

RETRACCIÓN DE MORTEROS CON CEMENTOS TERNARIOS EN DISTINTAS ETAPAS DE HIDRATACIÓN Y ENVEJECIMIENTO

Antonia PACIOS ÁLVAREZ

Dr. Arquitecto

ETSII-UPM

Profesor Titular

antonia.pacios@upm.es

Mari Cruz ALONSO ALONSO

Dr. Ciencias Químicas

IETcc-CSIC

Profesor de Investigación

mcalonso@ietcc.csic.es

Christian PÉREZ HUERTAS

Ingeniero Industrial

ETSII-UPM

Ingeniero Industrial

christianphuertas@gmail.com

RESUMEN

Una de las propiedades que resultarán relevantes para dar viabilidad al empleo de cementos ternarios es su influencia en la fisuración a edades tempranas asociada a las deformaciones por retracción endógena. Para ello es necesario definir las condiciones de ensayo para evaluar correctamente los diferentes mecanismos que intervienen solapados en el proceso y sobre los que todavía existen importantes lagunas en el conocimiento. En este artículo se profundizará en el desarrollo de la retracción endógena principalmente, a escala macro y micro, en probetas de mortero referencia y morteros con sustitución de cemento de un 26% de escoria y 10% de ceniza volante. El presente trabajo se centra en estudiar el desarrollo de prestaciones físico-mecánicas en estado fresco y endurecido de las mezclas propuestas y en profundizar en los aspectos concretos de la influencia en la retracción endógena y por secado.

PALABRAS CLAVE: cementos ternarios, retracción endógena, estructura porosa, efecto de al temperatura

1. Introducción

El proceso industrial tradicional de producción de clínker para fabricar los cementos Portland es uno de los que más contribuye en la emisión de CO₂ (5% de las emisiones totales en el año 2010) y representa un gran consumo de energía (4600MJ/ton). Debido a ello, una de las estrategias seguidas para mejorar la sostenibilidad en la construcción es la selección de cementos con grandes volúmenes de materiales suplementarios como son las cenizas volantes y/o la escoria de alto horno, que reducen el consumo de clínker. Recientemente se ha incrementado el interés en el uso de filler calizo, de hecho los cementos portland tradicionales admiten en su formulación hasta un 5% de adición que puede estar constituido por filler calizo [1, 2].

En un principio los trabajos de investigación se han centrado en la sustitución de clínker por altos contenidos de cenizas volantes (30-50%). La razón principal al incorporar cenizas volantes es refinar la estructura porosa de las pastas de cemento por las reacciones puzolánicas secundarias a edades más avanzadas. En este estudio se comprueba que con la incorporación de altos contenidos de cenizas se reduce la porosidad total y el tamaño de poros. Pone en relevancia

además la posibilidad de conocer la conectividad de los poros a través del tamaño crítico de poro. Las resistencias a compresión a edades tempranas son bajas por su baja reacción puzolánica.

La escoria de alto horno se obtiene por enfriamiento brusco de una escoria fundida obtenida por la fusión del mineral de hierro en un alto horno. Es una adición mineral que se la identifica como activa ya que tiene propiedades hidráulicas [3]; en ambientes de adecuada alcalinidad genera fases hidratadas con propiedades cementantes. También aunque en menor medida, las escorias de alto horno presentan propiedades puzolánicas.

La combinación de ambos materiales en mezclas ternarias de cementos está ofreciendo mejores resultados que solamente el cemento Portland y las cenizas volantes [2-7]. Desde octubre 2013 se está trabajando en la revisión de de la norma EN 197-1, en la que se propone la clasificación de los cementos ternarios. Se ha pasado de 27 tipos de cementos normalizados a 33 donde se incorporan cementos con mas de un tipo de adición con propiedades hidráulicas complementarias y un contenido mínimo de 20%.

Estas mezclas están mucho menos estudiadas que las binarias, pero las investigaciones recientes han demostrado que pueden mostrar mejoras muy importantes respecto a las mezclas formadas por un solo tipo de adición mineral. Los estudios con mezclas ternarias se han incrementado en los últimos años, aunque la mayor parte de las investigaciones se han centrado en el desarrollo de prestaciones mecánicas [6, 8-11]. Espion et al. mostraron también en mezclas ternarias mejores prestaciones mecánicas que los cementos sin adiciones tras 28 días de hidratación [9].

Una de las propiedades que resultarán relevantes para dar viabilidad al empleo de cementos ternarios es su influencia en la fisuración a edades tempranas asociada a las deformaciones endógenas que se producen en hormigones de altas prestaciones, con altos volúmenes de pasta y materiales suplementarios, o con cementos que contienen adiciones.

A finales de los años 90, el Japan Concrete Institute propone la definición de: "Retracción endógena es la reducción de volumen macroscópica de los materiales cementantes cuando el cemento se hidrata después del inicio de fraguado. La retracción endógena no considera los cambios volumétricos debidos a pérdida o aportación de sustancias, variación de temperatura, aplicación de fuerzas exteriores o restricciones". Esta definición excluye claramente las deformaciones térmicas o las pérdidas de agua con el ambiente, y además considera el inicio de fraguado como el inicio de la retracción endógena. Otras definiciones diferencian entre deformación endógena y retracción por autodesecación. La deformación endógena se define como la deformación volumétrica de un material cementante, en condiciones isotérmicas y no sometida a fuerzas o acciones exteriores, mientras que la retracción por autodesecación es la deformación endógena de un sistema cementante fraguado debido a la retracción química.

Las diferencias en las definiciones radican en los mecanismos que intervienen y condiciones a considerar, tales como inicio de fraguado, efecto de temperatura, etc., factores sobre los que todavía existen importantes lagunas en el conocimiento.

El uso de altos contenidos de escoria (hasta 30%) causa una aceleración de la retracción química y los procesos de hidratación [12].

Como aplicación práctica, en el empleo de adiciones en tableros de puentes en Florida, los resultados en hormigones muestran que el empleo de altos contenidos de cenizas (20-35%) reducen la retracción de los mismos, mientras que el empleo de altos contenidos de escoria (50-

70%) aumentan la retracción. Sin embargo, al combinar un 50% de escoria y un 20% de ceniza las retracciones obtenidas son similares a las de los hormigones sin adiciones.

Es difícil extraer conclusiones del estudio de la revisión bibliográfica en los aspectos de retracción, precisamente por no ser estudios comparables. En principio, la incorporación de adiciones tales como escoria o cenizas volantes reducen la retracción endógena y de secado en valores de hasta un 50% con relación a los materiales de referencia; incluso con pequeñas adiciones de metacaolín se pueden encontrar reducciones considerables [13-15]. No es así cuando el material suplementario es el humo de sílice.

Los estudios de retracción llevan a resultados contradictorios si no se considera la técnica experimental empleada. Dado que la retracción endógena empieza durante o inmediatamente después del fraguado, el inicio de la medida necesariamente acompaña la transición entre una suspensión viscosa y un sólido poroso. Es por esto que estas medidas iniciales tienen una gran importancia. Se han empleado multitud de equipos que hacen muy difícil comparar los resultados, pues el tamaño de las muestras es muy diferente, así como la técnica de medida (volumétrica, superficial, en condiciones isotérmicas, etc.) [14]. Esto hace que los resultados sean inconsistentes.

En este artículo se presentan los resultados obtenidos para cemento ternario con sustitución de cemento de un 26% de escoria y 10% de ceniza volante. Es parte de un estudio más extenso en el que se evalúan otros cementos ternarios.

2. Programa experimental

Se ha diseñado un programa experimental que consta de una campaña de ensayos con el objetivo de entender las prestaciones de los cementos ternarios y su empleo en hormigones a través del comportamiento en morteros, dado que es una buena aproximación a las propiedades en hormigones. Las variables del estudio son las proporciones de distintas adiciones que junto con el cemento convencional formarán el material con propiedades hidráulicas de los morteros, y factores externos que pueden modificar sus propiedades como por ejemplo la temperatura o las condiciones medioambientales.

Con objetivo de ayudar a entender los resultados obtenidos con el estudio de la retracción, se realizó una caracterización del estado fresco y un estudio de la microestructura.

En la última parte de la campaña se amplió el estudio a otras propiedades mecánicas, buscando con ello aumentar el conocimiento de la influencia de estos cementos ternarios a la hora de utilizarlos en hormigones. Estas propiedades mecánicas son de uso común en el diseño estructural: resistencia a compresión y tracción, y módulo de elasticidad.

2.1. Materiales empleados

En la Tabla 1 se recoge la composición química (en % de óxidos) de cada una de las adiciones y del cemento. El cemento y la escoria presentan granulometrías muy similares, mientras que las cenizas volantes son más gruesas. La arena empleada es una arena normalizada CEN según UNE-EN 196-1:2005. Se trata de una arena de naturaleza silíceas (contenido en sílice superior al 98%) con un contenido en humedad inferior al 0,2%.

Se ha trabajado con morteros que presentan una relación agua/conglomerante de 0,5 y una relación 1:3 entre conglomerante y arena.

| | | Na ₂ O | K ₂ O | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO | SO ₃ | Tam. medio partícula (µm) |
|-----------|-----------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------------------|------|-----------------|---------------------------|
| S | Escoria | 0,42 | 0,49 | 10,39 | 45,50 | 0,29 | 36,57 | 7,46 | 0,005 | 11,50 |
| F | Ceniza | 0,77 | 4,51 | 24,94 | 3,64 | 6,29 | 51,97 | 1,65 | 0,15 | 19,50 |
| R1 | CEM I 42,5R/SR3 | 0,18 | 0,34 | 4,68 | 60,3 | 5,08 | 17,4 | 1,78 | 3,17 | 13,75 |

Tabla 1. Características de los materiales.

En la Tabla 2 aparecen resumidas las diferentes composiciones y dosificaciones del cemento portland y de las adiciones empleadas para la fabricación de los morteros utilizados en la campaña de ensayos, así como su nomenclatura.

| | OPC (%) | Escoria (%) | Ceniza (%) |
|------------|---------|-------------|------------|
| R1 | 100 | -- | -- |
| SF2 | 64 | 26 | 10 |

Tabla 2. Composiciones en porcentaje en peso de los componentes hidráulicos.

2.2. Campaña experimental

En la Tabla 3 aparecen de forma resumida las principales características de la campaña de ensayo.

| | Propiedad | Tipo de ensayo | Norma referencia | Edad |
|-------------------------------------|--|--|----------------------|--|
| Edades tempranas | Consistencia | Mesa de sacudidas | UNE-EN 1015-3:2000 | Estado fresco |
| | Inicio y final de fraguado | Aguja de Vicat | UNE-EN 196-3:2005 | Continuo hasta final de fraguado |
| | Variación de agua libre | Secado a 105°C | Procedimiento propio | ½, 1, 2,5, 7 y 24 h. (10, 21 y 37°C) |
| | Retracción | Cono de retracción | Procedimiento propio | Continuo durante 24 h. (10, 21 y 37°C) |
| Edades avanzadas (1-90 días) | Retracción | Retracción lineal con reloj comparador | UNE 80112:1989 | Diario hasta 90 días |
| | Pérdida de masa | Pesada de probetas | Procedimiento propio | Diario hasta 90 días |
| | Determinación agua libre | Secado a 105°C | Procedimiento propio | 90 días |
| | Porosidad total, distribución de poros | Porosimetría de mercurio | Procedimiento propio | 1, 7, 28 y 90 días |
| | Resistencias mecánicas | Flexotracción-compresión | UNE-EN 196-1:2005 | 1, 7, 28 y 90 días |
| | Módulo elástico dinámico | Frecuencia de resonancia fundamental | UNE-EN 14146:2004 | 28 y 56 días |
| | Módulo elástico dinámico | Ultrasonidos | UNE-EN 12504-4:2006 | 1, 7, 28 y 90 días |

Tabla 3. Campaña experimental realizada.

3. Resultados

De la campaña de ensayos planteada, se presentarán los principales resultados de retracción a edades tempranas y retracción y propiedades mecánicas a edades avanzadas. Se completan los resultados con la modificación de la porosidad.

3.1. Retracción a edades tempranas

Se puede observar en la Figura 1a las bandas de resultados obtenidas con los registros totales para los morteros de referencia (en negro) y los morteros con el conglomerante ternario SF2 (en rojo). En dichas gráficas se observa una alta variabilidad de comportamiento en el entorno de las primeras 2 horas y a partir de entonces una tendencia similar de crecimiento lento. El análisis del registro total indica que los morteros con cemento SF2 tienen una retracción ligeramente inferior a los morteros de referencia, lo que está en consonancia con los estudios de agua libre realizados y con resultados obtenidos por Akkaya et al [9].

Si consideramos la definición de retracción endógena del Japan Concrete Institute y con ello el tiempo de inicio de la retracción endógena como el tiempo de inicio de fraguado los valores se modifican de una manera importante. El tiempo de inicio de fraguado para el cemento R1 es de 2 horas y 55 minutos y el tiempo final de fraguado de 4 horas y 40 minutos. El cemento ternario tiene un retraso con respecto al cemento de referencia, siendo el tiempo de inicio de fraguado de 3 horas y 15 minutos y el tiempo de final de fraguado de 5 horas y 10 minutos. La consideración adecuada del tiempo de inicio es de especial relevancia cuando los ensayos se realizan a distintas temperaturas ambientales, como se observa en la Figura 1b, donde se aprecia claramente que la temperatura ambiental durante las primeras 24 horas afecta a la retracción a edades tempranas.

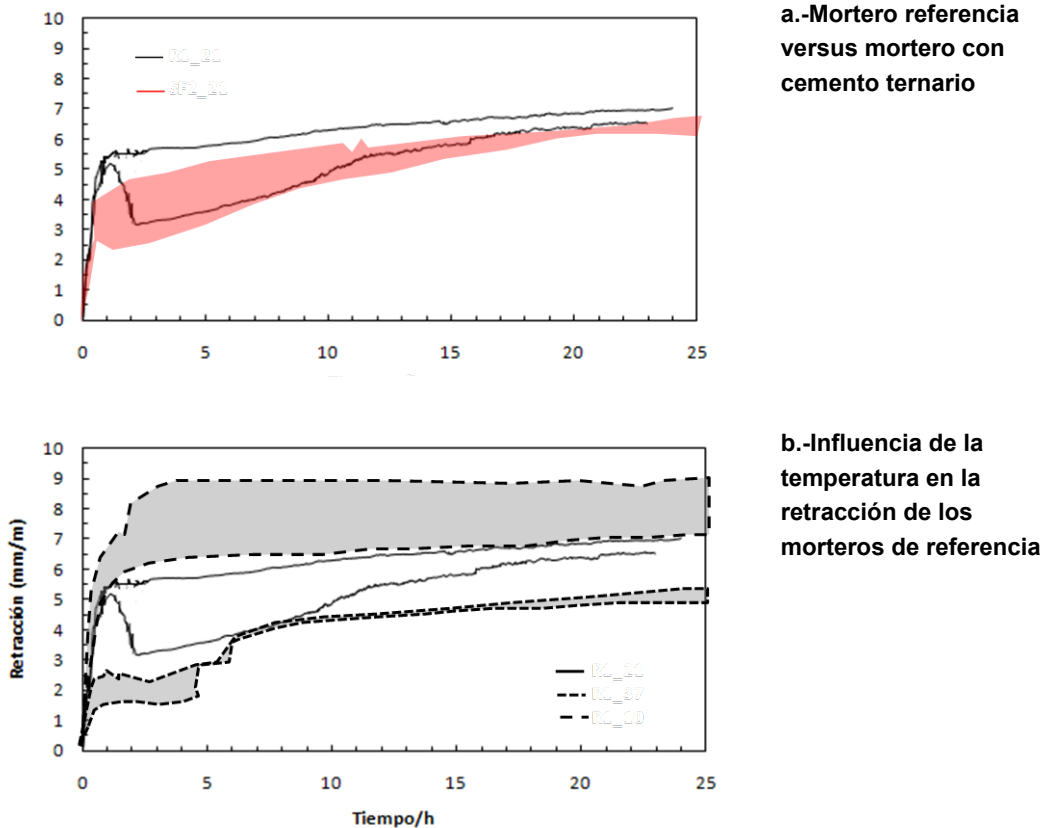


Figura 1. Retracción en las primeras 24 horas de los morteros con cementos ternarios, a distintas temperaturas.

3.2. Retracción a edades avanzadas

La Figura 2 recoge las curvas de retracción determinadas en probetas prismáticas para los morteros referencia R1 y SF2. En estos registros, el valor inicial se realiza a las 24 horas. La forma de la curva sugiere que a partir de los 80 días se produce una estabilización dimensional de las probetas. La retracción total comienza con una pendiente muy acusada hasta el entorno de los 10 primeros días, donde se aprecia un punto de inflexión, siendo la evolución de la retracción total a partir de entonces mucho más lenta. Sin embargo la retracción endógena no tiene un cambio de pendiente tan pronunciado.

Para la curva de secado se observa un cambio de pendiente a la misma edad que para la retracción total, a partir de la cual, debido a los efectos combinados de la retracción endógena y la retracción total se manifiesta una recuperación de la deformación, llegando a ser prácticamente nula en el entorno de los 90 días. Una evolución similar se observa con la serie de cemento ternario.

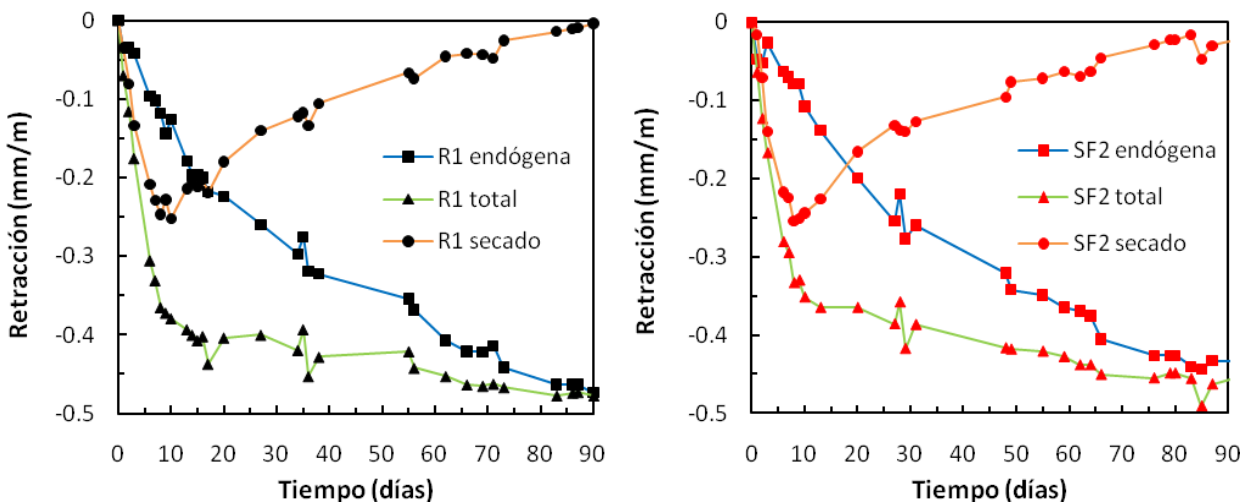


Figura 2. Retracción endógena, total y de secado para los morteros evaluados.

Las probetas aisladas del ambiente utilizadas para la determinación de la retracción endógena presentan una pérdida de masa continuada en el tiempo (no incorporadas a este trabajo); la serie SF2 se destaca con una mayor pérdida de masa. En el caso de las probetas en las que se permite un intercambio con el ambiente, la pérdida de masa se produce de forma brusca en los primeros 10 días y continúa con una masa que se mantiene prácticamente estable en el tiempo. Siguen una tendencia muy similar a las curvas de retracción.

3.3. Resistencia mecánicas

En la Figura 3 se muestran las gráficas de la resistencia a compresión y flexotracción con los resultados medios obtenidos para cada una de las series de morteros estudiados a las edades de 1, 7, 28 y 90 días. Puede observarse como la resistencia a compresión aumenta con el tiempo para las dos series, siendo su evolución muy parecida en todas ellas según avanza el tiempo. Cabe destacar que a 1 día la resistencia a compresión de la serie de referencia R1 es significativamente superior; con el aumento de la edad las resistencias a flexotracción se van igualando, siendo a 90 días cuando las resistencias de la serie SF2 superan al valor alcanzado por el mortero de referencia R1.

Se puede observar que la evolución de la resistencia a flexotracción es similar a la observada en los ensayos de compresión. Igualmente, la diferencia de resistencias a flexotracción entre el mortero de referencia R1 y el SF2 es muy acusada durante las primeras edades, y empiezan a igualarse las resistencias a edades más tempranas que en compresión, siendo a los 28 días muy parejas todas las resistencias a flexotracción y a los 90 días cuando las resistencias de la serie SF2 supera a la del mortero de referencia R1.

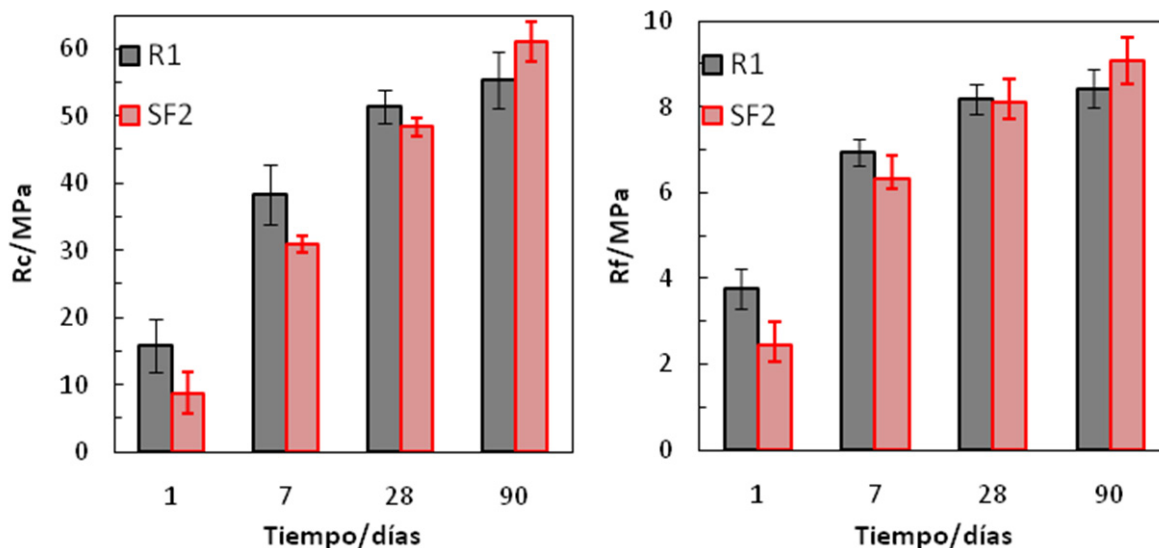


Figura 3. Resistencias a compresión (izquierda) y flexotracción (derecha) de probetas curadas a 20°C.

Los valores de la medida del módulo de elasticidad presentan la misma tendencia en cuanto a la evolución con la edad de los valores de resistencia a compresión.

4. Discusión de resultados

4.1. Retracción en las primeras 24 horas

El estudio de los resultados obtenidos, muestran una clara influencia de la temperatura en la retracción endógena inicial. Sin embargo se pueden observar claras discrepancias en función del valor que se considere de inicio de las medidas

Si se revisa la Figura 1 se identifican las primeras horas iniciales como horas de grandes variaciones relacionadas con que la transformación de una mezcla viscosa en un sólido poroso con cierta rigidez. Teniendo esto en consideración, y estudiando los registros desde el tiempo final de fraguado, los valores finales de retracción a las 24 horas son los que están en la Figura 4. Es importante destacar que no solamente se han reducido a la mitad los valores de retracción, sino que el efecto de la temperatura en la retracción también se ha visto modificado. De este modo los menores valores de retracción se obtienen a los 10°C.

Como consecuencia de estos resultados se pone de manifiesto la necesidad de realizar una campaña más extensa de retracciones a edades iniciales con estudios de hidratación para entender los mecanismos involucrados.

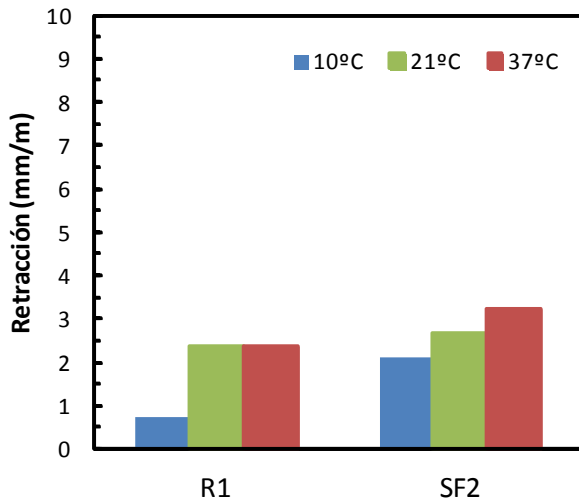


Figura 4. Valores de retracción con $t=0$ como la edad de final de fraguado

4.2. Retracciones en edades avanzadas

Los resultados que se recogen en la Figura 2 son suficientemente claros como para necesitar mayor discusión. Sin embargo sí conviene destacar que si bien las curvas de retracción son prácticamente iguales en valores y tendencias, no es así con las curvas de pérdida de masa (ver Figura 5). Los morteros con cemento SF2 para los mismos valores de retracción tienen una pérdida de peso ligeramente superior. Las diferencias se ponen de manifiesto en los 10 primeros días y a partir de ahí la variación de masa es prácticamente nula, por lo que la cantidad de agua libre presente, y con posibilidad de pasar al ambiente puede ser la explicación de que los morteros con cemento SF2 tengan una mayor facilidad para reducir su masa. Parece deducirse que la retracción endógena tiene una relación casi lineal con la pérdida de peso.

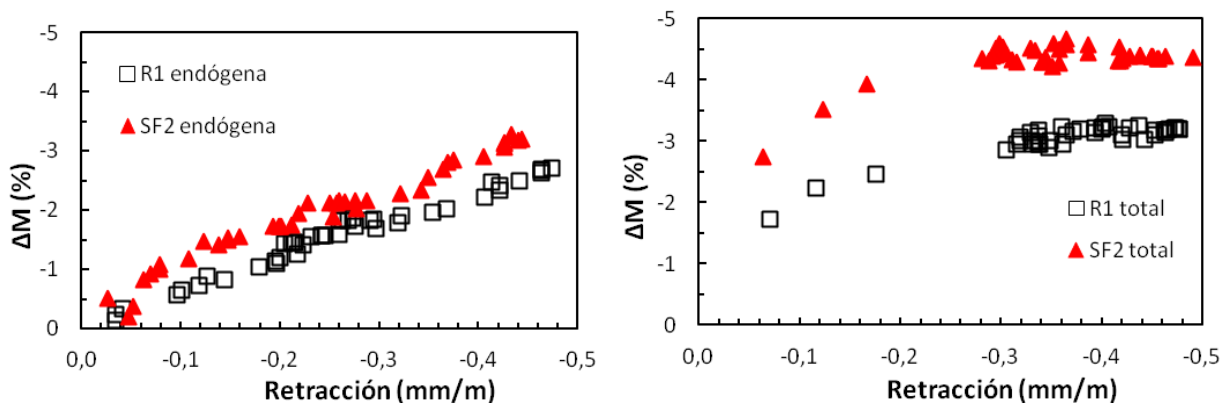


Figura 5. Relación entre los valores de retracción y la pérdida de masa en probetas aisladas (izquierda) y no aisladas (derecha) del ambiente.

4.3. Evolución de la porosidad

Como era de esperar los morteros de mayor edad presentan una porosidad menor que ya de por sí podría justificar las mayores resistencias mecánicas alcanzadas por el cemento ternario SF2 a los 90 días. Tan importante como la reducción de la porosidad volumétrica es la modificación del volumen de poros capilares de pequeño y mediano tamaño (ver Figura 6).

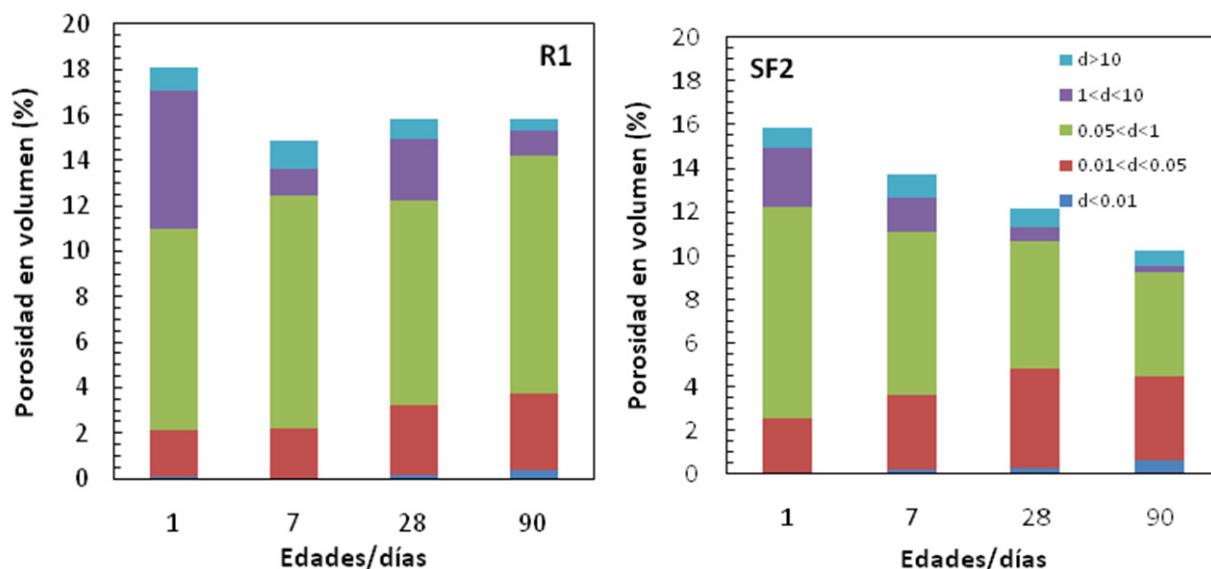


Figura 6. Porosidad en volumen por grupos de poros.

En el caso de la serie SF2 se observa una mayor disminución de la cantidad de poros de las regiones de macroporos, y capilares mayores y medianos según evoluciona el tiempo.

Siguiendo la tendencia de la serie R1, en las series con cementos ternarios también se produce un aumento de la cantidad de capilares pequeños y poros de gel, si bien, en este caso los capilares pequeños se reducen a los 90 días y el aumento de la cantidad de poros de gel es más significativo en estas series que en el de R1. Se construye por tanto una microestructura más fina.

5. Conclusiones

Del análisis y discusión de los resultados obtenidos es posible extraer las principales conclusiones:

- Las propiedades mecánicas de los morteros ensayados indican que el empleo de cementos ternarios son una propuesta viable, pues tienen similares prestaciones que los morteros referencia.
- La presencia de adiciones en las mezclas tiene un efecto claro sobre la velocidad de hidratación de los cementos ternarios; la temperatura de curado también juega un papel muy importante en la medida de la retracción a estas edades, pues influye directamente en los procesos de hidratación.
- Hay una alta inestabilidad del sistema en las primeras cinco horas, donde se produce la transformación de un estado viscoso a un esqueleto sólido poroso y rígido, que influye en la interpretación de los resultados de retracción endógena obtenidos. Se requieren estudios más extensos para poder entender y separar los mecanismos solapados relacionados con la retracción química y endógena en las primeras edades.
- La evolución de la estructura porosa con el tiempo es similar; sin embargo, desde las primeras edades se obtiene un efecto de refinado con la incorporación de las adiciones, fruto de las diferencias en los procesos de hidratación. Esto lleva asociado unas mayores resistencias mecánicas de las mezclas ternarias a la edad de 90 días.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la ayuda de financiación de contrato de investigación UPM y proyecto “IMPLEMENTACIÓN DE METODOLOGÍAS DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN PARA EXTENDER LA VIDA ÚTIL DE ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN”, BIA2011-22760 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

Referencias

- [1] VANCE, K., AGUAYO, M., OEY, T., SANT, G., & NEITHALATH, N. “Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limenstone and fly ash or metakaolin”. *Cement and Concrete Composites* , 39, 2013, pp. 93-103.
- [2] WONGKEO, W., THONGSANITGARN, P., & CHAIPANICH, A., “Compressive strength and drying shrinkage of fly ash-bottom ash-silica fume multi-blended cement mortars”, *Materials and Design* , 36, 2012, pp. 655-662.
- [3] HALE, W. M., FREYNE, S. F., BUSH Jr., T. D., RUSSELL, B. W. “Properties of concrete mixtures containing slag cement and fly ash for use in transportation structures”, *Const. and Build. Mat.*, 22, 2008, pp. 1990-2000.
- [4] YU, Z., & YE, G., “The pore structure of cement paste blended with fly ash”, *Construction and Building Materials*, 45, 2013, pp. 30-35.
- [5] BENTZ, T., SATO, T., VARGA, I., WEISS, W.J., (2012) Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures, *Cement and Concrete Composites*, 34, 2012, pp. 11-17.
- [6] ALONSO, M., CALVO, J. G., SÁNCHEZ, M., & FERNÁNDEZ, A., “Ternary mixes with high mineral additions contents and corrosion related properties”, *Materials and Corrosion* , 63, 2012, pp. 1078-1086.
- [7] TURK, K., “Viscosity and hardened properties of self-compacting mortars with binary and ternary cementitious blends of fly ash and silica fume”, *Construction and Building Materials* , 37, 2012, pp. 326-334.
- [8] De WEERDT, K., KJELLEN, K. O., SELLEVOLD, E., JUSTNES, H., “Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements,” *Cem. and Con. Composites*, 33, 2011, pp. 30-38.
- [9] ESPION, B., LEBON, B., PIERRE, C., GERMAIN, O., HELLEBOIS, A., “Characterisation of new ternary cements with reduced clinker content”, Proceedings de First International Conference on Concrete Sustainability (ICCS13), Tokyo, 2013.
- [10] ERDEM, T. K. y KIRCA, Ö., “Use of binary and ternary blends in high strength concrete”, *Const. and Build.*, 22, 2008, pp. 1477-1483.
- [11] WU, Z. y NAIK, T. R., “Properties of concrete produced from multicomponent blended cements”, *Cem. and Con. Rs.*, 32, 2002, pp. 1937-1942.
- [12] MERZOUKI, T., BOUASKER, M., KHALIFA, N. E., & MOUNANGA, P. “Contribution to the modeling of hydration and chemical shrinkage of slag-blended cement at early age”, *Construction and Building Materials* , 44, 2013, pp. 368-380.
- [13] AKKAYA, Y., OUYANG, C., & SHAH, S. P. “Effect of supplementary cementitious materials on shrinkage and crack development in concrete”, *Cement and concrete Composites*, 29, 2007, pp. 117-123.
- [14] EPPERS, S., *Assessing the autogenous shrinkage cracking propensity of concrete by means of the restrained ring test*. Tesis doctoral, Fakultät Bauingenieurwesen der Technischen Universität Dresden, 2010, 184 pp.
- [15] GÜNEYISI, E., GESOGLU, M., & ÖZBAY, E., “Strength and drying shrinkage properties of self-compacting concretes incorporating multi-system blended mineral admixtures”, *Construction and Building Materials* , 24, 2010, pp. 1878-1887.