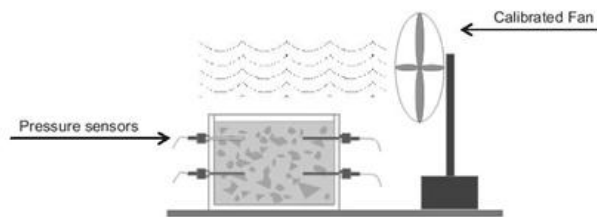
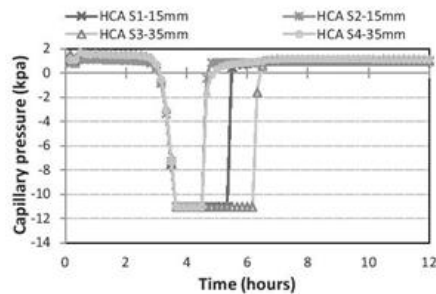


Fig. 3. Set-up for capillary pressure monitoring. (Air flow speed = 3 m/s; pressure sensors depth location = 15 and 35 mm.) The graph shows the experimental capillary pressure results of the four sensors on a HCA composition sample.

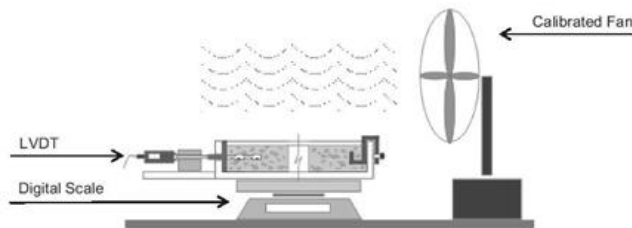


Fig. 4. Set-up to monitor shrinkage and loss of weight. (Air flow speed = 3 m/s; sample dimensions = 500 × 100 × 50 mm.)

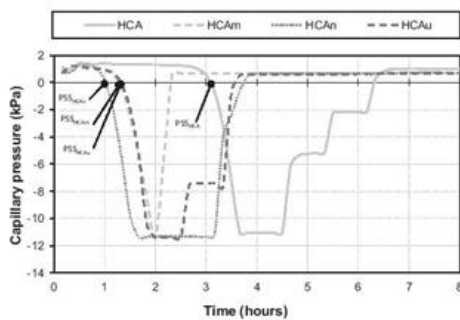


Fig. 5. Capillary pressure of SCC samples at early age with pressure sensors placed at 15 and 35 mm of depth. The point of self-supporting (PSS) corresponds to the change from positive to negative values [22].

value between 1.5 and 2 h, returning to positive values at approximately 3 h.

Fig. 6 plots the evaporation of the free shrinkage samples subjected to an airflow of 3 m/s. It was observed that the reference mixture (HCA) and the mixture with MS (HCAm) showed a similar pattern. Evaporation did not begin immediately after placed in the mould, but an 1 h delay was recorded. Between the first and second hour, an increase in the rate of evaporation was observed. Finally, the process decelerates between the second and third hour, and from the third to the sixth hour it increased at a constant rate.

On the contrary, the evaporation began immediately after casting for mixtures with both types of nano-silica and the evaporation rate was almost constant during 6 h. Accordingly, the evaporation rate and the evaporation at 6 h were affected by the particle size of the SBA regardless the type of addition, as it can be observed in Table 2.

3.2. EA reaction degree and microstructure evolution

The internal temperature of the mixtures during the first day is plotted in Fig. 7. In all cases the temperature of the samples was

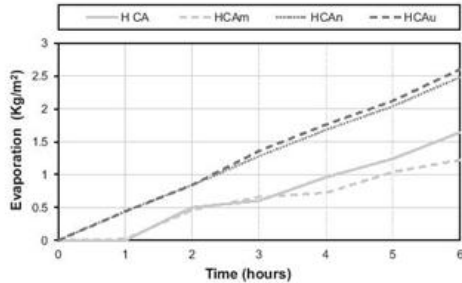


Fig. 6. Evaporation of SCC samples during the first 6 h after mixing.

Table 2

Evaporation at 6 h and evaporation rate.

	Evap. at 6 h (% of weight)	Evaporation rate (kg/m ² /h)
HCA	1.77%	0.27
HCAm	1.42%	0.20
HCAAn	2.97%	0.41
HCAu	2.97%	0.43

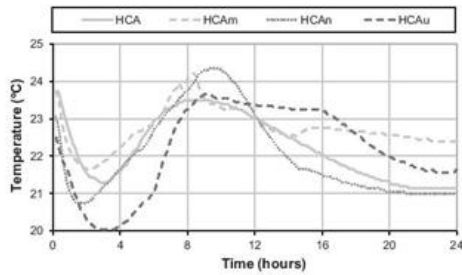


Fig. 7. Temperature monitored during 24 h on SCC samples.

higher than the environment, due to the exothermic nature of cement hydration. However, the time when the increase of temperature occurred was different depending on the composition. This means that the chemical reaction of each composition had its own speed because they are affected by the different SBA considered. The compositions with NS and MS present the temperature ramp almost at the same time as the reference mixture, while the mixture with NSp delayed the temperature increase around two hours. This difference could be related to the secondary effect of the admixtures, as NSp was combined with a different HRWRA [16,18].

Considering this, a reaction degree (R_d) was calculated as the fraction of heat released by the sample regarding the total heat released during 24 h, which is proportional to the difference of temperature between the sample and the environment [16,17]. This parameter allowed a better comparison among the compositions at early age, because it takes into account the reaction evolution regarding the complete reaction at 24 h instead of just the time when changes happened. R_d presented an S-Shaped curve in all the cases, as shown in Fig. 8.

During 0–4 h, the reference mixture (HCA) reached higher values of R_d than the compositions with SBA. The mixtures with SBA

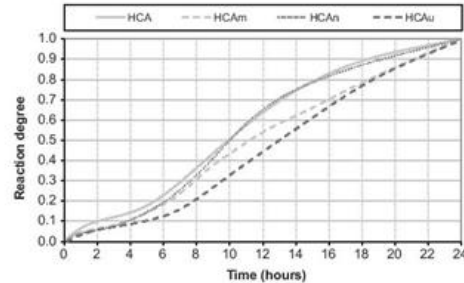


Fig. 8. Reaction degree during 24 h (R_d) of SCC samples.

showed a similar R_d values up to the third hour. Afterwards, the compositions with MS and NS increased R_d faster than HCA and HCAu. R_d at 6 h is very close to 0.2 for the compositions HCA, HCAm, HCAAn, while HCAu is slightly higher than 0.1.

R_d can therefore be used to integrate the EA monitored parameters of the compositions under study and a direct comparison can be accomplished. Fig. 9 plots Capillary Pressure, Evaporation (Mass Loss), UPV and shrinkage for R_d between 0 and 0.2.

Monitoring UPV allows to identify the transition from plastic into pseudo-rigid material and to follow the evolution of the rigid structure, as the wave velocity is faster as the material gain stiffness [16,17,28]. Three stages in the UPV profile have been described: (1) steady UPV values between 1000 and 1400 m/s for R_d under 0.05 were recorded (UPV in water is 1435 m/s) followed by unstable values and jumps; (2) a fast increase was logged, which has been related to concrete setting [28]; (3) UPV values slowly stabilized at 24 h. The SBA accelerated the stiffening process, as the fast increase occurred for values of R_d around 0.05, while the reference mixture, without SBA, showed the ramp around 0.10.

Free drying shrinkage was simultaneously monitored on samples submitted to an airflow of 3 m/s. All the samples shrank at very early ages, for R_d values under 0.1. The maximum shrinkage was recorded for the composition with MS, followed by the reference mixture. The compositions with NS and NSp showed the lower values. Free drying shrinkage at early age is the consequence of the combined effects of stiffening process and water evaporation related to environmental conditions [16]. Accordingly, shrinkage did not initiate at the same R_d in all cases and occurred simultaneously with the UPV increase, as shown in Fig. 9.

3.3. Hardened porosity, permeability and mechanical characterization

Mercury intrusion porosimetry (MIP) test results and vapor permeability values on pastes are shown in Table 3. The addition of MS did not affect the porosimetry index (%), while NS reduction reached about 40% and NSp less than 20%. Regarding the average pore diameter, MS did not change the pore size, NS reduced it and NSp slightly increased it. Regarding vapor permeability, the nano-addition (NS) reduced permeability rate at 28 days regarding reference mixture, MS and NSp.

Table 4 summarises the results on SCC samples of apparent density, open porosity, UPV and Ultrasonic modulus (E_s) at 7 days, compressive strength at 1, 7 and 28 days and flexural strength at 120 days. Apparent density is very similar in all the compositions while a different effect was observed regarding open porosity at 7 days depending on the SBA: MS slightly reduced porosity while NS and NSp increased it. These results did not agree with those

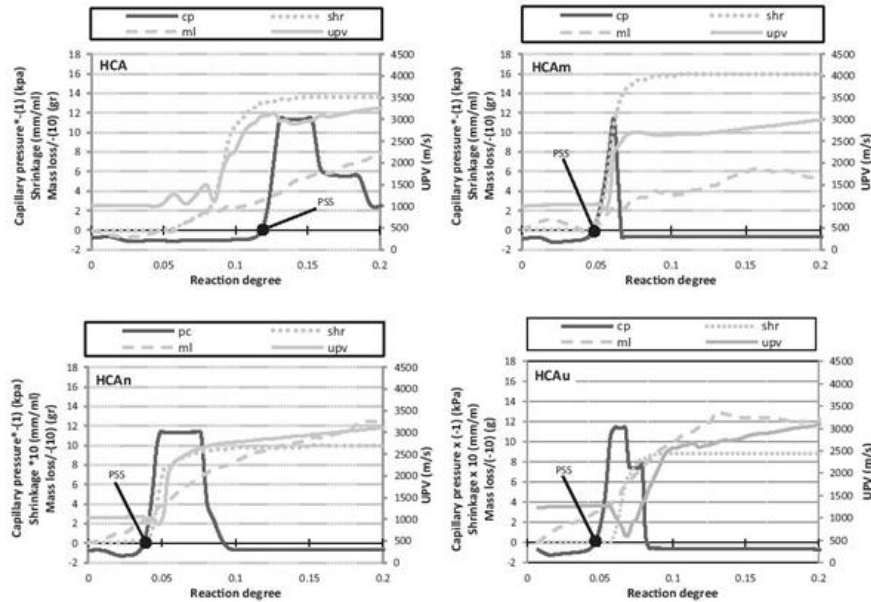


Fig. 9. Capillary pressure (cp), shrinkage (shr), UPV and evaporation rate (ml) of SCC samples against reaction degree (R_c).

Table 3

Results of porosimetry by intrusion of mercury and vapor permeability tests of paste samples after 28 days.

	Porosimetry index (%)	Average pore diameter 4V/A (μm)	Permeability (kg/m seg Pa)
pCA	8.92	0.5839	9.87E-12
pCAm	8.83	0.5894	9.44E-12
pCAm	5.02	0.4166	7.13E-12
pCAu	7.42	0.7882	9.43E-12

Table 4

Physical and mechanical properties of hardened SCC.

	HCA	HCAm	HCAm	HCAu
Apparent density (g/cm^3)	2.31	2.33	2.31	2.30
Open porosity (%)	2.35	2.15	2.44	2.89
UPV (m/s) 7d	4392.67	4739.00	4386.00	4854.00
E_c (GPa) 7d	44.57	52.33	44.44	54.19
Compressive strength (MPa)				
1d	16.25	14.50	11.85	11.00
7d	25.50	31.15	25.50	24.00
28d	31.75	34.95	39.05	30
Flexural strength (MPa) 120d	5.03	5.61	5.60	5.49

obtained by MIP because open porosity was measured at 7 days, before the main pozzolanic reactions took place on SBA [2,4], while MIP was measured after 28 days. It can be also pointed out that all the porosity results corresponded to very low porous both pastes and concretes.

UPV was very similar for the reference composition and the one with NS, while MS and NSp produced an increase at 7 days. Compressive strength (R_c) development during 28 days largely

depended on the SBA. The reference composition showed the largest R_c at 1 day while NS had the largest value at 28 days followed by MS. In the meanwhile, NS increased R_c by 4 times from 1 to 24 days, NSp multiplied R_c by three and Reference and MS by two. Again, a particle size dependency of pozzolanicity could be established. Although the compositions with MS and NS present the highest flexural strength values, followed by mix with addition of NSp, all these increases were about 10% regarding the reference mixture.

4. Discussion

The use of SBA affected the early age parameters and the hardened properties evaluated. Their influence were considered according to the role and effect of water at EA, the cement hydration and the change of the material from a plastic state into a pseudo-solid state and the effect of SBA on hardened pore structure and properties.

4.1. Influence of SBA on water displacements at EA

The role of water in the SCC compositions and the influence of SBA at EA can be evaluated by a combination of capillary pressure and evaporation monitoring results: capillary pressure is related to the change of the material from plastic to pseudo-solid and the availability of water for both evaporation, due to the effect of environmental conditions, and cement hydration, as a consequence of the competition for water in the system. These two aspects of water at EA were also conditioned by the SBA used, both by the particle size and by the degree of activity in the hydration process.

Evaporation occurred due to the water transfer from the material to the environment through the upper side of the sample,

which was in contact with a continuous airflow during 6 h. The beginning of evaporation depended on the time needed by the water to find its way to the exposed surface (Fig. 6) and the evaporation rate was limited by the bleeding rate (Table 2). Accordingly, it can be stated that MS did not change neither the water mobility nor the bleeding rate during the first three hours, while both NS and NSp additions increased both. Therefore, there was a particle size effect of SBA on evaporation and water displacements in the material at EA.

On the other hand, capillary pressure and especially the time when PSS was reached were used to follow water during the hydration process and the subsequent evolution of the material from plastic to pseudo-rigid state (Fig. 5). The change of capillary pressure from positive to negative values indicated that the cement hydration is accelerating and, therefore, demanded more water, jointly with the change from plastic to pseudo-solid (PSS). Regarding both processes, SBA brought the PSS ahead, although no particle size effect was identified.

On the other hand, although the pressure sensors were located at two different depths (Fig. 3), the capillary pressure results were very similar and no effect either of the external surface dissection or a differential air entry could be recorded. However, evaporation was recorded before and after PSS was reached and the evaporation rate remained more or less the same after initial bleeding and during the first 6 h (Fig. 6). Consequently, it can be said that the change on capillary pressure did not occur only due to water evaporation but also due to the water consumption for hydration inside the material.

After PSS, the material changed into a pseudo-solid media where the solid particles were interconnected, leaving the entrained air and the remaining un-evaporated and un-combined water which created an incipient pore network. The network would consist of large water accumulations and small connecting channels, the last associated to the bleeding process. As evaporation (Fig. 6) and hydration continued, the water consumed from both large pores (those reserves lasted at least 6 h) and the thin channels, where capillary pressure developed due to the formation of menisci. Accordingly, internal stresses are generated by the lack of water in the system.

Furthermore, as far as evaporation occurred in all cases before and after PSS, two values of evaporated water can be measured before (plastic state) and after (pseudo-solid). The evaporation in the plastic state was between 0.25 and 0.5 kg/m² for all the mixtures and it produced a volume reduction of the sample because the material still behaved plastically. In the pseudo-solid state, the reference mixture (HCA) and MS evaporated 1 kg/m² while NS and NSp evaporated 2 kg/m². As far as all the samples were tested in the same mould and the material was already pseudo-rigid, the difference on evaporation would mean an increase of hardened porosity. This aspect will be further discussed in Section 4.3.

4.2. Role of the SBA on the reaction and the microstructure formation

The change from a plastic into a pseudo-rigid state is a consequence of a chemical-physical process. Temperature, UPV and EA shrinkage were used to monitor this process and the SBA affected those parameters and the relationships among them (Fig. 9). The hydration process begun when the minimum temperature values were reached (temperature, Fig. 7) and the subsequent formation of crystallised hydrates interconnected the solid particles creating both a solid skeleton with mechanical capacity (UPV) and a pore network which contained the remaining water (shrinkage).

SBA affected the reaction as the temperature curve is different regarding the reference mixture, as the amplitude of the curve and the maximum temperature was larger. The pozzolanic effect jointly with the nucleating effect of the SBA particles, which

facilitated hydrated products crystallization, can explain those changes.

After the minimum temperature was reached, a fast increase of both UPV and shrinkage was observed. UPV has been related to the interconnection among the solid particles [17,28] while the shrinkage initiation depends on the pore network consolidation [30] and ended when a stress equilibrium was reached. Regarding UPV, SBA accelerated the fast increase considering R_d . NS and NSp showed a faster increase than MS, although the maximum values were reached by the reference mixture.

On the other hand, larger shrinkage values were recorded for MS and reference mixture than NS and NSp, although those were the compositions with larger evaporation. This fact pointed out that, although EA drying shrinkage depends on evaporation, it also depends on the speed of stiffening that was faster for SBA with smaller particle size.

When shrinkage and capillary pressure were compared (Fig. 9), a different behavior was observed depending on the effect of SBA: The point of self-supporting (PSS) preceded shrinkage when SBA were used while PSS occurred further after for the reference mixture, without SBA. This disagreement indicated that those parameters measured different things: capillary pressure evaluated the effect of water demand in the pore network (PSS occurred when the weight of the solid particles was removed from the liquid) while shrinkage implied strain due to the effect of a stress on a rigid media. On the other hand, the smaller particle size of the SBA, the earlier the shrinkage onset regarding UPV increase.

4.3. Influence of SBA on the hardened microstructure and pore network

Both the solid structure and the pore network were modified by the SBA regarding the reference SCC mixture. Compressive strength was lower at 1 day for SBA compositions, although the increase during 28 days was larger, due to their pozzolanic effect [14,19]. The smaller the SBA particle size the larger the increase.

The pozzolanic effect could also be identified on the pore network. The larger evaporation rate of the smaller particle SBA (Fig. 6) produced larger open porosity at 7 days (Table 4) that was later compensated by the larger pozzolanic effect at 28 days (Table 3). The values of vapor permeability agreed with the values of porosity. Therefore it can be stated that SBA reduced both porosity and vapor permeability only when their particle size was smaller than the filler used, as was the case of nanosilica additions.

5. Conclusions

An experimental study assessed the effect of silica based additions (SBA), micro-silica and two types of nano-silica, on SCC performance during early age (EA) and in the hardened porosity and vapor permeability. At EA, temperature, UPV, shrinkage, evaporation rate, and capillary pressure were monitored during 24 h. Although none of the techniques used gave a global view of the effect by themselves, their combination allowed a better understanding the process. According to the changes measured on the parameters, some effects of the SBA were identified and are summarized below:

- All the SBA used in this study modified the water displacements during EA, accelerated the cement hydration process and changed the hardened microstructure.
- SBA with smaller particle size facilitated water movements in the material and produced larger evaporation rates that modified the pore structure and increased early open porosity. However, they reduced EA drying shrinkage because they accelerated the EA stiffening process.

- The use of SBA brought forward the creation of an initial solid interconnected structure (PSS or point of zero capillary pressure) although no particle size effect was recorded.
- The pozzolanic effect jointly with the nucleating effect of the SBA particles affected the reaction evolution, increasing the temperature amplitude of the material at EA.
- The development of negative capillary pressure at EA depended on the development of internal stresses by water consumption due to both evaporation and hydration, while EA drying shrinkage also depended on the solid structure consolidation.
- In the hardened state, SBA improved the mechanical performance of the material and the pore network formation and vapor permeability. Although the strength was lower and the open porosity was larger at 7 days, the pozzolanic effect of SBA improved the material performance at 28 days.

Acknowledgements

The authors thank the technical support given by R. Tascón, G. Sanchez, A. Delgado, P. Soto Lozada, David Gonzalez and I. Pajares and the components supplied by BASF Construction Chemicals Spain S.L, Omya Clariana S.L, Ulmen S.L, Grace S.A, Grupo Antolin and Portland Cement Vaderrivas. This work was partially funded by the grants CCG-08-UAH/MAT 40, co-funded by the University of Alcalá and Community of Madrid; PI3-2008-0499, funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation; PII-2014-022-P funded by J C Castilla-La Mancha and SCC_Pump (BIA2013-48480-C2-2-R and BIA2013-48480-C2-1-R) funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness.

References

- [1] Siddique R. Utilization of silica fume in concrete: review of hardened properties. *Resour Conserv Recycl* 2011;55(11):923–32.
- [2] Quercia G, Spiesz P, Hüskén G, Brouwers HJH. SCC modification by use of amorphous nano-silica. *Cement Concr Compos* 2014;45:69–81.
- [3] Jalal M, Mansouri E, Sharifpour M, Pouladkhan AR. Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles. *Mater Des* 2012;34:389–400.
- [4] Qing Y, Zenan Z, Deyu K, Rongshen C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Constr Build Mater* 2007;21(3):539–45.
- [5] Senff L, Labrincha JA, Ferreira VM, Hotza D, Repette WL. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Constr Build Mater* 2009;23(7):2487–91.
- [6] Senff L, Hotza D, Repette WL, Ferreira VM, Labrincha JA. Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design. *Constr Build Mater* 2010;24:1432–7.
- [7] Said AM, Zeidan MS, Bassouni MT, Tian Y. Properties of concrete incorporating nano-silica. *Constr Build Mater* 2012;36:838–44.
- [8] Sobolev K, Flores I, Hermosillo R, Torres-Martinez L. Nanomaterials and nanotechnology for high performance cement composites. In: *Proceedings of ACI Session on Nanotechnology of concrete: Recent developments and future perspectives*. Denver; 2006. p. 93–120.
- [9] Veras-Agullo J, Chozas-Ligero V, Portillo-Rico D, Garcia-Casas M, Gutierrez-Martinez A, Mieres-Royo J, et al. Mortar and concrete reinforced with nanomaterials. *Nanotechnol Constr* 2009;3:383–8.
- [10] Sanchez F, Sobolev K. Nanotechnology in concrete – a review. *Constr Build Mater* 2010;24(11):2060–71.
- [11] Pacheco-Torgal F, Miraldo S, Ding Y, Labrincha JA. Targeting HPC with the help of nanoparticles: an overview. *Constr Build Mater* 2013;38:365–70.
- [12] Hanus MJ, Harris AT. Nanotechnology innovations for the construction industry. *Prog Mater Sci* 2013;58(7):1056–102.
- [13] Raki L, Beaudoin J, Alizadeh R, Makar J, Sato T. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials* 2010;3:918–42.
- [14] Singh LP, Karade SR, Bhattacharyya SK, Yousuf MM, Ahlawat S. Beneficial role of nano-silica in cement based materials – a review. *Constr Build Mater* 2013;4:1069–77.
- [15] Puentes J, Barluenga G, Palomar I. Early age behaviour of self-compacting concrete with polypropylene fibers and carbon nanofibers. In: Barros J, editor. *Fibre reinforced concrete: challenges and opportunities BEFB 2012*. Proceedings RILEM PRO 88. Bagnex: Rilem Publications; 2012. p. 611–23.
- [16] Barluenga G, Palomar I, Puentes J. Early age and hardened performance of fluid cement pastes combining mineral additions. *Mater Struct* 2013;46(6):921–41.
- [17] Puentes J, Barluenga G, Palomar I. Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concretes. *Constr Build Mater* 2014;73:89–96.
- [18] Yu R, Spiesz P, Brouwers HJH. Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of ultra-high performance concrete (UHPC) with a low binder amount. *Constr Build Mater* 2014;65:140–50.
- [19] Oltulu M, Sahin R. Pore structure analysis of hardened cement mortars containing silica fume and different nano-powders. *Constr Build Mater* 2014;53:658–64.
- [20] Bentz DP. A review of early-age properties of cement-based materials. *Cem Concr Res* 2008;38:196–204.
- [21] Desmet B, Atitug KC, Abril Sanchez MA, Vantomme J, Feys D, Robeyt N, et al. Monitoring the early-age hydration of self-compacting concrete using ultrasonic p-wave transmission and isothermal calorimetry. *Mater Struct* 2011;44:1537–58.
- [22] Hammer TA. The use of pore water pressure to follow the evolution from fresh to hardened concrete. In: J. Marchand, B. Bissonnette, R. Gagné, M. Jolin and F. Paradis, editors. *2nd International RILEM Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering RILEM Publications SARL* 2006.
- [23] Slowik V, Schmidt M, Fritsch R. Capillary pressure in fresh cement-based materials, and identification of the air entry value. *Cement Concr Compos* 2008;30(7):557–65.
- [24] Slowik V, Hübner T, Schmidt M, Villmann B. Simulation of capillary shrinkage cracking in cement-like materials. *Cement Concr Compos* 2009;31(7):461–9.
- [25] Slowik V, Ju JW. Discrete modelling of plastic cement paste subjected to drying. *Cement Concr Compos* 2011;33(9):925–35.
- [26] Shah S, Sun Z, Venkateela G. Early age monitoring of cementitious material properties. In: W. Sun, K. van Breugel, C. Miao, G. Ye and H. Chen, Ed. *Int. Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites (PRO-61)*. RILEM Publications; 2008. p. 1321–32.
- [27] Robeyt N, Gruyaert E, Grosse C, De Bel N. Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity. *Cem Concr Res* 2008;38(10):1169–76.
- [28] Robeyt N, Grosse CU, De Bel N. Measuring the change in ultrasonic p-wave energy transmitted in fresh mortar with additives to monitor the setting. *Cem Concr Res* 2009;39(10):868–75.
- [29] Bermejo EB, Moragues A, Gálvez JC, Fernández Cánovas M. Permeability and pore size distribution in medium strength self-compacting concrete. *Mater Constr* 2010;60(299):37–51.
- [30] Barluenga G, Palomar I, Puentes J. Early Age Monitoring and Hardened Properties of SCC with Limestone Filler and Active Mineral Additions. In: *Proc. 5th North American Conference on the Design and Use of SCC*. Chicago-USA; 2013. p. 1–12 (CD-ROM).
- [31] UNE-EN 933-1:1998/A1:2006. Tests for geometrical properties of aggregates – Part 1: determination of particle size distribution – Sieving method.
- [32] UNE-EN 197-1:2000. Cement – Part 1: composition, specifications and conformity criteria for common cements.
- [33] UNE-EN 12350-12: 2010. Testing fresh concrete – Part 12. Self-compacting concrete. J ring test.
- [34] UNE EN 15803: 2010. Conservation of cultural property – test methods – determination of water vapour permeability (dp).
- [35] Wang JC. Young's modulus of porous materials. *J Mater Sci* 1984;19(3):801–8.

Artículo VII: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2015), Self compacting concrete behavior with nanoadditions and nanofibers at early ages.

Ponencia aceptada en el 5th International Symposium on nanotechnology in Construction (NICOM-5). 24 – 26 de Mayo, 2015, DOI: 10.1007/978-3-319-17088-6_65, Chicago, USA.

9 – Artículo VII

SELF COMPACTING CONCRETE BEHAVIOUR WITH NANOADDITIONS AND NANOFIBERS AT EARLY AGES

Javier Puentes *, **Gonzalo Barluenga** + and **Irene Palomar** ^

Department of Architecture, University of Alcalá,
Calle Santa Úrsula, Alcalá de Henares, 28001-Madrid, Spain.
Tlf: +34918839239; Fax: +34918839276.

* xmojica@hotmail.com; + gonzalo.barluenga@uah.es; ^ maippe@hotmail.com

Abstract

The use of carbon nanofibers can improve Self compacting concrete (SCC) performance in the hardened state. However, the effect of nanocomponents at early ages is not studied enough for this type of concrete.

An experimental procedure has been determined through monitoring the development of several early age parameters, assessing the effect of the SCC composition in the evolution of the material from a plastic state to a pseudo rigid structure. Therefore, without sacrificing performance improvement, we can define the side effects and in turn, control.

This study aims to describe the varying behavior at early ages and hardened state and control procedure due to the addition of carbon nanofibers in concrete mixes and SCC pastes. It is intended to identify changes in behavior as a result of the scale of materials added and controlled laboratory conditions. The setting process during the first 24 hours was evaluated by different experimental techniques to assess the changes in the material while acquiring a rigid structure. The techniques used combined: ultrasonic pulse velocity, temperature range, reaction degree, capillary pressure, free shrinkage, cracking, and mass loss. In addition, the porous microstructure in the hardened state was assessed measuring vapor permeability, mercury intrusion porosimetry, and surface profilometry, complemented by a mechanical characterization

The results pointed out an improvement of the mechanical properties of the material in the hardened state, but with a potential risk of cracking during the early ages, which can be controlled by the addition of low amounts of microfibers. Thereby, a hybrid system of carbon nanofibers and polypropylene microfibers was designed.

Keywords: Self compacting concrete, Carbon-nanofibers, Polypropylene fibers, early age, shrinkage.

1. Introduction

Improving the performance of concrete with nano additions has been tested in Ordinary Portland Concrete (OPC)(Sobolev & Ferrada, 2005). However there are no clear effects at early ages, in the SCC (whose fundamental difference behavior is in fresh state compared to a OPC). They are currently carrying out several studies of behavior and results of SCC with addition of nanosilica and carbon nanofibers for its effects on fresh and hardened with this size of additions(Jalal, et al., 2012)(Kawashima, et al., 2013).

Additions and nano-scale fibers improve the characteristics of concrete during formation of the rigid structure. The characteristics of self compacting in SCC are obtained by incorporating a larger amount of fines dosing and superplasticizer use.(Scrivener & Kirkpatrick, 2008) However in the SCC the greatest amount of fines incorporated in the dosage, increases the Early Age (EA) shrinkage (Bissonnette, et al., 1999)(Roziere, et al., 2007). The cracking risk increases, with the increase of the volume of paste (Roziere, et al., 2007)(Loser & Leemann, 2009). This effect is verified, as it has been shown that the SCC has a greater tendency to cracked surface than an OPC (Puentes, et al., 2012).

As indicated the behavior of SCC in the hardened state is similar to OPC (Persson, 2001). But in EA it is different, from the beginning until it acquires the rigid structure. Therefore, techniques have been used to study the evolution of the characteristics during the setting process, identifying the key points process and the relationship of the hydration parameters. To this it has programmed a test series during the first 24 hours. The tests are related to the activity of water in the hydration and its intervention in the processes of formation of the solid structure. These stresses are absorbed by the mechanical capacity of the sample at each point in the process. If the strain exceeds the instantaneous deformation capacity, can result in the appearance of cracks. Cracking at early age is related to the evolution of the reaction, the formation of the microstructure and environmental conditions (LabC). To achieve the aim, the tests were carried out in controlled laboratory environmental conditions that increase the potential for cracking, facilitating the identification of the parameters involved in cracking.

Incorporating NFC aims to improve the performance of the SCC. The nano-fibers are good candidates to control cracking at EA, as a result has shown, the addition of fibers may increase by 40% in flexural strength SCC pastes. Finally it has been shown that the NFC does not control cracking, even more, they have increased(Puentes, et al., 2012). To control cracking small amounts of polypropylene fibers has been incorporated (Metaxa, et al., 2010)(Barluenga, 2010). The test results in fresh state are compared with the results of characterization in hardened state, to determine the effect of nano additions in evolution process of microstructure during setting.

2. Experimental program

The changes in behavior with the addition of CNF and nano-silica for the first 24 hours after mixing have been monitored. The tests used in monitoring were performed simultaneously, the evolution of the ultrasonic velocity of propagation of ultrasonic pulses (UPV), drying shrinkage, evolution of the temperature (T°), changes in capillary pressure (PC), weight loss (ML) and cracking at early ages were measured. The tests were carried out with promoting cracking of the samples by applying a continuous stream of wind (3m/s), while maintaining the LabC (25-26°C and 50-55% RH)(Barluenga, et al., 2013).Hardened state has characterized the microstructure of concrete: porosimetry, water vapor permeability, surface roughness, bulk density, UPV and all tests related to the characterization of the microstructure.

2.1. Materials and methods

Four SCC compositions were tested summarized in Table 1, First of all, a conventional SCC mix reference, with high range water reducing admixture (HRWRA). This reference composition was modified including a different HRWRA (with nanosilica dispersion in a single product). The HRWRA were added to this composition in a ratio 1% of the volume fraction, named (CAu). In the next composition, carbon nanofibers (CNF) prepared in an aqueous suspension were added. The CNF nominal dimension was a diameter of 20-80 nm and a length of less than 30 microns, in a 0.09% of the volume fraction and named (CAu+C). Finally, synthetic polypropylene microfibers (PPF) of 19 mm in length, were included in a ratio 0.1% of the volume fraction, to control the event of cracks with the use of CNF. The last composition was named (CAu+CP). In Table 1 the average slump spread diameter (djf) and blocking coefficient (CbE) of SCC mixtures was summarized. No segregation or bleeding was observed on the samples.

Table 1. Compositions of the SCC mixtures under study (components in Kg/m³).

	CA	CAu	CAu + C	CAu + CP
Cement CEM I 42,5 R	350	350	350	350
Limestone Filler (Betocarb P1-DA)	350	350	350	350
Water (*)	204	206	206.5	215
HRWRA (Glenium ACE425)	5.25	-	-	-
HRWRA + Nano-silica (Ulmix NS SCC)	-	3.5	3.5	3.5
CNF (Carbon-Nano-Fibers)	-	-	58.3	58.3
PPF (Polypropylene fibers)	-	-	-	0.9
Coarse aggregate (4-20 mm)	790	790	790	790
Sand (0-4 mm)	693	691	691	683
W/c (**)	0.71	0.71	0.71	0.71
W/fines (cement + additions) (**)	0.36	0.36	0.36	0.36
djf(***) mm	815	825	765	725
CbE(***) %	28%	62%	94%	85%

(*) Liquid water added.

(**) The amount of water included in the sand and minor components (HRWRA & CNF) were also taken into account.

(***)UNE 83362 :2007- SCC Characterization of flowability through rebars. Slump-flow test with J-ring

3. Experimental results

3.1. Early age measured

At early ages, temperature, ultrasonic pulse velocity (UPV), water evaporation (mass loss) and shrinkage were tested. For the Temperature and Ultrasonic pulse velocity was used a plastic mold (150 x 100 x 70). In the longitudinal axis was placed the ultrasonic transducers in direct contact with the fresh concrete. A thermometer and an ultrasonic equipment (54 kHz transducers placed at 140 mm), was used during the first 24 hours after the placement of the material. Inside of the same sample, four transducers of pressure with a measure range between (0; -15kPa) were connected to a tube full of water (28 mm diameter), A data logger connected to the sensor, record the measures in different depths (15 and 35 mm). Free shrinkage and mass loss were monitored on the same sample. The sample was placed in a 500 x 100 x 50 mm metal tray connected to a LVDT displacement electronic measurement. To maximize water evaporation and shrinkage of the sample an air flow of 3 m/s during the first 6 hours was applied.

This early age multi-test monitoring procedure has been previously described (Barluenga, et al., 2013), as the methodology used to generate a volumetric potential variation. Considering the same air flow, the cracking risk was assessed with samples placed in a 600 x 900 x 50 mm mold with restraining anchorage in both directions of the plane with multiple galvanized steel U shaped pieces arranged in the mold base, (Kraai slab modified test)[13]. The slabs were demolded after 24 hours and then the fraction of cracks in the total slab area was measured, taking into account the length and width of the cracks.

3.2. Hardened state measured

In hardened state, bulk density (D_{ap}) and open porosity (accessible water) were evaluated and calculated at the age of 7 days. It has been studied the porous structure in paste samples drawn from tests under free shrinkage airflow. The mercury porosimetry studies were performed according to ASTM D4404-84 (2004), IV team Autopore 9500 on samples of paste older than 28 days. This assay allowed us to determine the rate of porosimetry and the pore size distribution on the aim is to relate the data to the processes of hydration and particle size used. Likewise, it has been studied the water vapor permeability in hardened paste, according to UNE EN 15803. This measure determines the porous structure formed during the hydration process of the material, as a result of the addition used under conditions of controlled curing. Characterization tests include a compressive strength in 100 mm of cubic specimens of different ages. Also flexural tests on specimens of 100 x 100 x 400. It has also been a conducted test of ultrasound module measured at 28 days, relating it to stiffness.

4. Analysis and discussion

The setting key points are not simultaneous in time, that's why (it is difficult to interpret) the results of the tests, however it depends on the reaction degree (Rd) of the sample (Barluenga, et al., 2013). The temperature evolution determines the Rd of the samples related to the other parameters measured. Figure 1 show: the stiffness, temperature and volumetric changes. These three parameters enable to identify the formation of the solid microstructure. At the same time, water evolution during hydration was observed, (measured in the capillary pressure and weight loss), in Figure 2. The intervention of water in the reaction and with the environmental conditions during the setting, is related to formation of solid skeleton [14].

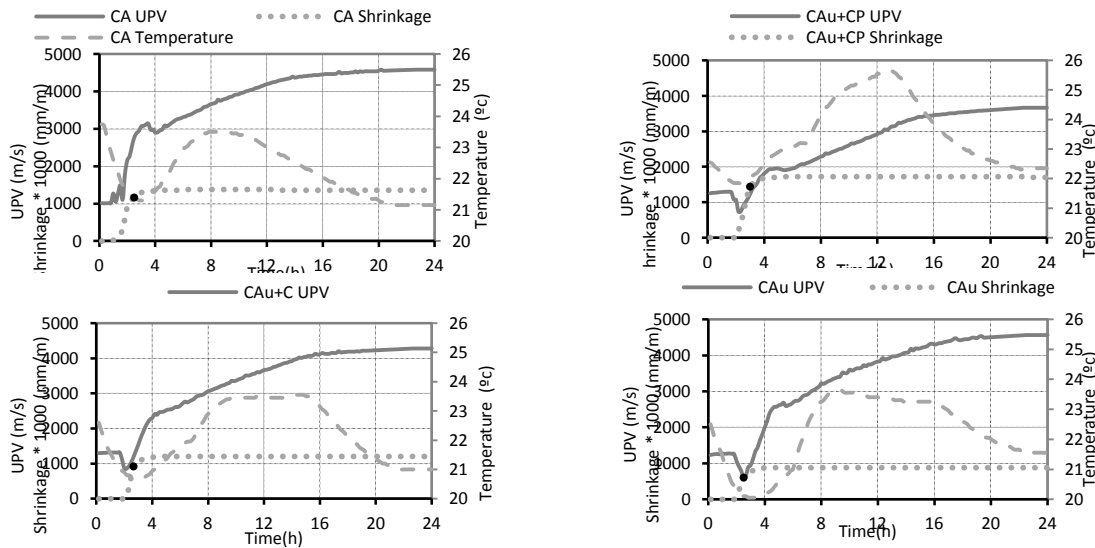


Fig. 1. Evolution of UPV, T° and shrinkage during the first 12 hours.

The final values of shrinkage and surface cracking at 7 days in hardened state, allow us to identify how they affect the incorporation of additions at this age. The greatest value of cracking is obtained in the Dosage Reference (HCA). Contrary to expectations the incorporation of NFC (HCA+C) does not improve the value of shrinkage and even increases the value of cracking surface, which had already been decreased when the HRWRA and NS was incorporated in one product (CAu). Moreover, when the amount of PPF is added, the value of the shrinkage is the highest, but the cracking surface is zero.

The test results of mercury porosimetry and permeability of pastes are shown in Table 2. With the incorporation of nano-sized additions the porosimetry index (ASTM D4404-84 (2004) decreased in samples compared to pCA. However, the size of the average pore diameter is very different in the two dosages (pCAu and pCAu+C) as well as permeability (measured in mdarcys), this depends on additive used. Incorporating the NFC improves the results of the water vapor permeability relative to the reference values (HCA) (UNE EN 15803).

The results of density and apparent porosity of the concrete samples at 7 days is shown in Table 3 The bulk density is the same in all dosages except those that incorporates PPF, where it is reduced (HCAu+CP), and the open porosity is increased by 50%. The results of the Young modulus, incorporating HRWRA and NS (HCAu) in a single product increases the value comparative to the reference (HCA). With the addition of NFC (HCAu+C) the measures become equal. The result of the lower modulus is obtained with the addition of PPF (HCAu+CP). UPV values with CNF and PPF dosing (HCAu+CP) are similar to the reference (HCA). Also a record of highest velocity shown in (HCAu) indicating a more solid structure.

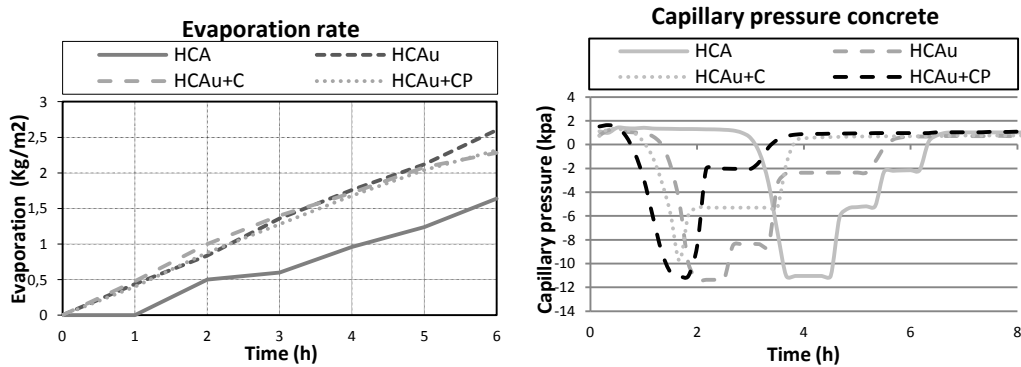


Fig. 2. Evaporation rate and capillary pressure evolution.

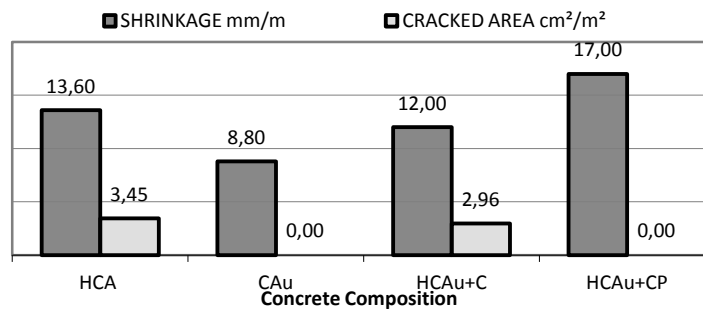


Fig. 3. Total free shrinkage and cracked area of hardened samples at 24 hours

Table 2. Water vapor permeability (WVP) and Mercury intrusion porosimetry (MIP) in pastes.

	pCA	pCAu	pCAu+C
Pore index (%) (MIP)	8.92	7.42	7.73
Pore diameter Diámetro 4V/A (µm) (MIP)	0.5839	0.7882	0.5986
Permeability (mdarcy) (MIP)	0.0483	0.1068	0.0364
Permeability coefficient g/m ² .24h.mmHg (WVP)	0.61	0.58	0.47
Permeability g/m ² .h cm(WVP)	4.47	3.76	3.98

Table 3 Physical properties of SCC hardened samples (7 days) and Compressive and Flexural Strength, Ultrasonic Pulse velocity and Young Modulus (28 days)

	HCA	HCAu	HCAu+C	HCAu+CP
Apparent density (g/cm ³)	2.31	2.30	2.26	2.21
Open porosity (%)	2.35	2.89	2.18	3.28
Compressive Strength (MPa) 7d	25.50	24.00	24.00	25.00
Flexural Strength (MPa) 120d	5.03	5.49	5.11	-
UPV (m/s)	4392.67	4854.00	4454.00	4338.50
E _s (GPa)	44.57	54.19	44.83	41.60

5. Conclusions

In general, shrinkage and cracking are related indirectly. However, relationship, there must be other conditions related to the formation of the microstructure, hydration rate and environmental conditions for this to take place.

To understand the behavior at early ages a simultaneous monitoring technique has been validated in this study. There are several parameters that indicate the evolution of the material, from the mix until it reaches the stiffness, and allows identifying the key points in the process.

The addition of silica as Nanosilica accelerates the cement hydration process, thus, the start of the exothermic process with the temperature measurements and its correlation with the change in measurements of UPV, can be identified.

It has been determined that the size of the addition, varies the evaporation rate and modifies the generation of porous structure.

The water movements within the system, once the hydration process initiates and along with the plastic shrinkage, as a result of superficial desiccation with the test conditions, helped to determine the potential side effects that compromise durability in hardened state.

6. Acknowledgements

The authors want to acknowledge R. Tascón, G. Sanchez, A. Delgado, P. Soto Lozada, David Gonzalez and I. Pajares for their technical support. Some of the components were supplied by BASF Construction Chemicals España S.L., Omya Clariana SL., Ulmen S.L., Grace S.A., Grupo Antolin and Cementos Portland Valderrivas.

They also acknowledge the financial support of the grants CCG-08-UAH/MAT 4038, co-funded by University of Alcalá and Comunidad de Madrid, PI3-2008-0499, funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation, and the Researching Program Geomateriales (S2009/Mat-1629), funded by Comunidad de Madrid. And the financial support PPII11-0167-3491 funded by J C Castilla-La Mancha

Bibliography

- K Sobolev, M Ferrada (2005) "How nanotechnology can change the concrete world. Part One, American Society Bulletin,84(10):14-18
- M Jalal, E Mansouri, M Sharifipour A R Pouladkhan(2012) Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO₂ micro and nanoparticles Materials and Design, 34:389-400
- S Kawashima, P Hou, D J Corr, S P Shah (2013) Modification of cement-based materials with nanoparticles, Cement & Concrete Composites, 36:8-15
- K L Scrivener J R Kirkpatrick (2008), Innovation in use and research on cementitious material," Cement and Concrete Research,38(2):128-136
- B Bissonnette P Pierre and M Pigeon (1999) Influence of key parameters on drying shrinkage of cementitious materials. Cement and Concrete Research,29:1655–1662
- E Roziere, S Granger, P Turcry A Loukili (2007) Influence of paste volume on shrinkage cracking and fracture properties of self-compacting concrete. Cement & Concrete Composites, 29:626–636

- R Loser and A Leemann (2009) Shrinkage and restrained shrinkage cracking of self-compacting concrete compared to conventionally vibrated concrete. *Materials and Structures* 42:71-82
- J Puentes, G Barluenga and I Palomar (2012) Early age behaviour of self-compacting concrete with polypropylene fibers and carbon nanofibers..In *Fibre reinforced concrete: Challenges and opportunities BEFIB 2012 Proceedings RILEM PRO 88*, J. Barros (ed), Bagnex, Rilem Publications, 611-623
- B. Persson (2001) A comparison between mechanical properties of self-compacting concrete and the corresponding properties of normal concrete. *Cement and Concrete Research* 31:193-198
- Z Metaxa, M S Kosta-Gdoutos, S P Shah (2010) Mechanical properties and nanostructure of cement-based materials reinforced with carbon nanofibers and polyvinyl alcohol (PVA) microfibers. *American Concrete Institute ACI Special Publication* 270:115-124
- G Barluenga (2010) Fiber–matrix interaction at early ages of concrete with short fibers. *Cement and Concrete Research* 40:802–809
- G Barluenga, I Palomar and J Puentes (2013), Early age and hardened performance of cement pastes combining mineral additions. *Materials and Structures* 46(6):921-941
- P Kraii (1985), Proposed test to determine the cracking potential due to drying shrinkage of concrete. *Concrete Construction* 30:775-778
- TA Hammer (2006), The use of pore water pressure to follow the evolution from fresh to hardened concrete through Science and Engineering. In *2nd International RILEM Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering*

Artículo VIII: Puentes,J; Barluenga,G; Palomar,I; (2015), Determinación de la demanda tensional y riesgo de fisuración a edades tempranas de HAC con MA.

Artículo finalizado para próxima publicación.

9 – Artículo VIII

Determinación de la demanda tensional y riesgo de fisuración a edades tempranas de HAC con MA

Introducción.

Tal como se ha indicado el uso de Ultrasonic Pulse velocity (UPV) con ondas de compresión (p-wave) en la determinación de la evolución de la micro estructura a ET es una técnica utilizada comúnmente en la caracterización de las propiedades mecánicas, tal como lo hemos indicado permite identificar las diferentes etapas a medida que evoluciona su estructura rígida. Las ondas ultrasónicas se han usado en identificar el inicio y final del fraguado, la resistencia del hormigón y estado. La técnica no destructiva ofrece varias ventajas: entre otras la posibilidad de utilizarla desde el momento del vertido a diferencia de otros métodos. La misma técnica se utiliza para en EE

Como herramienta ha permitido relacionar estas etapas con otros parámetros que ayudan a identificar esta evolución, relacionada directamente con el efecto de diferentes tipos de adiciones (tamaño y tipo), sin embargo las p-wave al igual que otras técnicas usadas no funcionan por sí solas para determinar las variaciones relacionados con la evolución de la capacidad de soportar las tensiones a las cuales se ve sometido el hormigón durante el proceso de endurecimiento. Por esta razón se ha incorporado el uso de ondas de corte (s-waves) que permitan determinar la evolución de los coeficientes elásticos del material en estado fresco y relacionarlos con los otros parámetros físicos estudiados, como aporte en el estudio de la evolución. De esta manera se puede identificar la evolución de la relación tensión-deformación dinámicas durante el proceso de rigidización, resultado de la hidratación del cemento y afectada por la variación de las adiciones y materiales incluidos en el estudio. Esto puede tener consecuencias en la aparición de fisuras y en la durabilidad del material.

Ondas de corte.

Diferentes estudios han demostrado que el uso de ondas de corte pueden proporcionar información adicional y complementaria con otras técnicas de monitorización (Van Den Abeele, et al., 2009) a la progresiva evolución mecánica

de la muestra. Inclusive, se ha podido determinar la mayor sensibilidad de las S-waves respecto a las P-waves en la conectividad de la fase sólida (D'Angelo, et al., 1996). Durante el proceso de hidratación permiten evaluar el modulo elasticidad de de Young, el módulo de Poisson y otros valores relacionados con la calidad del material independiente del contenido de aire en la muestra o la relación a/c (Zhu, et al., 2011).

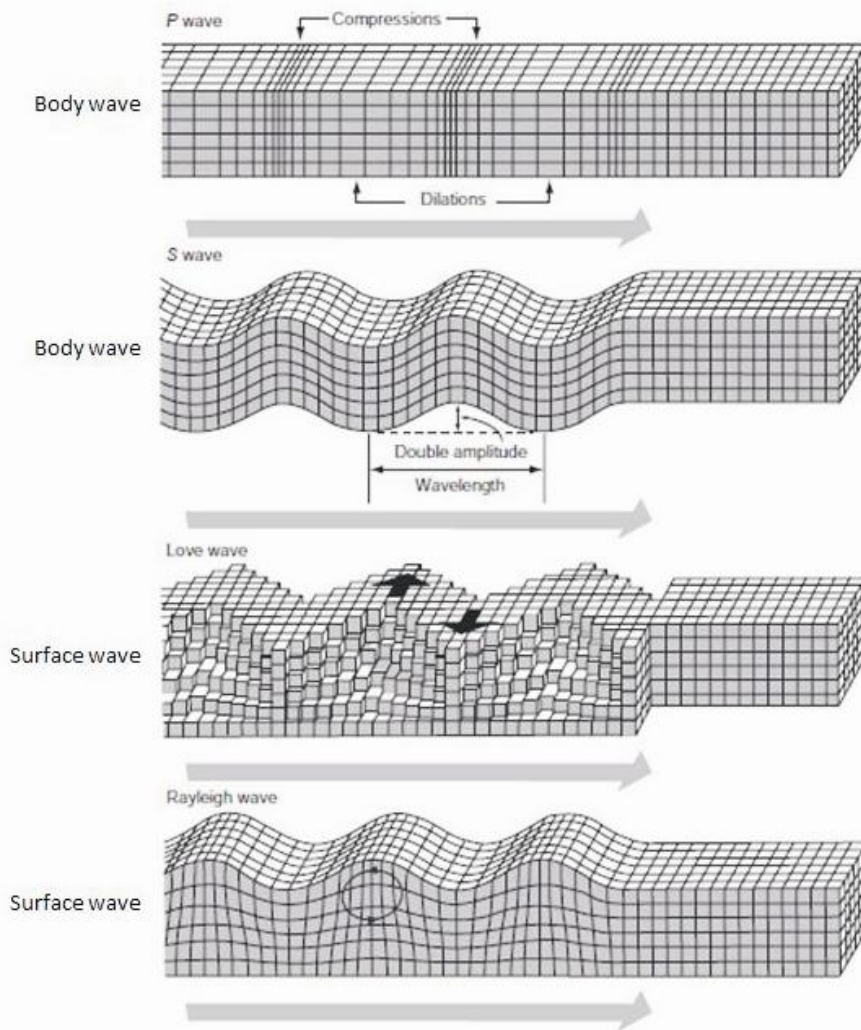


Fig. 35. Tipos de Ondas. (Mehta & Monteiro, 2006)

Sin embargo cabe destacar que en la s-wave, el movimiento de la partícula durante el proceso de transmisión es perpendicular a la dirección de propagación (figura 35), la onda de corte por esta razón está relacionada con la tensión de

cizallamiento: A diferencia de la p-wave, la s-wave se puede propagar en los medios con rigidez a cortante (sólidos) (Carino, 2004), de ahí las característica antes mencionada.

La relación entre las propiedades físicas de un material y la velocidad de transmisión de la onda, se puede obtener de la teoría de la propagación de ondas en un sólido, isotrópico y medio elástico (Timoshenko & Goodier, 1970) citado en (Carino, 2004). En los sólidos elásticos las (p y s) waves permiten el cálculo de los coeficientes elásticos del material, modulo a compresión (K), modulo a cortante (G), modulo elástico de Young (E), y el modulo de Poisson (ν) (Boumiz, et al., 1996) (Boulay, et al., 2013).

$$K = \rho(V_p^2 - 4/3 V_s^2) \quad (\text{módulo a compresión}) \quad (5.1)$$

$$G = \rho V_s^2 \quad (\text{modulo a cortante}) \quad (5.2)$$

$$E_{dyn} = 2G(1 + \nu_{dyn}) \quad (\text{módulo de Young}) \quad (5.3)$$

$$\nu_{dyn} = (V_p^2 - 2V_s^2) / 2(V_p^2 - V_s^2) \quad (\text{modulo de Poisson}) \quad (5.4)$$

Donde V_p y V_s son las velocidades de p-wave y s-waves y ρ es la densidad del material.

El parámetro α que relaciona las velocidades de p-waves y s-waves está definido por:

$$\alpha = V_s / V_p = \sqrt{(1 - 2\nu) / 2(1 - \nu)} \quad (5.5)$$

El modulo de Poisson decrece desde aproximadamente 0,5 (valor del modulo de Poisson en un material fluido) hasta el valor aproximado de 0,2 (valor característico en un material cementicio) (Boumiz, et al., 1996). Para un modulo de Poisson de 0,2, $\alpha = V_s / V_p = 0,61$ (Carino, 2004).

A partir del anterior enunciado se propone la siguiente relación $V_p / V_s = 1,64$ dando lugar a la siguiente tabla 4:

α	1,64	1,87	2,45	3,32	7,42
ν	0,20	0,30	0,40	0,45	0,49

Tabla 4. Correlación de los valores $\alpha=V_p/V_s$ y Modulo de Poisson

Esta información se ha utilizado como referencia en los valores obtenidos durante el ensayo diseñado en la investigación, también se han tomado como referencia los estudios desarrollados por otros grupos de investigación en hormigones en EF y en EE, algunos específicamente en HAC y que están resumidos en la siguiente tabla 5.

		V_s (m/s)	V_p (m/s)	ν	E(GPa)	ρ (kg/m ³)	w/c
(Zhu & Bate, 2014)	At 48th hour	1538	3846	0,4	16,4	2480	0,38
(Birgül, 2009)	At 28 days	2417±104	4181±38	0,24	28,4	2190	0,45
(Carino, 2004)	hardened concrete	60% V_p	~4000	-	-	-	
(Zhu, et al., 2011)		600 (cement paste at 6 hours)	4010 (hardened concrete)	-	-	-	
(Finno & Chao, 2005)	hardened concrete	2200-2800 (assumed)	-	0,14-0,28	-	~2350	0,4
(Ji-Hwan, et al., 2009)	Different curing age	450-2700	-		-	-	0,38

Tabla 5. Comparativa de los resultados de ensayo. (Zhu & Bate, 2014)

La dificultad añadida al ensayo es el uso en HAC, la consistencia de este material durante las primeras horas podría considerarse un inconveniente adicional al ensayo y la aplicación de la técnica, sin embargo la formación de la estructura rígida y el paso de ser considerado un sistema semi-líquido con unos valores de transmisión de onda muy cercanos inferiores a los 1500 m/s (valor de transmisión en el agua y utilizado en los valores de referencia de p-wave (Robeyst, et al., 2008), también se aplica en s-wave. Cuando se comienza a conformar la estructura rígida junto a la presencia de aire atrapado y las partículas sólidas modifican la propagación de la s-wave y permiten la lectura de la velocidad (Voigt, et al., 2006) (T. Voigt, 2005). Este sistema es el utilizado en el presente estudio.

Los grupos de investigación que apliquen esta técnica son muy pocos, sin embargo se ha contrastado que existe una clara línea de investigación en el uso de s-waves en la determinación de las propiedades durante los últimos años como se verá en el siguiente apartado (Trtnik & Gams, 2014).

Método y técnicas de medida.

La validez del método para determinar la medida de la evolución de la rigidez del material a edades tempranas ha sido comprobada. Uno de los pioneros en la obtención del modulo elástico a partir de la medida de velocidad de las ondas p y s ha sido A.Boumiz (Boumiz, et al., 1996), bajo el enfoque de la percolación se relaciona el umbral de percolación definido así: cuando un número infinito de núcleos de granos conectados se conforma permitiendo una lectura física como resultado de la formación de la estructura de conjunto. Aunque Boumiz solamente trabajo en morteros y pastas permitió la incorporación de esta técnica en la determinación de las propiedades mecánicas de los materiales base cemento a edades tempranas. Paralelamente se han aplicado la técnica de ultrasonidos, aunque enfocados solamente en la determinación del proceso de hidratación (la identificación de inicio y final de fraguado) y la relación con el desarrollo de la resistencia del material.

También se ha continuado en la validación del procedimiento con el estudio comparativo entre las técnicas utilizadas en la valoración de los coeficientes elásticos y los módulos, los dos grupos denominados: método estático y ultrasónico, ejemplo es el llevado a cabo por Bouley donde ha realizado un análisis comparativo entre el estático, con la dificultad de la fragilidad de la probeta al realizar el ensayo (comparado tres procedimientos distintos) y el ultrasónico donde ha comparado dos técnicas de cálculo del modulo E por medio de p y s-waves. La comparativa entre estos dos modelos de monitorización está aún en trabajo, sin embargo se ha determinado que la variación depende de la cantidad de agua en el hormigón y el grado de hidratación del cemento. Como resultado ha mostrado la viabilidad del uso de técnicas ultrasónicas en la monitorización de la evolución de la rigidez (relacionada con la formación de la estructura sólida en las ET del hormigón) (Boulay, et al., 2013).

Por otra parte tal como sucede en el desarrollo y la incorporación de nuevos métodos de evaluación y medida, la interpretación de la lectura de llegada de la onda s-wave sobre el eje del tiempo es bastante controvertida, la medida de trasmisión de onda se basa en el tiempo que transcurre entre la emisión de la onda y la llegada del tren ondas al receptor, independiente del método, de manera general se muestra en la figura 36. Muchos análisis se han considerado en la determinación de la velocidad de la s-wave en el hormigón, todos los métodos han sido desarrollado para aplicaciones geotécnicas, al tener unas características de heterogeneidad similares al hormigón, la aplicación en materiales base cemento deberían ser análogas, sin embargo estas técnicas han sido probadas en las fases experimentales de otros trabajos de investigación dando como resultado no repetibles en hormigón por la superposición de las llegadas de las ondas p y s dificultando la lectura (Birgül, 2009).

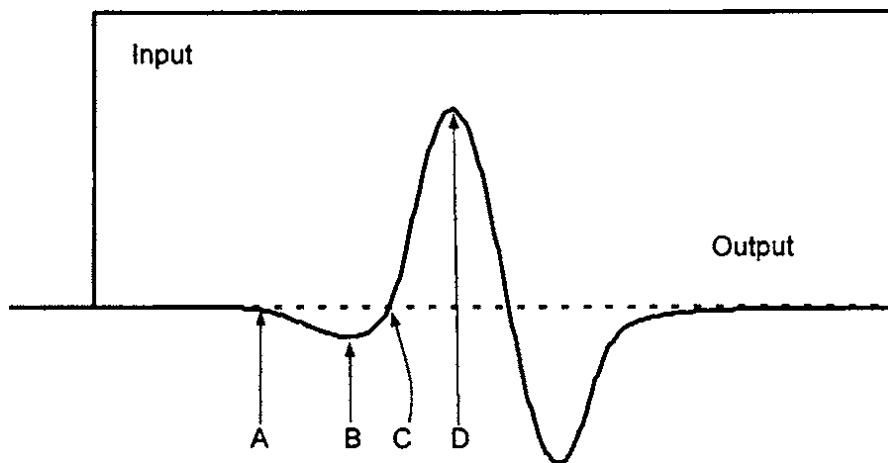


Fig. 36. Típica señal s-wave dentro del campo cercano a ($L/\lambda=1$): (A) inicio primera curva, (B) primer máximo curva, (C) primer paso por cero posterior a la primera curva y (D) primer pico mayor. (Lee & Santamarina, 2005)

Pero la onda nunca se presenta de esta manera tan limpia, inciden sobre ella gran cantidad de variables definidas en dos grupos:

- Efectos en la onda por las características del material: En el primer grupo afectan las características de la onda y condicionan la lectura el tamaño de

los áridos de la mezcla, la cantidad de pasta, la relación a/c, la cantidad de aire ocluido. A estas variable se añaden la variación resultado del proceso de hidratación del cemento en la medida que se rigidiza.

- Efectos en la onda por las condiciones del ensayo (equipo): Aquí se incluyen de manera directa la configuración del equipo y el montaje del ensayo que incluye: método de transmisión y recepción, energía de la onda, frecuencia de los emisores, distancia recorrida.

Ante esta dificultad (Birgül, 2009) propone un modelo de filtrado de la onda por medio de la transformada de Hilbert, que varia la fase de la componente espectral en función de la señal de su frecuencia y que no tiene ninguna efecto sobre la amplitud, eliminando las oscilaciones rápidas produciendo una envolvente en forma de onda permitiendo una mejor lectura de la llegada de la s-wave.

También otros grupos han realizado una interpretación de la s-wave usando el método de la reflexiones múltiples, modelo matemático para determinar la distancia y el tiempo de llegada en los casos de utilizar técnicas donde no se tiene referencia de estos datos, en este caso se basa en el uso de la frecuencia de resonancia y está determinada por la densidad del material (Lee & Santamarina, 2005)

Los procesos para la evaluación y análisis de la onda se pueden realizar tanto en ET como EE

- Montaje.

La transmisión de s-waves se ha realizado en probetas dentro de un molde plástico de 60 x 100 x 40 mm y con un equipo de ultrasonidos PUNDIT Plus y 2 transductores de s-waves de 250 kHz conectados directamente a la muestra de hormigón, la distancia entre transductores, el ensayo se ha llevado a cabo con una distancia de 60 mm, se realizaron diferentes pruebas para determinar una distancia optima donde la potencia de la onda facilitara su lectura, esta distancia coincide con los modelos de montaje llevados a cabo por otros grupos de

investigación (Carette, et al., 2012) (Reinhardt & Grosse, 2004). Los transductores fueron fijados al molde usando un pegamento termo-fusible para mantener su posición durante el ensayo y evitando la salida de la pasta con un film plástico de bajo calibre para proteger los transductores. Al equipo de ultrasonidos se le ha conectado un osciloscopio HAMEG HM-507 para visualizar la onda en tiempo real. El disparo de ultrasonidos se realizó de manera continua y el control de lectura y grabación de datos se realizó con el programa SP107E de manera automática cada 10 minutos, figura 37. De manera simultánea se realizó la monitorización de la presión capilar.

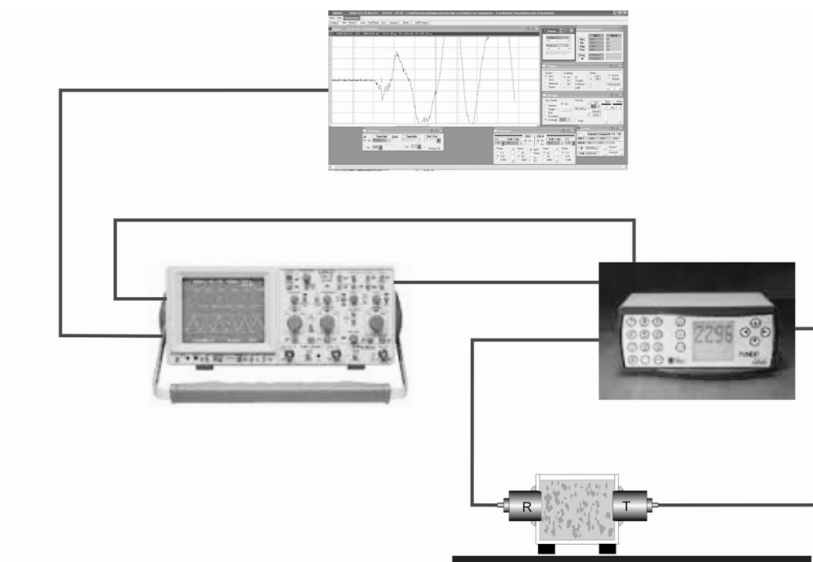


Fig. 37. Esquema de montaje de ensayo s-waves, para toma de datos automática, distancia entre palpadores de 60 mm.

- Lectura de llegada de onda

Los pasos de malla y los voltajes de lectura obtenidos en el osciloscopio se han variado durante los ensayos de calibración del equipo, los valores de la onda en las muestras iniciales se utilizaron para determinar un protocolo de ensayo aplicable a todas las muestras, los datos de lectura se contrastaron de manera simultánea de acuerdo con los resultados obtenidos por otros grupos de investigación según la tabla 5. Se identificó como punto de referencia para la

llegada del tren de ondas el punto (A) de la figura 36 (Inicio de la primera curva), según (Lee & Santamarina, 2005) y (Zhu & Bate, 2014).

Una vez vertida la mezcla, se inicia el procedimiento de medida en el osciloscopio de manera manual, con los parámetros de configuración de visualización de la onda predeterminados en el osciloscopio, se realizó la monitorización de la onda que emite los pulsos de manera continua. Cuando comienza a visualizarse la llegada del tren de la p-wave, y contrastado por un segundo equipo de ultrasonidos con transductores de 54 kHz en una muestra paralela se realiza la lectura de manera manual. En la medida que avanza el tiempo (alrededor de la primera hora) se varía el paso de malla y el voltaje en el osciloscopio más adecuados para la visualización de la llegada de la s-wave. Cuando comienza a identificarse la s-wave se pasa la toma de datos a configuración automática, grabando el resultado cada 10 minutos con el software SP 107E durante las primeras horas.

Los datos de la onda son registrados y almacenados para su posterior análisis y tratamiento de datos según el criterio definido en la figura 38.

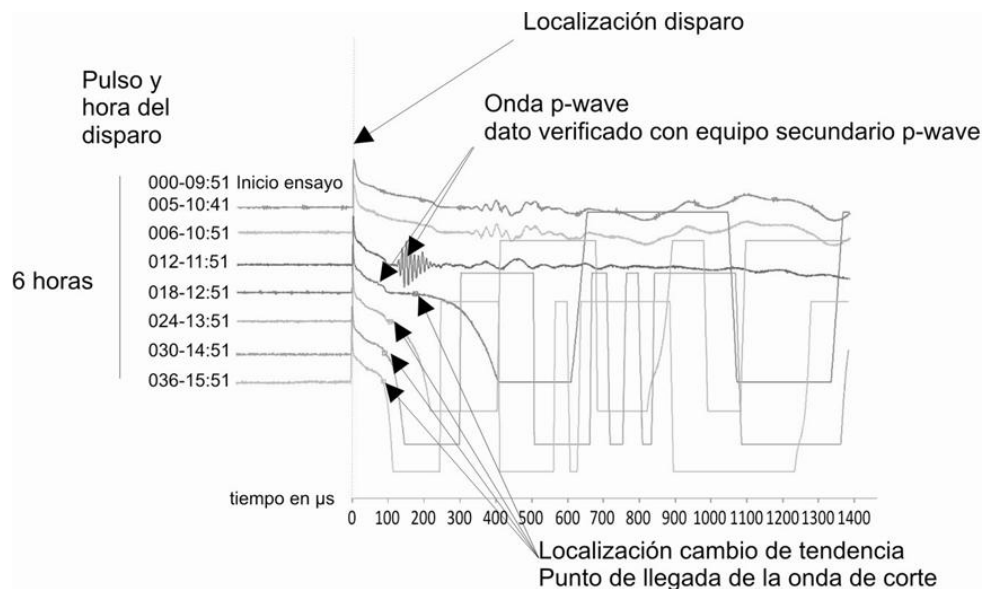


Fig. 38. Criterio de localización del punto de llegada del tren de ondas de s-wave utilizada.

En EE, en muestras con edades superiores a 1 año también se han realizado para validar el procedimiento y criterio de lectura utilizado, comparando los resultados con otros grupos de investigación en diferentes tipos de hormigones, incluyendo SCC (Finno & Chao, 2005) (Carino, 2004) (Birgül, 2009), a su vez los datos en endurecido también se han comparado con el método de la transformada de Hilbert que permite una lectura más clara de la onda (Birgül, 2009). En la figura 39 se puede establecer el registro de la llegada de las ondas p y s después de la transformada y la relación directa de los tiempos y el módulo de Poisson según la Tabla 1.

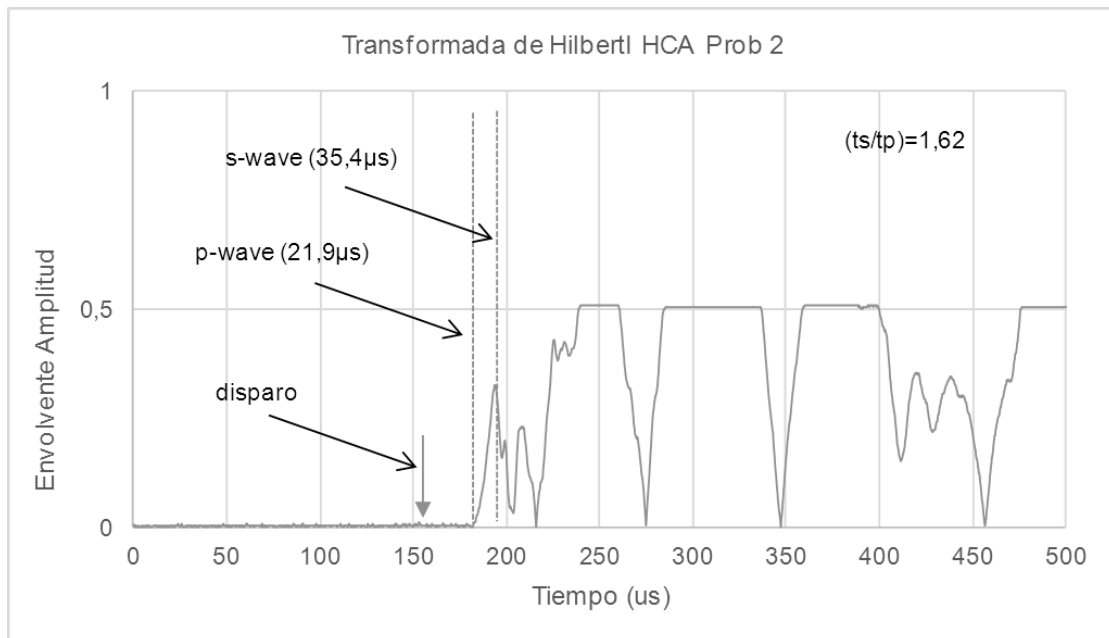


Fig. 39. Transformada de Hilbert aplicada a muestra de HCA con edad superior a 1 año.

Resultados y discusión

- Resultados.

Los datos mostrados en la figura 40 mediante la técnica utilizada están en la línea de los valores obtenidos en investigaciones previas y a través de diferentes técnicas por otros grupos de investigación (Boulay, et al., 2014), la diferencia en los valores y en el inicio de los registros están condicionada por el tipo de adición utilizada. El uso de las ondas p y s han permitido la identificación de la evolución del modulo de Young y el Índice de Poisson de cada una de las dosificaciones

estudiadas. La comparativa ha podido determinar la evolución de estos dos parámetros en la medida de tiempo en la figura 40, sin embargo el método comparativo solo es apreciable si se unifica el criterio de homogeneidad basado en la madurez de la mezcla.

El grado de reacción basado en la variación de temperatura como resultado la reacción exotérmica por el proceso de hidratación y el entorno, como se ha enunciado anteriormente (Barluenga, et al., 2013) , este es el parámetro que unifica el criterio comparativo de las muestras mostrado en las Figuras 41 y 42.

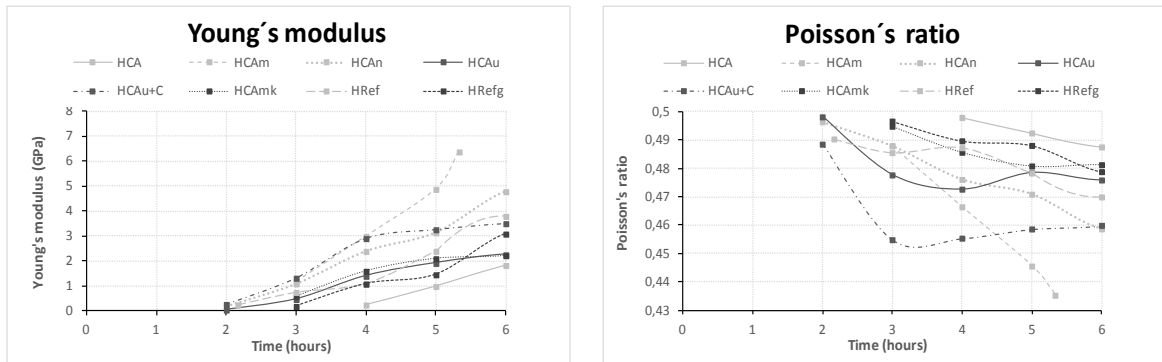


Fig. 40. Evolución de los valores del modulo de Young e Índice de Poisson con respecto al tiempo.

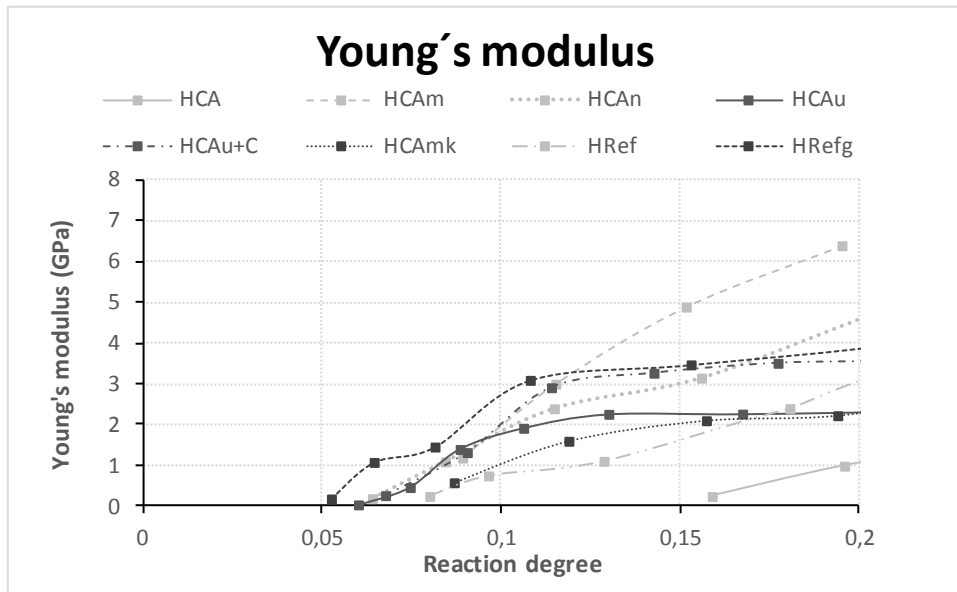


Fig. 41. Modulo de Young en dosificaciones relacionada al grado de reacción.

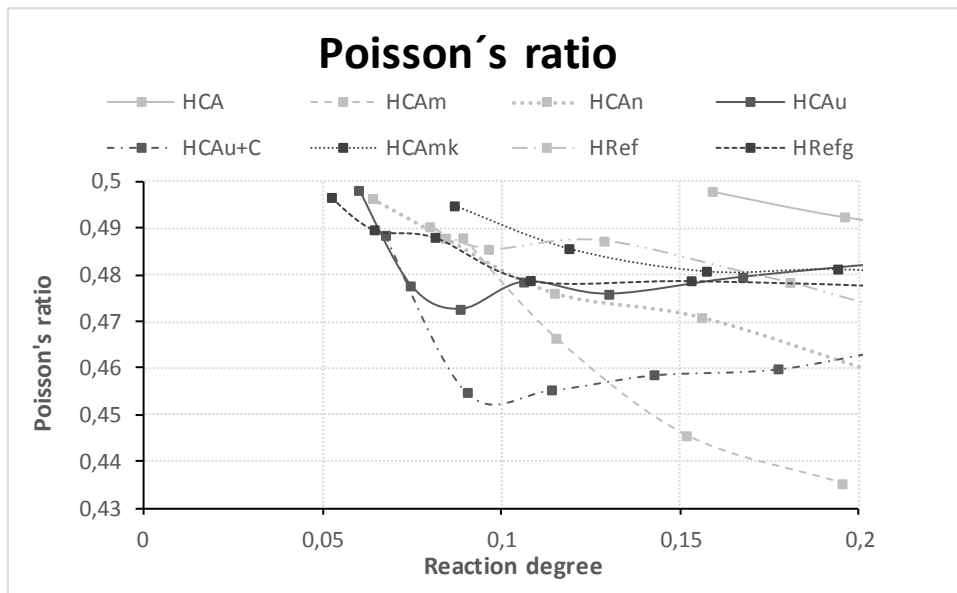


Fig. 42. Índice de Poisson en dosificaciones relacionada al grado de reacción.

En los resultados se obtiene que las dosificaciones HRef, HRefg son las que comienzan a presentar lecturas incluso antes de alcanzar un 0,05 de Rd, posteriormente son HCAu, HCAu+C y HCAAn las que comienzan a ofrecer datos antes de alcanzar un Rd de 0,1 y finalmente son HCA, HCAmk y HCAm las que ultimas que comienzan a registrar los datos, cuando su Rd está alrededor de 0,1. Los resultados obtenidos indican la formación de una estructura rígida con los valores más elevados cuando el grado de reacción es igual a 0,2 en las

dosificaciones con incorporación de adiciones de micro y nano-sílice finalmente. De manera opuesta se ha podido identificar que las dosificaciones sin ningún tipo de adición (HCA), las dosificaciones con adiciones de metacaolín (HCAmk) y las dosificaciones con la adición de nanosílice y superplastificante en un solo producto (HCAu), unos resultados inferiores en el mismo punto de referencia del grado de reacción ($R_d = 0,2$). Con las ondas de corte también se ha podido obtener los resultados para determinar la evolución del coeficiente de deformación (Índice de Poisson). Sin embargo, los resultados obtenidos no permiten, por sí solos, determinar el comportamiento del material bajo las tensiones a las cuales se ve sometido durante la evolución de la estructura rígida que pueden desencadenar con los procesos de fisuración. Es necesario monitorizar otros parámetros simultáneamente y de manera comparativa identificar los factores más importantes que intervienen en la formación de la estructura rígida y los factores que puedan desencadenar la fisuración.

Comparativamente se han relacionado los valores obtenidos en cada una de las dosificaciones estudiadas simultáneamente, se han monitorizado la evolución de la presión capilar, la retracción y la evolución de transmisión de impulsos ultrasónicos de las ondas transversales y de corte, en la figura 43 y 44 se ha determinado la zona sombreada a partir de la cual se comienzan a registrar los datos de las s-waves, es a partir de ese punto donde comienza la el registro de los valores de los módulos del hormigón a medida que adquiere la rigidez el material relacionada a la temperatura (figura 43) y al grado de reacción de la muestra (figura 44). En todas las dosificaciones se puede apreciar que el registro comienza dependiendo de la muestra a partir que el valor del R_d es superior a los 0,05 y en ningún caso el comienzo supera los 0,2. Relacionando estos valores con los resultados de la presión del agua en los poros, específicamente con el point of self support (PSS) (Hammer, 2006), que permite la identificación del punto de inicio de la formación del cuerpo auto-soportante, es decir, la mezcla puede soportar su propio peso, relacionada con el final de la fase líquida. Cabe destacar que el desarrollo de este proceso no es instantáneo y está relacionado con el asentamiento de la mezcla, donde se incluyen efectos de la retracción, tensión del agua en los poros y demás procesos relacionados con el proceso de hidratación. Los gráficos indican siempre

una correlación entre la aparición del PSS y la posterior aparición de los valores de lectura de las S-waves también referenciados a la formación de la estructura rígida, esta diferencia está determinada por los procesos internos a los que nos hemos referido con anterioridad como consecuencia de la variación de los materiales diferentes incluidos en cada dosificación. También se puede apreciar la secuencia de aparición de datos de p-wave relacionado con la demanda tensional (D_t)

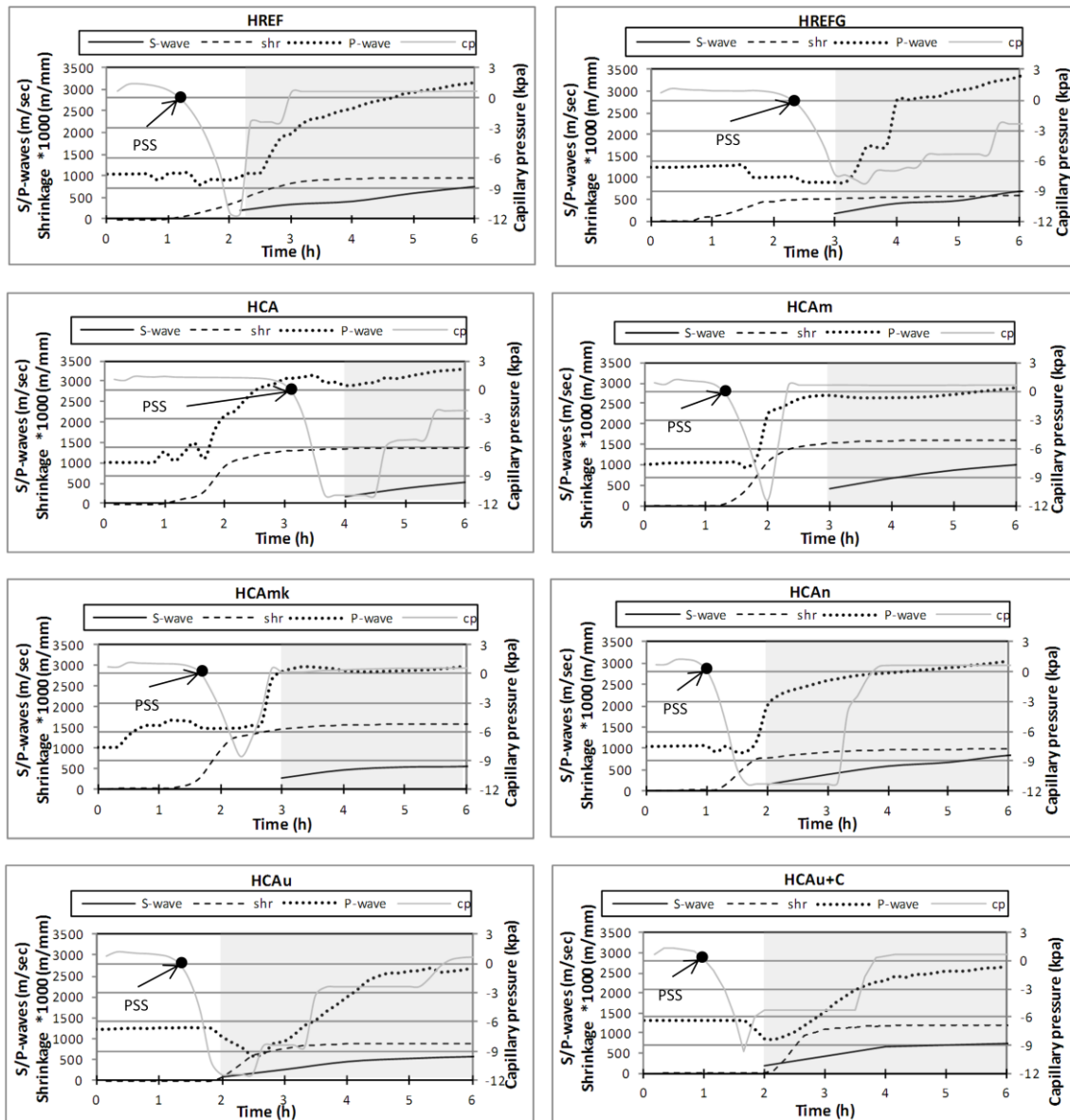


Fig. 43. Gráficos comparativos entre los valores de Retracción (shr), medidas de ondas longitudinales y de corte (S/P-w) y presión capilar (cp) identificando el point of self supporting (PSS) (Hammer, 2006) respecto a la evolución del tiempo (h).

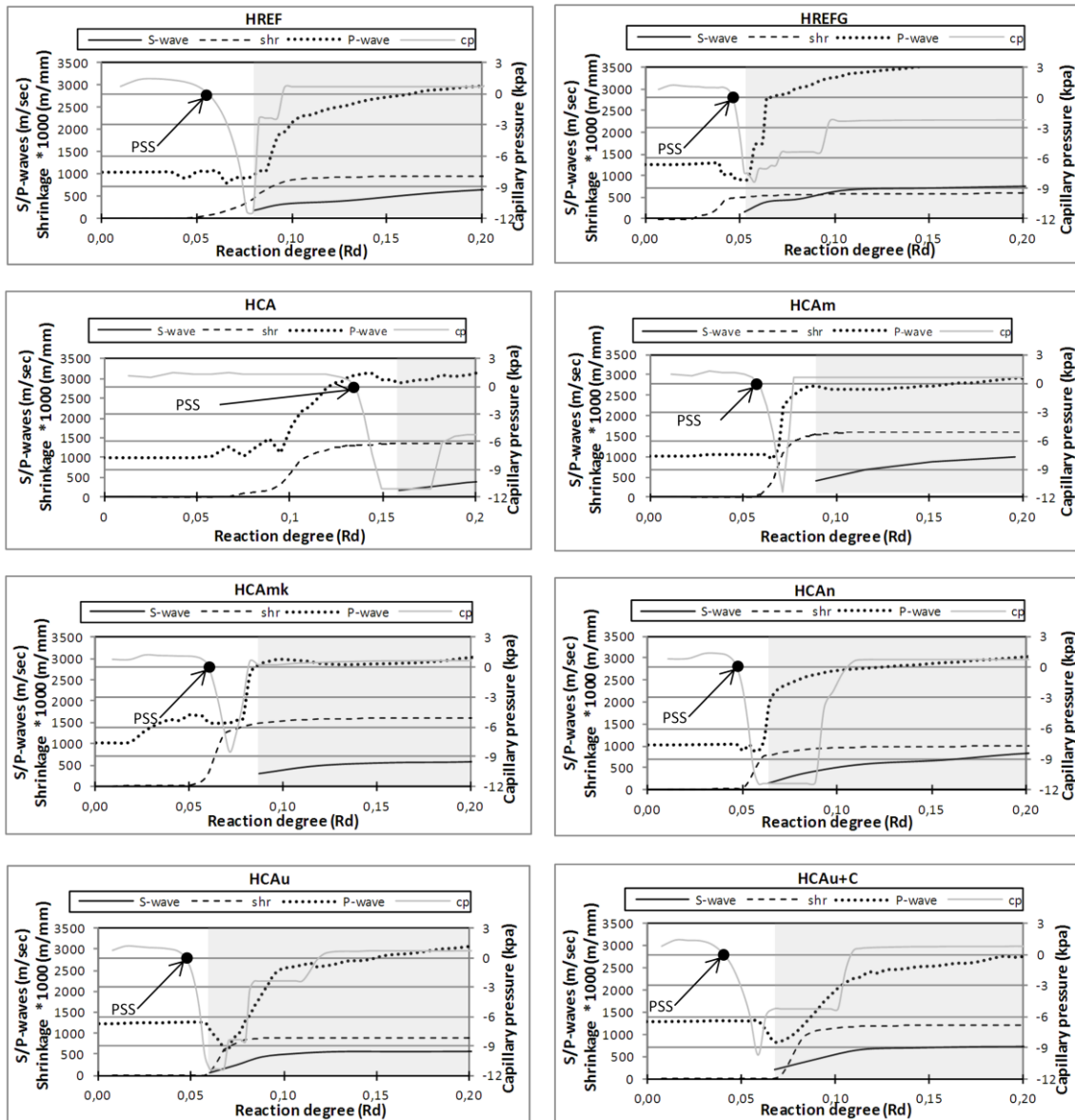


Fig. 44. Gráficos comparativos entre los valores de Retracción (shr), medidas de ondas longitudinales y de corte (S/P-w) y presión capilar (cp) identificando el point of self supporting (PSS) (Hammer, 2006) respecto a la evolución del grado de reacción (Rd).

Con los datos obtenidos se ha elaborado un grafico donde se destaca la D_t al cual se ve expuesta cada una de las dosificaciones. La tensión se ha obtenido a partir de los datos del modulo de Young ultrasónico instantáneo de cada uno de los impulsos medidos según la fórmula (5.3). La tensión se ha podido determinar según la siguiente ecuación:

$$\sigma = E^*(\Delta_L/L) \tag{5.6}$$

Donde E es el módulo elástico de Young obtenido de las velocidades de s y p - waves y (Δ_L/L) es la retracción del material durante las ET. La tensión se ha relacionado contra la secuencia temporal del material y con el grado de reacción mostrado en las figuras 45 y 46 respectivamente. En el grafico se destaca el inicio de la D_t y el valor al cual se ve expuesto cada una de las dosificaciones estudiadas durante las primeras horas (figura 45), también se determina de manera comparativa respecto al grado de reacción la D_t en cada una de las dosificaciones estudiadas.

Los resultados obtenidos son los siguientes: La D_t se inicia siempre posteriormente a la primera hora después del vertido, las primeras dosificaciones que presentan esa D_t son las HCA_n y HRef, a partir de la segunda hora la D_t se inicia en las restantes HCA_u+C, HCA_m, HCA_mk, HCA_u. Finalmente, las últimas en iniciar esta demanda son HRef_g y HCA y además con los valores más bajos. Las que tienen los valores más altos de tensión son HCA_u+C, HCA_m y HCA_u. Respecto a estos valores se identifica una correlación directa con la aparición del PSS identificado en la misma Figura 45, pues el orden de aparición de este punto tiene una secuencia distinta en el siguiente orden: HCA_u+C, HCA_n, Href, HCA_m, HCA_u, HCA_mk, HRef_g y finalmente HCA.

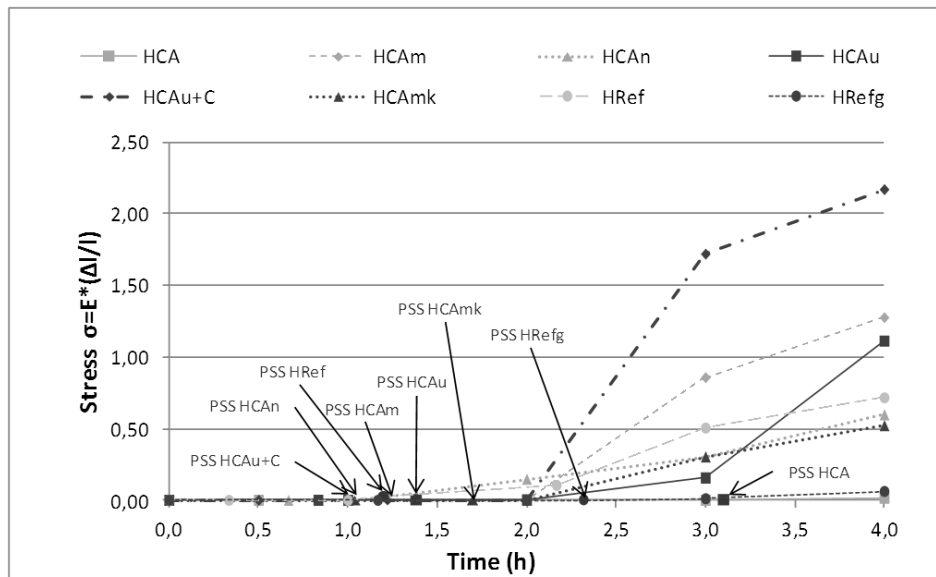


Fig. 45. Figura de la D_t a la cual se ve sometido el material a ET relacionada al tiempo y presión capilar (cp) identificando el point of self supporting (PSS) (Hammer, 2006) respecto a la evolución del tiempo (h) de la muestra.

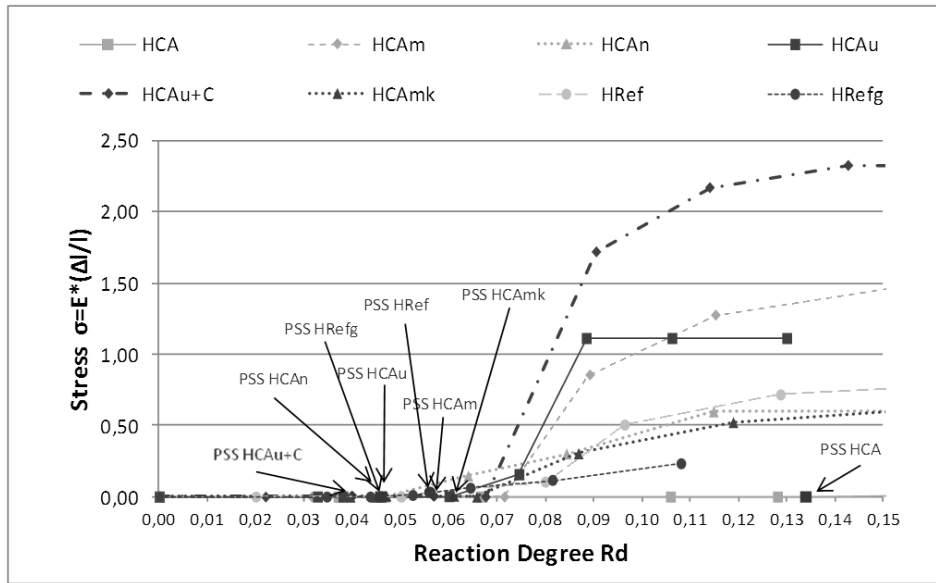


Fig. 46 Figura de la D_t a la cual se ve sometido el material a ET y presión capilar (cp) identificando el point of self supporting (PSS) (Hammer, 2006) respecto a la evolución del grado de reacción (R_d) de la muestra.

En la figura 46 se ha establecido la D_t relacionada al grado de reacción (R_d) con el objeto unificar el proceso comparativo. Los resultados indican que la demanda se presenta siempre en todas las dosificaciones después de alcanzar un valor de R_d de entre 0,05 y 0,08 aproximadamente. A partir del inicio las demandas son diferentes y la tensión a la cual es sometida la muestra varía en función de su composición. Se han identificado tres grupo : el primero compuesto por las dosificaciones HCAu+C, HCAu y HCAm, con valores más altos de tensión e incrementos muy elevados respecto a las demás dosificaciones cuando el R_d está entre 0,07 y 0,09 aproximadamente; el segundo grupo esta caracterizado por un incremento más constante a lo largo de la monitorización y está compuesto por las dosificaciones HRef, HCAAn y HCAmk; Finalmente el último grupo lo conforman HRefg y HCA, presentando valores de tensión más bajos e incrementos menores a lo largo de la etapa monitorizada.

Se incluye la tabla 6 donde se resumen cronológicamente el orden de registro de los datos de inicio tanto de PSS como de D_t respecto al tiempo y al grado de reacción, los datos son extraídos de las graficas 45 y 46 para facilitar su descripción. Los datos presentados se relacionan con la aparición de la primera fisura según ensayo losa Kraai y con el punto de inflexión de la grafica de

retracción tanto en Tiempo como en R_d , identificado como punto relevante en el desarrollo de la estructura rígida y la evolución en el proceso (Puentes Mojica, et al., 2010)

	HRef	HRefg	HCA	HCAmk	HCAm	HCA _n	HCA _u	HCA _u +C
PSS _h	3	7	8	6	4	2	5	3
D _{th}	2	7	8	5	4	1	6	1
PSS _{Rd}	5	3	8	7	6	2	4	5
D _{tRd}	3	2	8	6	7	1	4	8
Ret _h	6	1	3	5	4	2	7	8
Ret _{Rd}	6	1	8	3	5	2	4	7
Inicio Fisuración	-	-	3h 20 min	1h	2h 20min	1h 30min		
Punto de inflexión fisuración	Bajo	Bajo	Medio	Medio	Alto	Alto	Bajo	Medio

Tabla 6. Orden de inicio de registro de los valores de PSS, D_t y Retracción en combinación con el Tiempo (h) y el grado de reacción (R_d) y la cantidad de fisuración en los ensayos de losa Kraai.

Discusión.

- Evolución de la estructura rígida.

Se ha podido establecer la relación entre los puntos más importantes relacionados con el desarrollo de la estructura rígida. El punto identificado como PSS (point of self support (PSS) (Hammer, 2006), obtenido a través de la medida de presión capilar nos está indicando el inicio de la interconexión de la parte sólida, como el resultado de la formación de los cristales de hidratación del cemento y las adiciones. Este efecto está confirmado por el hecho que es necesario una estructura semi-rígida para la transmisión de las ondas transversales. La comprobación ha sido llevada a cabo, relacionando los valores de ultrasonidos con el final del periodo latente y el inicio del incremento de la temperatura como consecuencia de la formación de los primeros cristales, la combinación de ambos parámetros permiten la identificación de los cambios más importantes del material en las edades tempranas, (Barluenga, et al., 2015) (Puentes, et al., 2014). El único caso en que el punto PSS es posterior al registro de datos de P-waves es en la mezcla HCA, caso que se desarrollará en un punto más adelante de esta discusión.

En las figura 43 se obtiene la rampa de incremento en la velocidad de la propagación de la onda (p-wave), se ha considerada esta etapa como el resultado del inicio de la formación de los productos de hidratación (Robeyst, et al., 2008) considerada como la etapa 3 en (Barluenga, et al., 2013). De acuerdo a la localización de esta etapa respecto al inicio y posterior registro de los datos de la s-wave nos da dos posibilidades muy claramente identificados. El primer grupo está compuesto por las mezclas donde la etapa 3 de p-wave está antes del inicio de registro de las s-waves (zona sombreada en la gráfica), es el caso de las mezclas HCA, HCAm, HCAmk, HCAAn. El segundo grupo está compuesto por el caso contrario, la etapa 3 de la gráfica de velocidad es al mismo tiempo o posterior al registro de los datos de S-wave, HRef, HRefg, HCAu y HCAu+C. Este mismo comportamiento se produce en la grafica 23 donde se utiliza el método de comparación con el parámetro de R_d ya que los eventos importantes no coinciden en el tiempo, y de esta forma se facilita el estudio de la relación del proceso de evolución de la hidratación entre las mezclas (Barluenga, et al., 2015).

Respecto a la evolución de la dosificación HCA, experimentalmente se ha identificado un comportamiento distinto al tener solamente como adición el filler calizo (Poppe & De Schutter, 2005). La muestra presenta una falsa rigidez identificada por la p-wave muy probablemente por la aglomeración de las partículas de filler combinada por el efecto físico de la polaridad del agua que conecta las partículas pero sin formar una estructura rígida. Como hemos indicado la aparición del punto PSS es posterior al registro de los datos obtenidos en la velocidad de p-waves, ese caso se atribuye a que el agua no se ha adherido a los áridos, lo cual impide la formación de menisco en los capilares por efecto del superplastificante, una vez superado el efecto y cuando da comienzo los procesos de hidratación es cuando se registra el PSS. Los aditivos SP en todas las dosificaciones genera retardos en los procesos de hidratación, en las dosificaciones con adiciones se contra-resta ese efecto, pues las adiciones activas como la sílice fomentan la velocidad de hidratación. Los efectos de la nucleación y de promover la formación de gel de C-S-H (portlandita en la superficie de los áridos) ha sido comprobada (Yu, et al., 2014). Tal como indican los resultados de la monitorización HCA, en esta muestra la rigidez evoluciona más lentamente que

las demás dosificaciones. Sin embargo este punto se podría considerar por su complejidad e importancia, el objeto de una investigación futura.

- Fisuración a edades tempranas.

Como parte de la monitorización simultánea de parámetros a edades tempranas se presentan los resultados de fisuración total obtenidos en los ensayos de medida de “Área total fisurada a edades tempranas” definido en (Puentes, et al., 2014) en este ensayo se identifica que patrón afecta el desarrollo de la fisuración a edades tempranas motivada por la sensibilidad de la mezcla, basada en la estimación del riesgo de fisura. El ensayo realizado bajo condiciones enunciadas en el ensayo de losa Kraai (Kraai, 1985) y modificado en este estudio (Puentes, et al., 2014). La figura 47 corresponde a los resultados obtenidos de fisuración total en las muestras a las 24 horas.

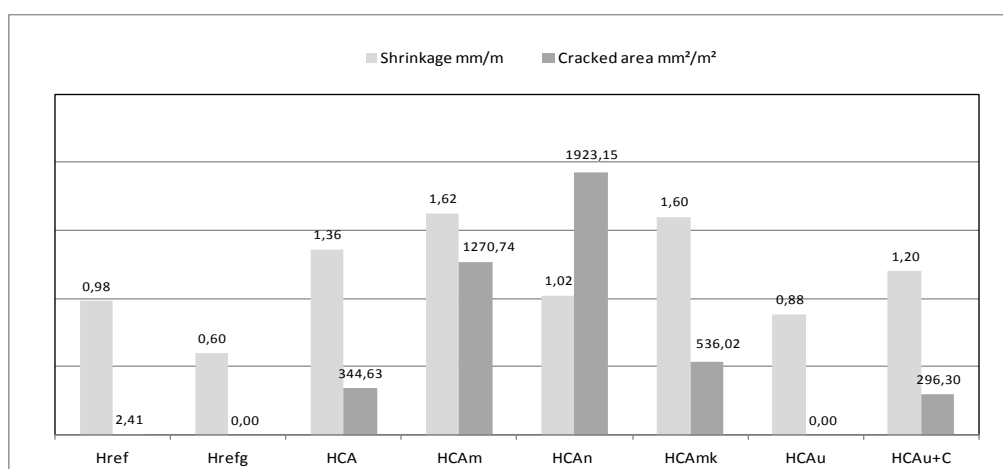


Fig. 47. Retracción total y área fisurada a 24 horas.

En los resultados se ha obtenido una clara relación entre la evolución de la estructura rígida a edades tempranas y la fisuración, las dosificaciones donde la rampa de la etapa 3 de la curva de velocidad de las p-wave se presenta después de que se detecten la onda de corte (localizarse dentro de la zona sombreada de la figura 44), estas dosificaciones no presentan fisuración, como son HRef, HRefg, HCAu. En cambio en caso contrario si la rampa de la etapa 3 de ultrasonidos se produce antes del registro de las ondas de corte (fuera de la zona sombreada), la muestra presenta fisuración, como es el caso de HCA, HCAn, HCAmk.

En la dosificación HCAu+C a pesar de estar dentro de la zona sombreada la pequeña cantidad de fisuración es resultado de una diferencia de la rigidez entre la matriz y la fibra (Barluenga, 2010).

Se podría indicar que la posibilidad de fisuración está condicionada a la localización del momento en que se presenta la demanda tensional por efecto de la rigidización. Si coincide con la zona de evolución de la tensión, la dosificación no tendrá fisuración, en caso contrario de no coincidir la zona de la demanda tensional con la zona de la evolución de la tensión la dosificación presenta fisuración en superficie como se observa en la figura 48.

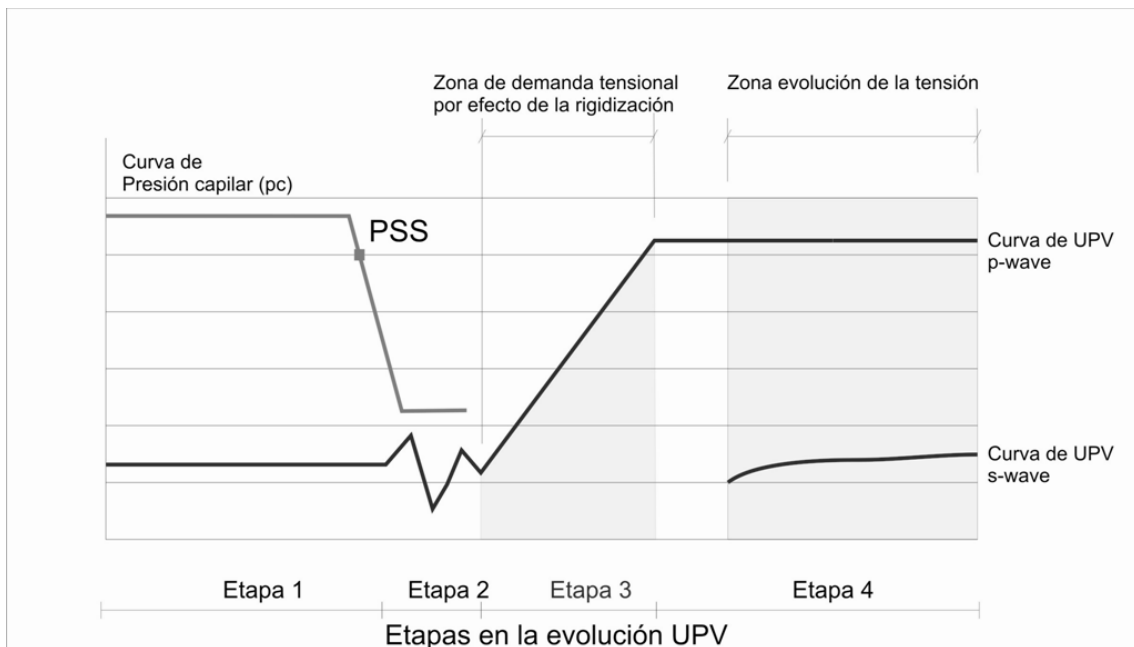


Fig. 48. Determinación de las zonas de demanda tensional (etapa 3 de la curva de UPV) y de evolución de la tensión en relación a la fisuración.

Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio con el uso de ondas de corte en la monitorización de la evolución de la micro-estructura, de las propiedades mecánicas de SCC a edades tempranas y su efecto en la fisuración. El procedimiento ha consistido con la monitorización de la velocidad de transmisión de ondas p/s-waves, medidas de presión capilar, retracción y fisuración, obteniendo la evolución de los módulos

ultrasónicos de la muestras durante el proceso de endurecimiento. Las principales conclusiones son las siguientes:

- La presión capilar y la identificación del PSS nos indican el inicio de la interconexión de las partículas sólidas por efecto de la drástica reducción de agua por evaporación y la incorporación en la estructura sólida por la hidratación.
- Se ha podido determinar el uso de ondas ultrasónicas y su relación con los procesos de hidratación, identificando la asociación entre los resultados de las p-waves con la rigidez del material y las s-waves con la capacidad mecánica.
- El comienzo de la interconexión de las partículas sólidas y el incremento de los cristales de hidratación no implica un incremento en las propiedades mecánicas.
- La mayoría de una estructura sólida, si y solo si se puede identificar cuando se inicia el registro de s-wave, durante esta etapa la muestra adquiere rigidez en función del tiempo y tiene la capacidad de absorber las tensiones a las cuales se ve expuesto durante el proceso de hidratación y de los factores externos (condiciones ambientales), siempre y cuando la tensión no sea superior a su capacidad.
- Las tensiones a las cuales se ven expuestos las muestras están determinadas por la velocidad de los procesos de hidratación en función de las adiciones utilizadas y los materiales de la dosificación. Tal como se indican en las gráficas de demanda tensional en función del tiempo y el grado de reacción.

La aparición de fisuras en edades tempranas es consecuencia de la baja capacidad) de absorber las tensiones (no-relajación de tensiones), que se presentan en el inicio de la formación de la estructura rígida. Si la muestra no hay una mayoría de estructura sólida y el desarrollo de coeficientes elásticos en el material (indicada por la transmisión de s-wave), la muestra no tiene la capacidad de relajar las tensiones y finalmente fisura.