



## Comportamiento de morteros de cemento con nano adiciones sometidos a ciclos hielo-deshielo

N. León<sup>1\*</sup>, J. Massana<sup>2</sup>, F. Alonso<sup>3</sup>, A. Morages<sup>1</sup>, E. Sánchez<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Dpto. Ingeniería Civil: Construcción, E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Profesor Aranguren 3, 28040, Madrid, España.

<sup>2</sup> Dpto. Construcción y Vías Rurales, E.T.S.I. Agrónomos, Universidad Politécnica de Madrid. Av. Complutense s/n, 28040 Madrid, España.

<sup>3</sup> Dpto. Ciencia y Tecnología Aplicadas a la I.T. Agrícola, E.U.I.T. Agrícola, Universidad Politécnica de Madrid. Av. Complutense s/n, 28040 Madrid, España. [elvira.sanchez.espinosa@upm.es](mailto:elvira.sanchez.espinosa@upm.es)

### Resumen

El auge de la nanotecnología en las últimas dos décadas, ha sido de considerable interés científico para la industria de la construcción, debido al alto potencial en la utilización de nano-partículas en materiales cementicios. Estos permiten una reingeniería de los productos existentes y el diseño de nuevos materiales de altas prestaciones. En esta línea son muchos los trabajos realizados en los que se estudia el efecto de las nano-adiciones en morteros y hormigones. Sin embargo son muy pocos los trabajos en los que se analiza el comportamiento de estos materiales bajo ciclos de hielo-deshielo.

El objetivo de este trabajo es determinar la influencia de la incorporación de nanoSiO<sub>2</sub>, nanoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como la mezcla de ambas adiciones, en morteros de cemento cuando son sometidos a ciclos de hielo-deshielo, e interpretar dicho comportamiento a través de los cambios microestructurales.

Para ello se fabricaron cuatro morteros de cemento con distintas adiciones. Un mortero de cemento CEM I 52,5R normalizado de acuerdo a la Norma Europea EN 196-1:2005 como control. Otro de igual composición, al que se incorporó un 5% de nano-SiO<sub>2</sub> respecto a la cantidad total de cemento, un tercero con un 5% de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un cuarto con un 2,5% de nano-SiO<sub>2</sub> y un 2,5% de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La relación agua/material cementante de 0,47. Para cada mortero, se fabricaron 4 probetas de 15x15x15 cm con el fin de determinar su resistencia a ciclos de hielo-deshielo de acuerdo a la UNE-CEN/TS 12390-9 EX. Además, se caracterizaron microestructuralmente mediante porosimetría por intrusión de mercurio, análisis termogravimétrico y micrografía electrónica.

Los resultados de la caracterización microestructural ponen de manifiesto un refinamiento de la matriz porosa, con aumento de la cantidad de geles hidratados. Las imágenes de SEM revelan cambios en la morfología de los productos hidratados de la matriz cementicia, siendo notables tanto en la portlandita como en la ettringita. Los cambios producidos por la adición de nano sílice muestran una gran influencia en la estructura porosa y determinan una mejora muy significativa en el comportamiento de estos morteros bajo ciclos hielo-deshielo.

Palabras clave: Mortero, nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durabilidad, ciclos hielo-deshielo.

## Influence of addition of nano-silica and nano-alumina cement mortars in livestock farming use

### Abstract

The rise of nanotechnology in the last two decades has been of scientific interest considerable for the construction industry due to the high potential in the use of nano-particles in cementitious materials. These allow a reengineering of existing products and the design of new high-performance materials. In this line there are many works in which we study the effect of additions of nano-particles in mortars and concretes. However, were very few scientific papers in which we study the behavior of these materials under freeze-thaw cycles.

The aim of this study was to determine the influence of incorporating nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the mixture of both additions in cement mortar when subjected to freeze-thaw cycles, and interpret such behavior through microstructural changes.

For this purpose four cement mortars have been fabricated with different additions. A cement mortar CEM I 52,5 R normalized according to the European standard EN 196-1:2005 was manufactured as control. Another mortar with a 5% nano-SiO<sub>2</sub> in respect to the total amount of cement, other with 5% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and for last a mortar with 2.5% of nano-SiO<sub>2</sub> and 2.5% of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The water/binder ratio was 0.47.

For each mortar, four specimens were made of 150x150x150 mm in order to determine its behavior under freeze-thaw cycles according to UNE-CEN/TS EX 12390-9. Furthermore, the mortars were characterized microstructurally by mercury intrusion porosimetry, thermogravimetric analysis and electron micrograph.

The microstructural characterization results show a refinement of the porous matrix, with increased amount of hydrated gels. The SEM images show changes in the morphology of the products of the hydrated cement matrix being remarkable both in the portlandite as in the ettringite. The changes produced by the addition of nanosilica show a great influence on the porous structure and determine a significant improvement in the behavior of these mortars under freeze-thaw cycles.

Keywords: Mortar, nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durability, freeze-thaw cycles.

## Introducción

La Instrucción Española del Hormigón Estructural EHE (2010) define la durabilidad de un elemento o estructura como su capacidad para soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural. Por lo tanto, es de gran interés conocer el comportamiento de los materiales cementicios frente a acciones que puedan degradar a estos materiales como son las heladas.

En el sector agro-ganadero la utilización del hormigón es imprescindible, siendo el material constituyente de numerosas instalaciones (Sánchez et al., 2009). Es destacable su utilización en suelos tanto continuos como en elementos prefabricados que en muchas de las explotaciones, se encuentran a la intemperie y por tanto sometidos a las condiciones meteorológicas de la zona. Estas condiciones pueden llegar a producir daños en estos elementos con descascarillados o pérdidas de material que deterioran la instalación e incrementan el riesgo de corrosión de las armaduras pudiendo llegar al colapso parcial o total de esta con riesgo de producir accidentes en los animales y el consecuente perjuicio económico.

Tanto las propiedades mecánicas como durables de un material cementicio, dependen, en gran medida, de la cantidad de silicatos de calcio hidratados o geles hidratados (CSH), en la estructura de la matriz de la pasta de cemento, y de la interfaz árido-pasta (ITZ). El auge de la nanotecnología en las últimas dos décadas, ha despertado un considerable interés científico en la industria de la construcción, debido al alto potencial que tiene la utilización de nano-partículas en materiales cementicios. Estos permiten una reingeniería de los productos existentes y el diseño de nuevos materiales de altas prestaciones (Zyganitidis et al., 2011). El caso particular de la adición de óxido de silicio de tamaño nanométrico, o nano-SiO<sub>2</sub>, ha despertado un creciente interés por su conocida actividad puzolánica, que es mayor que la del humo de sílice debido a su mayor superficie específica. La nano-SiO<sub>2</sub> puede reaccionar con el hidróxido de calcio o portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), produciendo una mayor cantidad de CSH y por tanto mejorando su resistencia mecánica a edades tempranas (Kawashima et al., 2013; Schmidt et al., 2013), además de densificar la matriz. Así, el tamaño y cantidad de cristales de portlandita se ven significativamente disminuidos, agrupándose en los poros pequeños de la pasta cerrando los mismos.

Son varios los autores que han estudiado la influencia de esta nano-SiO<sub>2</sub> en morteros (Jo et al., 2007) y sola o con cenizas volantes o con escorias de alto horno en hormigones convencionales (Said et al., 2012) y en hormigones autocompactantes (Jalal et al., 2012). Sin embargo son muy pocos los trabajos en los que se estudia la influencia de la adición de nano-partículas, en el comportamiento de materiales cementicios frente a ciclos de hielo-deshielo. Son todavía más escasos los trabajos en que se incluyen en dicho estudio la nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cabe destacar, que en los materiales cementicios, la pérdida de masa superficial estará condicionada por la microestructura de la matriz cementicia, por la naturaleza porosa que presenta, y por el grado de adherencia que presenten los áridos y la matriz. La debilidad encontrada en esta zona viene determinada por su mayor contenido en especies cristalinas que presentan valores significativamente menores de superficie específica, que los geles del cemento hidratado. Cambiar esta situación permite asegurar un mejor comportamiento durable.

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la adición de nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la mezcla de ambas, en morteros de cemento cuando son sometidos a ciclos hielo-deshielo e interpretar dicho comportamiento a través de los cambios microestructurales.

## Material y Métodos

Los materiales usados fueron cemento CEM I 52.5R (UNE-EN 197-1, 2000), nano-sílice Levasil 200/40% distribuido por Obermeier con una superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g, nano-alúmina sub-micrónica distribuida por Vicar S.A., aditivo superplastificante SIKA Viscocrete 5720 (SP), arena normalizada CEN (UNE-EN 196-1, 2005) y agua potable. La composición química del cemento se encuentra recogida en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Composición química del cemento (% en peso)

| CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | Cl <sup>-</sup> | Na <sub>2</sub> O | I.L. |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------|
| 63.41 | 19.2             | 6.07                           | 1.7                            | 2.56 | 0.82             | 3.38            | -               | 0.33              | 2.09 |

Se diseñaron cuatro tipos de morteros M[nSi] con un 5% de nano-SiO<sub>2</sub>, M[nAl] con un 5% de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M[nSi]:[nAl] con un 2,5% de nano-SiO<sub>2</sub> y 2,5% de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MN mortero normalizado de referencia. En todos ellos se utilizó 450 gr de cemento y 1350 g de arena por molde. La relación agua/material cementante fue de 0,47 y la de arena/cemento 3/1 de acuerdo a la Norma Europea EN 196-1:2005. Se fabricaron 6 probetas de 150x150x75 mm por cada tipo de mortero. Las probetas fueron desmoldadas a las 24 horas y ensayadas de acuerdo a la UNE-CEN/TS 12390 EX: 2008. Los datos de pérdida de masa fueron analizados estadísticamente mediante un análisis de la varianza con el programa StatGraphics v.5 (2000). El discriminante usado para las medias fue el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD) con un p<0.05.

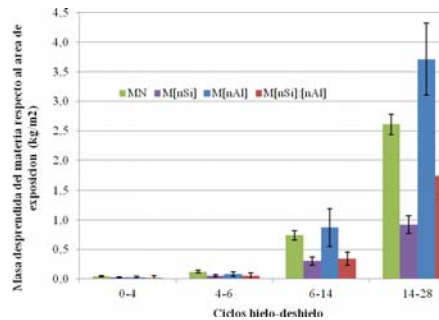
La distribución porosa de las probetas se determinó mediante el ensayo de porosimetría de intrusión de mercurio (PIM) de acuerdo a la norma ASTM D4404-84 (2004). Este ensayo fue llevado a cabo con un equipo Micromeritics, modelo Autopore IV 9500 que alcanza una presión máxima de 33.000 psi, cubriendo un rango de tamaño de poros entre 5 nm y 180 μm., con muestras de 3±0.01 g estabilizadas a 40°C hasta peso constante. El análisis termogravimétrico (ATG) se realizó de acuerdo a ASTM E1131:(2008), utilizando un analizador térmico simultáneo, marca Setaram, modelo Labsys Evo, con una balanza de precisión de 0,1 μg que permitió determinar la cantidad de CSH y de Ca(OH)<sub>2</sub> presente en cada mortero. Las micrografías se realizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM 6335F de microscopía electrónica equipado con un analizador de energía dispersivas de rayos X (EDX) Oxford Instruments, modelo X-Max de 80 mm<sup>2</sup> con una resolución de 127 eV a 5,9 KeV, para obtener imágenes mediante electrones secundarios (SE) y retrodispersados (back-scattering, BSEM).

## Resultados y Discusión

En la gráfica 1 se presentan los valores medios y su desviación estándar de los resultados obtenidos en los ensayos de hielo-deshielo.

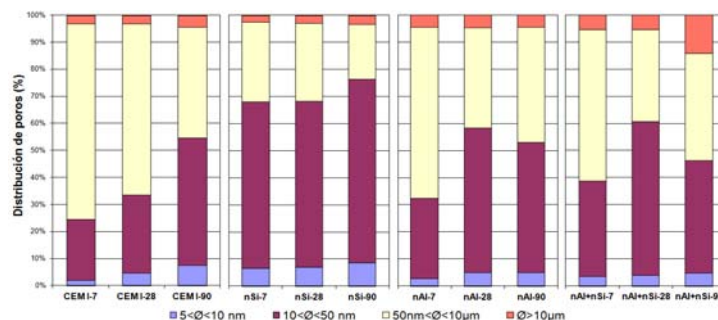
El deterioro producido por los ciclos hielo-deshielo comienza en la superficie del hormigón. La pasta cementicia que posee agua en sus poros capilares, se ve fuertemente dañada por tensiones de tracción al sufrir varios ciclos hielo-deshielo (Mao y Ayuta, 2008). Así, en la figura 1, se observa que hasta el sexto ciclo no hay diferencias significativas de pérdidas de masa entre los morteros ensayados. Sin embargo, al final del ciclo 14, los morteros MN y M[nAl] no presentan diferencias entre ellos pero si existen respecto a los morteros que contienen nano-SiO<sub>2</sub>. Esta situación desaparece después de 28 ciclos, existiendo diferencias significativas entre todos los morteros, siendo el que presenta un notable mejor comportamiento el mortero M[nSi]. Es de destacar que la pérdida de masa que experimenta este

mortero a los 28 ciclos es similar a la que experimenta el mortero con un 5% de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  con la mitad de ciclos de hielo-deshielo.



**Figura 1. Masa desprendida del mortero respecto al área de exposición ( $\text{kg}/\text{m}^2$ )**

Mao y Ayuta (2008) afirman que la congelación del agua en los poros capilares más grandes es la principal causa del daño del hielo en el hormigón estructural, por lo que se procedió al análisis de la distribución porosa. En la figura 2 se presenta la distribución de tamaño de poro que es una adaptación de la clasificación de Mindess (2003). Se establecen 4 rangos de tamaño de poro: macroporos ( $\text{Ø} > 10 \mu\text{m}$ ), capilares grandes ( $50 \text{ nm} < \text{Ø} < 10 \mu\text{m}$ ), capilares medianos ( $10 \text{ nm} < \text{Ø} < 50 \text{ nm}$ ) y capilares pequeños ( $5 \text{ nm} < \text{Ø} < 10 \text{ nm}$ ). En ella, se observa un mayor refinamiento de la estructura porosa del mortero M[nSi] en todas las edades con respecto al resto, resultando un mortero más compacto (Jo et al., 2007).



**Figura 2. Distribución de tamaño de poro de los morteros según la clasificación de Mindess (2003)**

En la tabla 2, se muestran la porosidad total y los tamaños de poro crítico de los morteros ensayados.

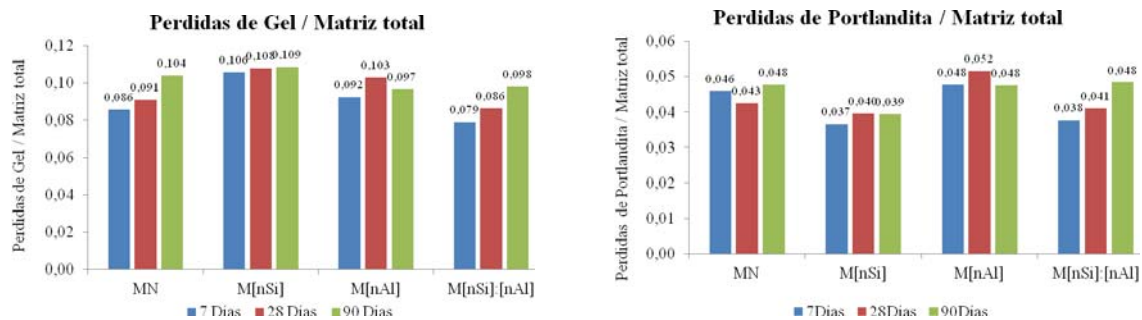
**Tabla 2. Tamaño de poro crítico y porosidad total de los morteros ensayados**

| Días curado | MN       |          | M[nSi]   |          | M[nAl]   |          | M[nSi]:[nAl] |          |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|----------|
|             | P. crít. | P. total | P. crít. | P. total | P. crít. | P. total | P. crít.     | P. total |
| 7           | 0,062    | 14,29    | 0,027    | 12,07    | 0,040    | 13,05    | 0,050        | 12,87    |
| 28          | 0,052    | 13,25    | 0,021    | 11,56    | 0,032    | 12,91    | 0,032        | 12,12    |
| 90          | 0,040    | 12,46    | 0,021    | 10,79    | 0,040    | 12,10    | 0,032        | 13,46    |

Las variaciones de porosidad total respecto al tiempo de curado, muestran que el avance del proceso de hidratación va cerrando la estructura porosa resultando valores de porosidad total decrecientes. La incorporación de la nano- $\text{SiO}_2$  afecta al tamaño de poro crítico reduciéndolo significativamente, de valores 0,062 a 0,021  $\mu\text{m}$  a los 28 días de curado. Esto es debido no solo al efecto de relleno de los poros del material por su granulometría nanométrica sino que la nano- $\text{SiO}_2$  modifica el proceso de hidratación actuando como núcleos de precipitación alrededor de los cuales se depositen los productos resultantes de la misma (Zhang, 2012). Cabe destacar la influencia de la nano- $\text{SiO}_2$  al ser utilizada conjuntamente con la nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La reacción puzolánica de la primera es prácticamente lineal con el

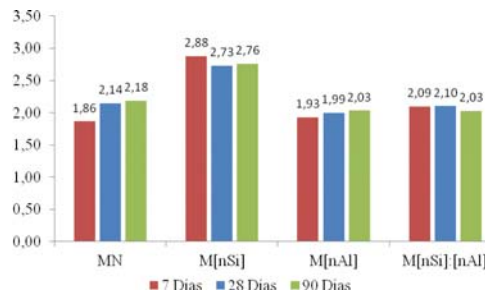
porcentaje de adición. Sin embargo, la distribución porcentual de los diferentes tamaños de poros es prácticamente homogénea para las dos muestras que contienen nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La porosidad total varía en función de contener o no nano- $\text{SiO}_2$ , por lo que en ultimo termino, el número de poros grandes, de los que depende en gran medida la durabilidad de un hormigón (Mindess, 2003), es mayor en el mortero que solo contienen nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , siendo ello coherente con los resultados frente a hielo-deshielo.

En la figura 3 se resumen los resultados del ATG. Se muestran los porcentajes de CSH, tomando como referencia las pérdidas de agua en un rango de temperaturas entre  $100^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$  y de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , tomando como referencia las pérdidas de agua en un rango de temperaturas entre  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$  (Rivera, 2004).



**Figura 3. Resultados del análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico muestra que los mayores aumentos en la cantidad de CSH están asociados a una disminución en la cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en función de la masa total. Este resultado permite afirmar que la mayor actividad puzolonica se da en el mortero con un 5% de nano- $\text{SiO}_2$ , esta adición reacciona con la portlandita, reduciendo su contenido, y formando mayor cantidad de geles CSH. En la figura 4 se muestra la relación entre las pérdidas de gel y las pérdidas de portlandita.

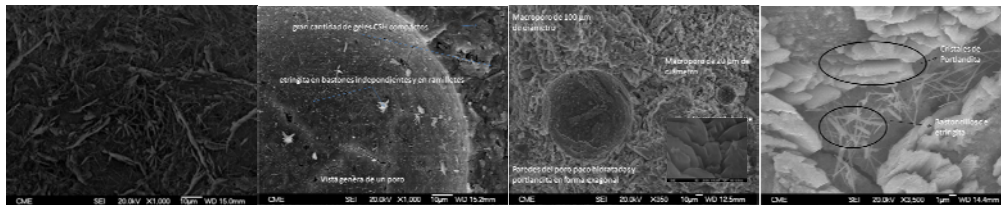


**Figura 4. Relación entre las pérdidas de gel y las pérdidas de portlandita**

En la figura 4, se observa que en prácticamente todas las edades de curado, los menores valores, son los que corresponde al mortero M[nAl]. Estos datos ponen de manifiesto que si la única reacción de formación de portlandita es la de hidratación de los silicatos del cemento, los geles formados con presencia de alumina experimentan cambios en la estequiometría, no produciéndose el consumo de la portlandita generada en ninguna reacción secundaria.

En la figura 5 se muestran las micrografías, a los 28 días de curado, de los morteros ensayados. En el MN (fig. 5(a)) se observa una gran cantidad de portlandita en forma de placas y que tapiza la pared de los poros y las zonas exteriores de los mismos. No se observa presencia de etringita. En M[nSi] (fig. 3(b)) se aprecia gran cantidad de geles CSH compactos, etringita en bastones independientes, en ramilletes y en forma de bola. No se aprecian cristales convencionales de portlandita. En la fig. 3(c) (M[nAl]) no se observa etringita definida, puesto que potencialmente ha derivado a monosulfoaluminatocalcico. Se observa gran cantidad de portlandita en poros pequeños. Por último,

en la fig. 3(d),  $M[nSi]:[nAl]$ , se observa gran cantidad de portlandita en bloques en los poros, y poca cantidad de etringita en bastoncillos dispuestos de forma desordenada, en la interfaz árido-pasta. Es de destacar que siempre que se ha añadido nano- $SiO_2$  se mantiene a edades largas una pequeña proporción de etringita



**Figura 5. Micrografías con microscopio electrónico de barrido (MEB) de los morteros ensayados**

## Conclusiones

La incorporación de 5% de nano- $SiO_2$ , produce en el mortero  $M[nSi]$  un notable mejor comportamiento frente a ciclos hielo-deshielo, siendo despreciable el efecto de la nano- $Al_2O_3$ . La nano- $SiO_2$  produce un refinamiento de la estructura porosa con reducción de la porosidad total como consecuencia de la menor cantidad de poros grandes debido a su mayor actividad puzolánica con gran formación de geles CSH. Sin embargo, en morteros con nano- $Al_2O_3$  los geles formados con presencia de alúmina experimentan cambios en la estequiometría, no produciéndose el consumo de la portlandita generada en ninguna reacción secundaria asociada a una mayor cantidad de poros grandes.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia y Tecnología, Proyecto BIA2009-14395-C04-04 y del Ministerio de Fomento proyectos C14/2006 y C01/2007.

## Bibliografía

- EHE. Instrucción de Hormigón Estructural. Serie Normativa. (2010). *Ministerio de Fomento*. Secretaría General Técnica. 4ª Edición 2010. Madrid.
- Jalal, M., Mansouri, E., Sharifipour, M., Pouladkhan, A. R. (2012). Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing  $SiO_2$  micro and nanoparticles. *Materials and Design*. **34**, 389–400.
- Jo B-W., Kim C-H., Tae G-h., Park J-B. (2007). Characteristics of cement mortar with nano- $SiO_2$  particles. *Construction and Building Materials*. **21**. 1351-1355.
- Kawashima S., Hou P., Corr D.J., Shah S.P. (2013). Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cement and Concrete Composite*. **36**, 8-15.
- Mao J., Ayuta K. Freeze-Thaw resistance of lightweight concrete and aggregate at different freezinh rates. *Journal of Materials in Civil Engineering ASCE*. **20**, 78-84.
- Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. (2003). *Concrete*. Prentice Hall, Pearson Education, Inc. Upper Saddle River, NJ 07458. 2nd Edition.
- Rivera Lozano, J. (2004). La hidratación de la pasta de cemento con adiciones activas. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.
- Said, A.M., Zeidan M.S., Bassuoni, M.T., Tian Y. (2012). Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*. **36**, 838–844.
- Sánchez, E.; Garcimartín M.A.; Jofré, C.; Burón M. (2010). Manual para el empleo del hormigón en obras agrícolas. *Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA)*. Madrid. España.
- Schmidt M, Amrhein K., Braun T., Glotzbach C., Kamaruddin S. Tänzer R. (2013). Nanotechnological improvement of structural materials.- Impact on material performance and structural design. *Cement and Concrete Composite*. **36**, 3-7.
- Zhang M.H., Islam J., (2012). Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strenght of concretes with high volumes of fly ash or slag. *Constr. Buil. Mater*. **29**, 573-580.
- Zyganitidis, I.; Stefanidou, M.; Kalfagiannis, N.; Logothetidis, S. (2011). Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with  $SiO_2$  nanoparticles. *Materials Science and Engineering B*. **176**, 1580-1584.