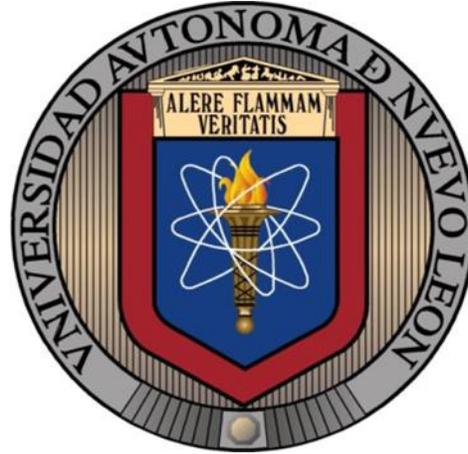


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**“USO DE ADITIVOS QUÍMICOS PARA MEJORAR LA DURABILIDAD DE
CONCRETOS DE ALTO DESEMPEÑO CON HUMO DE SÍLICE”**

**POR
ING. JENNIFER ANETTE CANUL POLANCO**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

MAYO, 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



“Uso de aditivos químicos para mejorar la durabilidad de concretos de alto desempeño con humo de sílice”

**Por
Ing. Jennifer Anette Canul Polanco**

Como requisito parcial para obtener el grado de
Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción

Director de tesis
Dr. Alejandro Durán Herrera

Co-director de tesis
Dr. Pedro Leobardo Valdez Tamez

Mayo de 2017

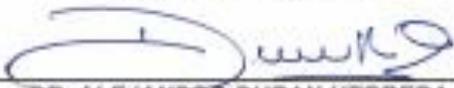
DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL - UANL.
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por este medio le comunico que la Ing. Jennifer Anette Canul Polanco, pasante de la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Estructural, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis denominada "USO DE ADITIVOS QUÍMICOS PARA MEJORAR LA DURABILIDAD DE CONCRETOS DE ALTO DESEMPEÑO CON HUMO DE SÍLICE", por lo que no tengo inconveniente en solicitarle que amablemente gire las instrucciones para dar paso a los trámites correspondientes y atender la solicitud del Examen de Grado de la Ing. Canul Polanco para cumplir con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra institución.

Agradeciendo de antemano la atención que se sirva brindar a la presente, le envío un cordial saludo y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración sobre el particular.

ATENTAMENTE,
San Nicolás de Los Garza, N.L.
A 16 de marzo de 2017



DR. ALEJANDRO DURAN HERRERA
DIRECTOR DE TESIS



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
DIRECCIÓN

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León
Presente. -

Estimado Dr. Juárez-Alvarado:

Por medio de la presente hago de su conocimiento que finalicé la evaluación de la Tesis con título "Uso de aditivos químicos para mejorar la durabilidad de concretos de alto desempeño con humo de sílice", que presenta la Ing. Jennifer Anette Canul Polanco, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, le comunico que después de ver leído, evaluado y constatado la calidad y los cambios sugeridos a la tesis, dictamino que la misma es **APROBADA**, siendo la fecha del examen de grado el 19 de mayo del presente.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

Atentamente
"Alere Flammam Veritatis"
Ciudad Universitaria, 17 de marzo de 2017

DR. PEDRO LEOBARDO VALDEZ TAMEZ
Evaluador de Tesis





Centro de Innovación Tecnológica Tel. : (01 722) 279 2900
para la Construcción
Prof. Isidro Fabela Norte 1517
Col. San Juan de la Cruz
50010 Toluca
Estado de México
www.holcim.com.mx

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL DE LA UANL
DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Presente:

Estimado Dr. Juárez:

Por medio de la presente hago de su conocimiento que finalicé la revisión de la(él) Tesis(Trabajo final) con título **"Uso de aditivos químicos para mejorar la durabilidad de concretos de alto desempeño con humo de sílice"**, que presenta la Ing. **Jennifer Anette Canul Polanco**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad del documento, dictamino que el mismo es **APROBADO** y la fecha del examen de grado será el (19/05/2017).

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que consideren pertinente.

Atentamente
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. a 21 de marzo de 2017

*Armando
Marines*
ARMANDO MARINES MUÑOZ
Evaluador externo
Comité de Evaluación

DEDICATORIA

A mi abuela María Luisa, a quién le prometí que le dedicaría el primer libro que fuese a publicar, a la mejor persona que conozco en este mundo, gracias por tanto amor y cariño.

También les dedico este libro a dos personas que impactaron mi formación académica y personal, y que su pérdida ha sido irreparable para mí; primero al Dr. Eric Iván Moreno (Q.E.P.D.), quien fue mi primer maestro de concreto y nunca dejó de enseñarme hasta el último de sus días. Segundo a mi querido amigo de toda la vida, Alfredo Gasca León (Q.E.P.D.), quien siempre me enseñó que debes hacer lo que te apasiona no importa que tan difícil sea.

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada quiero agradecerles a mis padres María Teresa y Oswaldo, y a mi hermano Osbi, quienes siempre han estado ahí para apoyarme emocionalmente y en todo lo que estuvo en su alcance durante mi formación académica. Mi prioridad siempre.

En especial al Prof. Alejandro Durán Herrera, quien siempre apoyó el proyecto, estuvo en todo momento, quien nunca dejó de apoyarme en los proyectos extracurriculares que se propusieron y tuvo la paciencia de enseñarme lo necesario. Sin usted este proyecto no hubiera sido posible.

Al Prof. Pedro Valdez Tamez, quien además de ser co-director de éste proyecto, siempre me apoyo como estudiante de maestría en todo lo que se necesitó para que este proyecto saliera adelante y en general mi estancia en la Universidad Autónoma de Nuevo León fuera la mejor posible.

Al Prof. Ole Mejlhede Jensen, por haberme instruido durante mi estancia en la Universidad Técnica de Dinamarca, haberme enseñado pacientemente y apoyado en todo lo necesario durante mis actividades ahí. Un excelente maestro.

Al Ing. Armando Marines, por haberse tomado la molestia de asesorarme de manera externa en el análisis de resultados de la tesis.

Al Dr. Rubén García Braham por haberse tomado la molestia de ayudarme con el análisis del polímero súper absorbente y su paciencia en el curso de análisis Termogravimétrico.

En especial a mi compañero de maestría Guillermo Hernández, quien me enseñó todo lo que sabía sobre concreto, me instruyó, me apoyó y compartió sus ideas en toda mi formación de la maestría.

A mis compañeros de maestría, Francisco Anguiano, Sergio Gutiérrez, José David Betancourth, Juan de León, Daniel Gálvez y Rogelio Pompermayer, quienes siempre estuvieron apoyándome desde el principio, me compartieron sus conocimientos y estuvieron presentes en todo momento. Los miembros del sótano.

A mis amigos, que a distancia siempre estuvieron apoyándome emocionalmente, Sam, Virginia, Sara, Sol, Santos, la fiirst, las babys, Miguel, no se que haría sin ustedes, los quiero muchísimo.

A los miembros académicos y administrativos del Instituto de Ingeniería Civil, que sin su labor diaria el proyecto no hubiera sido posible, en especial al Departamento de Tecnología del Concreto y al Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción.

Al Prof. Gerardo Fajardo, por haber impartido de manera extraordinaria la asignatura de corrosión, la cual fue importante para mi formación y finalización del proyecto.

A la Universidad Técnica de Dinamarca por su cálido recibimiento y apoyo durante mi estancia.

Al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAYCIT) por el financiamiento parcial del proyecto.

Y por último y no menos importante, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento del proyecto y haber creído en mi capacidad para realizarlo.

RESUMEN

Actualmente como eslabón entre el mundo y Norteamérica (EUA y Canadá), y como un elemento clave para el desarrollo económico del país, la construcción marítima en México es un sector en franco crecimiento con perspectivas que prometen acciones ambiciosas para la competitividad del intercambio de mercancía. Sin embargo, no existe una especificación directa para este tipo de infraestructura.

El ambiente costero es agresivo para las estructuras de concreto reforzado, según las normativas mexicanas se deben utilizar concretos de alto desempeño capaces de dar una vida útil de al menos 50 años sin necesidad de un continuo mantenimiento, que, en muchos casos impactan de manera negativa las operaciones marítimas. Además repercuten en pérdidas económicas cuyos montos suelen ser superiores a los que demandaría un proyecto diseñado para ser durable como inversión inicial. Un concreto con relación agua/cemento (a/c) de 0.40 o menor es considerado un Concreto de Alto Desempeño (CAD). A pesar de que una relación a/c baja en el concreto se percibe como un concreto con una matriz cementante densa y de baja permeabilidad, los CAD son susceptibles a sufrir contracciones atribuibles a la hidratación del cemento, y en consecuencia, agrietamientos a edades tempranas. Entonces, una a/c baja no necesariamente garantiza una vida útil de 50 años si la estructura sufre contracciones, y por consecuencia, agrietamientos a edad temprana.

Con base en los antecedentes ampliamente difundidos en la literatura técnica y científica a favor de 3 aditivos de última generación, se utilizaron para esta investigación: un polímero súper absorbente, un aditivo reductor de la contracción y un inhibidor de la corrosión base Nitrito de Calcio, los cuales tienen como función principal mejorar la estabilidad volumétrica del concreto y retardar el proceso de deterioro por corrosión. Aunado a esto se utilizó humo de sílice debido a la conocida capacidad de éste material de reducir la porosidad de la matriz cementante.

Se estudió la hidratación de la pasta cementante mediante el Modelo de Powers-Jensen y análisis Termogravimétrico para optimizar las cantidades de los cementantes, se midió la contracción química, autógena y por secado de las mezclas para observar el efecto del aditivo reductor de la contracción y los polímeros súper absorbentes. Por último, se realizaron pruebas de durabilidad como resistividad eléctrica superficial, coeficiente de migración de cloruros (NT BUILD 492) y cálculo de la vida útil para determinar el comportamiento del concreto en un ambiente de cloruros. El objetivo de la investigación fue desarrollar concretos con vida útil arriba de los 50 años, estable volumétricamente y de fácil consolidación.

ÍNDICE

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
2. JUSTIFICACIÓN	4
3. INTRODUCCIÓN	5
3.1. Concretos de alto desempeño con humo de sílice.....	5
3.2. Contracciones en los concretos de alto desempeño	7
3.3. Durabilidad de los concretos de alto desempeño base cemento portland-humo de sílice para construcción marítima.	9
4. ANTECEDENTES	13
4.1. Hidratación del cemento con relaciones a/c bajas y humo de sílice	13
4.2. Influencia del inhibidor de la corrosión base Nitrito de Calcio en el concreto	18
4.3. Uso de polímeros súper absorbentes en el concreto.....	22
4.4. Uso de reductores de la contracción en el concreto	25
5. OBJETIVOS	29
5.1. General	29
5.2. Específicos	29
6. HIPÓTESIS	30
7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
7.1 Caracterización de materiales	32
7.2 Diseño de mezclas.....	39
7.3 Propiedades en estado fresco	43
7.4 Propiedades en estado endurecido	43
7.5 Parámetros de durabilidad.....	44
8. ANÁLISIS DE RESULTADOS	47
8.1 Caracterización de materiales	47
8.2. Diseño de mezclas.....	60

8.3. Propiedades en estado fresco	63
8.4. Propiedades en estado endurecido	66
8.5. Parámetros de durabilidad.....	66
9. CONCLUSIONES.....	88
10. REFERENCIAS.....	92

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La construcción de concretos reforzados en zonas marítimas-costeras (ZMC) tienen un alto índice de deterioro por corrosión debido a la cantidad de cloruros presentes en el ambiente, reduciendo la durabilidad de la estructura. Por lo tanto, los concretos deben diseñarse y construirse para desempeñarse correctamente en el ambiente en que se utilizará el elemento.

En México, las construcciones de concreto reforzado en ZMC no tienen una especificación de desempeño por durabilidad, simplemente recomendaciones como relación a/c mínima, tipo de cemento y profundidad de recubrimiento [1]; simplemente recomendaciones. Comúnmente cuando se pretende construir estructuras “durables”, se recomienda incrementar la cantidad de cementante por metro cúbico. Sin embargo, las contracciones del concreto de alto desempeño debido su alta resistencia incrementan por las bajas relaciones a/c [2]. Dichas contracciones desestabilizan la estructura y resultan en agrietamientos sino son controladas. Por dichos agrietamientos y porosidad ingresan agentes agresivos por medio de difusión, capilaridad u otras formas; por ejemplo los sulfatos (SO_4), cloruros (Cl), el dióxido de carbono (CO_2), etc.

Las contracciones más comunes en el concreto son la contracción química, la contracción autógena y la contracción por secado. Las dos primeras son afectadas de manera negativa por aceleradores de la hidratación como lo es el nitrito de calcio, aditivo que se utiliza en concretos para construcción marina para inhibir la corrosión del acero de refuerzo. Esta investigación pretende incrementar la durabilidad del concreto en la ZMC por medio de la mitigación de la contracción autógena y por secado mediante el uso de aditivos reductores como lo son los SAP y el SRA.

Es bien sabido que para elaborar concretos durables, se tiene que obtener la mínima porosidad posible. Esto puede ser posible con el uso de puzolanas. Sin embargo, aun cuando la porosidad es mínima, el concreto cede al ambiente agresivo en el que se encuentra en cierto tiempo, claramente lo recomendable es que suceda en tiempos posteriores a los 50 años [3]. Por ejemplo en la ZMC, los cloruros presentes en el ambiente ingresan a través del concreto, y avanzan hasta llegar al acero de refuerzo; la solución a esto ha sido retardar el tiempo de difusión de los cloruros y/o por medio de la reducción de la porosidad como se mencionó anteriormente y por medio del uso de los inhibidores de la corrosión. El inhibidor base Nitrito de Calcio (CNI) fue el primero en inventarse para dicho uso [4]. De manera general, el CNI tiene la función de incrementar el umbral de cloruros antes de que el acero de refuerzo comience su despasivación, incrementando el tiempo de vida útil.

Por lo que, la durabilidad del concreto base cemento portland-humo de sílice incorporado con nitrito de calcio es una opción para maximizar el desempeño en ZMC sin necesidad de disminuir la relación agua/cemento (a/c) como lo proponen en las Normas Técnicas Complementarias del Reglamento de Construcción del Distrito Federal (NTC-RCDF) de 0.40 [1]. De igual manera, esto debe incluir la reducción de las contracciones para evitar las grietas.

2. JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, la inversión para infraestructura marítima ha crecido de manera significativa de 26,671.3 a 61,269 millones de pesos para el periodo comprendido entre 1995 y 2012 según las estadísticas de la Secretaria de Comunicaciones y Transporte (SCT). Para el período 2012-2018 se destinaron 62 mil millones de pesos para infraestructura marítimo-portuaria. Del 2012 al 2014 se invirtió un total de 22,431.73 millones de pesos [5]. En el Programa Nacional de Infraestructura (2012-2018) se menciona que los principales retos para los puertos mexicanos serán el adecuar su infraestructura para crear puertos de clase mundial que puedan recibir buques de última generación y que cuenten con la dotación apropiada de accesos terrestres (carretera y ferrocarril) que permitan aprovechar economías de escala y proyectar los puertos mexicanos como HUBs7 para el Pacífico y el Caribe [6]. Dicho esto, la construcción marítima demandará concretos de calidad apropiada para un máximo desempeño en las ZMC. La investigación tiene un enfoque sostenible en cuanto al uso del Concreto de Alto Desempeño (CAD, potencializando su desempeño por durabilidad y aportando a la industria un material funcional si la hipótesis fuese comprobada.

3. INTRODUCCIÓN

Actualmente, no existe una normativa mexicana para construcción marina; sin embargo, las normas NTC-RCDF y NMX C-403- ONNCE- 1999 (NMX-403) proporcionan recomendaciones de diseño por durabilidad. Ambas normativas coinciden en que la expectativa mínima de vida útil debe ser de 50 años, y en obras de infraestructura de mayor importancia, como presas y diques, debe ser de 100 años. Sin embargo, se identificaron ciertas diferencias en las especificaciones de dichas normativas. Por ejemplo, en la NMX-403 se indica una relación a/c máxima de 0.55 para concretos de alto desempeño por durabilidad y en otro apartado especifica una relación a/c de 0.50 para concretos diseñados con una durabilidad mínima de 50 años. Por otra parte, en las NTC-RCDF se especifica una relación a/c máxima de 0.40 para concretos en zonas marinas y se recomienda el uso de inhibidores de la corrosión como el nitrito de calcio. En resumen, se sugiere que para asegurar la vida útil de la estructura en construcciones de concreto marítimas, se debe diseñar con una relación a/c máxima de 0.40 y el uso de inhibidores de la corrosión. Una relación a/c de 0.40 o menor es propia de un Concreto de Alto Desempeño (CAD).

En general, los CAD se caracterizan por ser altamente durables y con propiedades mecánicas superiores a las de un concreto convencional [7]. Sin embargo, tienen una relación a/c baja que conduce a un incremento en la probabilidad de desarrollar grietas debido a la pérdida de humedad interna (autodesecación) [8].

Las vías principales por las cuales los cloruros ingresan al concreto son por la red de poros (permeabilidad) y las grietas [9]. Por lo que aunque los CAD tuviesen una menor permeabilidad debido a su baja relación a/c, si el potencial de agrietamientos incrementa, los cloruros pudieran ingresar a edades tempranas. Por lo tanto la combinación de usar una baja relación a/c y un medio de control en las contracciones debería conducir a disminuir el ingreso de cloruros.

3.1. Concretos de alto desempeño con humo de sílice

En los últimos años, el humo de sílice ha sido ampliamente utilizado en construcciones de concretos que demandan alto comportamiento mecánico y alta durabilidad.

El humo de sílice (SF, por sus siglas en inglés), es un material puzolánico, finamente pulverizado, compuesto por partículas esféricas y con un contenido de SiO_2 entre 85 y 98% dependiendo de su elaboración [10]. El SiO_2 de estructura amorfa reacciona principalmente con el Hidróxido de Calcio

(CH). El CH es producto de la reacción de los silicatos con el agua paralelamente a la producción de Silicato de Calcio Hidratado (C-S-H). El resultado de esta reacción es la formación de otro tipo de C-S-H. Este nuevo producto en la matriz cementante disminuye la porosidad en comparación de matrices sin éste C-S-H adicional [11].

Aunado a esto, la adición del SF a la matriz cementante provee un efecto físico; esto es debido a que cierta cantidad de SF no participa en la reacción puzolánica mencionada, sino que actúa como un polvo fino dentro la matriz cementante que genera puntos de nucleación para que los productos de hidratación se desarrollen y la reacción puzolánica tengan lugar con mayor facilidad. Esta propiedad en los polvos se conoce como efecto filler [12].

Considerando las ventajas del uso de este material, se deduciría que a mayor cantidad de SF en el concreto, mejor desempeño. Sin embargo, la adición del humo de sílice debe ser en cantidades controladas con base en la a/c. Esto debido a que dosificaciones altas impactan de manera negativa en la reología del concreto en estado fresco [13].

El C-S-H producido en matrices cementantes por la adición del SF tiene una relación calcio/silicio (Ca/Si) baja comparado con el C-S-H del cemento. El C-S-H de baja relación Ca/Si tiene la capacidad de ligar mayor cantidad de Aluminio que el de alta densidad, por lo que la presencia de este compuesto en altas cantidades (sustituciones del Cemento portland por SF mayores a 20%) provocaría una disminución de disolución de Ca y por lo tanto una mayor cantidad de álcalis serían consumidos. El consumo de álcalis tiene como consecuencia una caída del pH en la solución de poro. Si la solución de poro llega a un pH debajo de 10, fases como la etringita y el monocarbonato se desestabilizarían [12]. Por lo tanto una adecuada adición de SF es imprescindible al momento de elaborar concretos con este material.

Una vía muy confiable para determinar la cantidad de SF por adicionar a la matriz cementante, es mediante la técnica de Análisis Termogravimétrico (TGA) [14]. De manera general se determina la cantidad de CH producido por la hidratación del cemento; así como el consumo de CH del SF en una pasta rica en CH. Con ambos valores se calcula una relación sílice/cemento (s/c), dicha relación se utiliza para calcular la masa de SF que se quiere adicionar. Se desea obtener la cantidad suficiente para consumir todo el CH y evitar una sobresaturación de SF.

El modelado termodinámico es una herramienta que se puede utilizar para determinar la adición de SF de acuerdo a un objetivo planteado [14]; sin embargo el análisis de los datos que arroja son de

mayor complejidad. Por ejemplo, diagramas de fases pueden ser elaborados mediante esta técnica (ver figura 1).

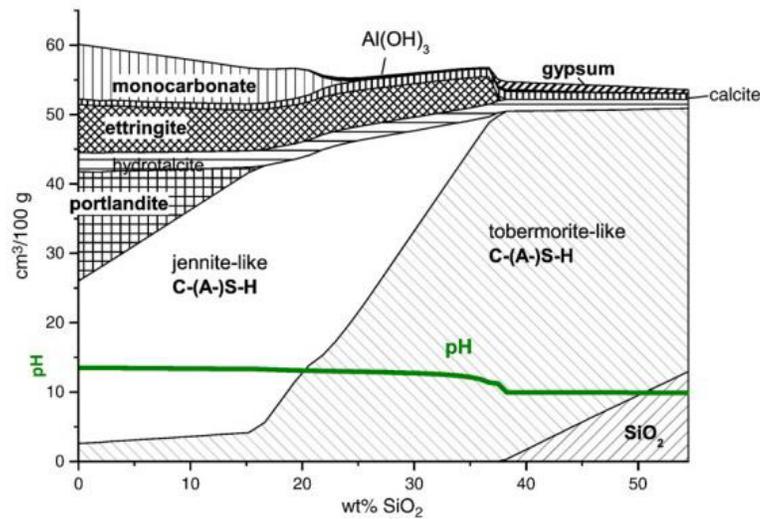


Fig. 1. Diagrama de fases de una pasta de cemento Portland con adiciones de humo de sílice para un grado de hidratación de 1 del cemento [12]

El área superficial del humo de sílice es mayor a la del cemento Portland [15], por lo que es común notar un efecto de aceleración en los tiempos de fraguado debido al incremento de la fineza en la matriz cementante. Esto pudiera reflejarse en un incremento en las contracciones y por ende en una posibilidad de generar grietas a edades tempranas.

3.2. Contracciones en los concretos de alto desempeño

Las contracciones en el concreto son las reducciones en el volumen de un elemento según su origen. Distintos tipos de contracciones pueden surgir en el concreto a edades tempranas o tardías y se clasifican en:

1. Contracción química
2. Contracción autógena
3. Contracción por secado
4. Contracción plástica
5. Contracción por carbonatación.

Al ser las 3 primeras mencionadas las de mayor impacto en las reducciones de volumen, el objetivo de esta investigación se centró en estudiar sus mecanismos y las formas de mitigarlas. La contracción química (CS, por sus siglas en inglés) es la reducción del volumen absoluto de la pasta debido los cambios de volumen que se presentan durante la hidratación del cemento [16]. La

medición del desarrollo de la contracción química es una forma de medir el proceso de hidratación, e indica que a mayor contracción química más activa será la hidratación del cemento o cementantes. La contracción autógena (AS, por sus siglas en inglés) es la reducción del volumen aparente de la pasta de cemento debido a la hidratación, es decir, la reducción sin contar el espacio de los vacíos. La medición de la AS se realiza de manera lineal después del fraguado inicial a temperatura constante y en un ambiente aislado, para evitar evaporación (figura 2).

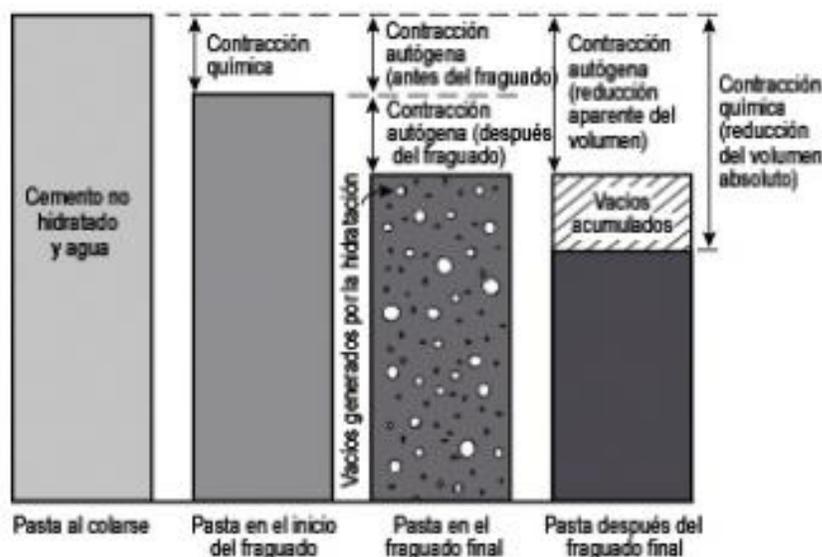


Fig. 2. Diferencia entre contracción química y contracción autógena [17].

La CS es un fenómeno natural que no puede ser detenido debido a que está directamente relacionada con la hidratación. Sin embargo, la contracción autógena puede ser mitigada o en su defecto disminuida por medio del curado interno (IC, por sus siglas en inglés), mediante el uso de cementos expansivos y a través de aditivos reductores de la contracción. Para esta investigación, el uso del curado interno a través de los SAP fue utilizado para mitigar la contracción autógena.

La contracción por secado (DS, por sus siglas en inglés) es la reducción de volumen debido a la pérdida de humedad en el concreto endurecido. Las deformaciones que se presentan están regidas por la cantidad de agua capilar en los poros, la humedad relativa y el tiempo de secado. Estas deformaciones se intensifican cuando se pierde toda el agua capilar del concreto y la evaporación empieza a ejercer inestabilidad en el agua de gel. Resultado de este fenómeno son los agrietamientos en forma de telarañas como se observa en la figura 3.

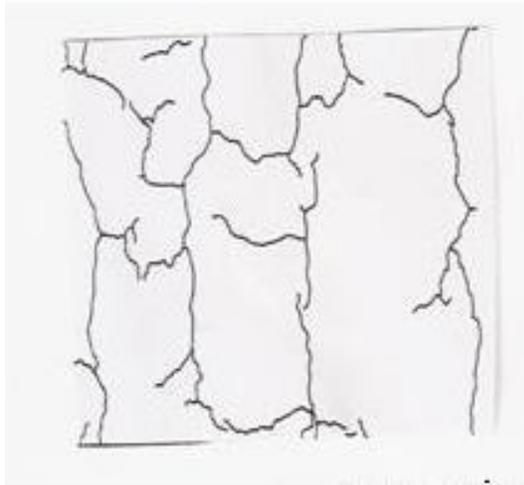


Fig. 3. Agrietamientos debido a la contracción por secado en el concreto [18]

Ante éste fenómeno, los aditivos reductores de la contracción (SRA) son utilizados para disminuir y retardar la contracción por secado. Su mecanismo de acción se centra en disminuir la tensión superficial de los poros para disminuir la evaporación del agua capilar. Así mismo, los SRA también disminuyen la AS debido a que mantienen la humedad relativa interna por mayor tiempo y retardan el proceso de autodesecación [19].

El estudio de los mecanismos que causan los agrietamientos lleva muchos años; sin embargo la contracción autógena empezó a ser de importancia debido al uso de los CAD con SF. Esto se debe a que alcanzan el doble de deformaciones en relación a los concretos convencionales a edades tempranas. En el caso de la DS, es de mayor importancia en concretos con a/c altas debido a que el tamaño de los poros es más grande y contienen mayor agua capilar en su interior.

Por lo tanto para esta investigación, aun teniendo un refinamiento de la estructura de poros de la pasta cementante al usar SF, las contracciones mencionadas deberán ser disminuidas para incrementar la durabilidad de los CAD.

3.3. Durabilidad de los concretos de alto desempeño base cemento portland-humo de sílice.

Cuando hablamos de durabilidad, nos referimos a su capacidad para resistir la acción de los agentes meteorológicos, ataques químicos, abrasión y otras condiciones de servicio [20]

La durabilidad está directamente relacionada con la vida útil. La vida útil es el tiempo en el que una estructura se mantiene en funcionamiento sin presentar indicios de falla, seguridad o estética

[20]. Por ejemplo, si diseñamos un concreto con criterios de durabilidad, después de examinar el ambiente en el que será elaborado dicho material, se puede estimar la vida útil esperada.

Sin embargo, la durabilidad del concreto está comprometida por el tiempo, no se puede saber con certeza si la estructura que se construyó durará lo esperado, y el ser humano promedio no vive 100 años para poder ser testigo. Por este motivo existen diversas pruebas rápidas que sirven para evaluar la calidad del concreto a edades tempranas y proyectar los resultados para calcular su comportamiento en tiempos posteriores.

Entre las pruebas rápidas existentes, se ha demostrado que la Resistividad Eléctrica Superficial (SER, por sus siglas en inglés) y el Coeficiente de Migración de Cloruros (CMC, por sus siglas en inglés), son prácticas, confiables, están correlacionadas y son útiles para analizar la posible durabilidad del concreto [21]. Así mismo, estas pruebas son utilizadas para establecer especificaciones por durabilidad y de manera general, los valores que proporcionan son un indicador indirecto de la calidad de la pasta cementante.

La SER, de acuerdo a la norma AASHTO TP 95 [22], es un ensayo no destructivo, basado en los cuatro puntos de Webber, que consiste en aplicar una corriente alterna a la superficie del espécimen del concreto, para medir el cambio de potencial producido por el paso de dicha corriente (ver figura 4). Los valores de la corriente aplicada y la caída del potencial medido en el área afectada, se usan para calcular la resistividad eléctrica superficial del concreto.

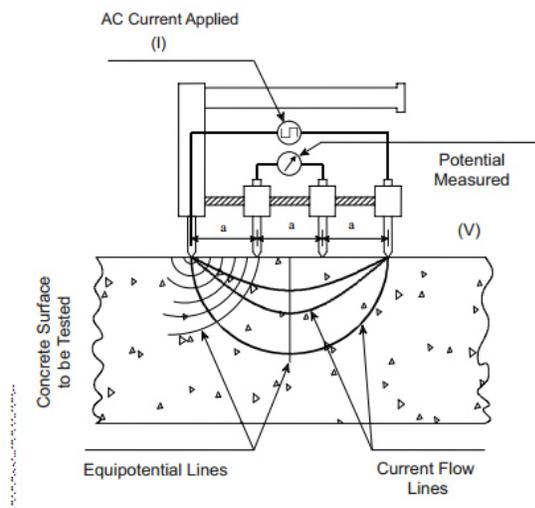


Fig. 4. Resistividad Eléctrica Superficial de acuerdo a los 4 puntos de Webber [22]

El Coeficiente de Migración de Cloruros, de acuerdo a la norma NT BUILD 49 [23], es un ensayo destructivo que consiste en obtener probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 5 cm de espesor de un cilindro de 10cm x 20cm. Dichas probetas son colocadas en una solución anódica (solución con NaOH) y en una catódica (solución con NaCl). Una vez armado el equipo como se observa en la figura 5, se aplica un voltaje es aplicado en el rango de 30V a 60V (dependiendo de la densidad de la pasta cementante) para promover la migración de iones Cl⁻ de la solución catódica hacia la solución anódica. Después del voltaje aplicado se desmonta el equipo y se mide el frente de cloruros en las probetas (penetración de cloruros). Con los datos obtenidos, se utiliza la ecuación 1 para determinar el CMC.

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273+T)L}{(U-2)t} \left(X_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273+T)LX_d}{U-2}} \right) \quad (1)$$

Donde:

D_{nssm} es el Coeficiente de migración de cloruros en estado no estacionario, $\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$; T es el promedio de la temperatura inicial y final en la solución anódica, °C; U es el valor absoluto del voltaje aplicado, V; L es el ancho del espécimen, mm; t es el tiempo que llevo la prueba, hrs; X_d , promedio de las medidas de las distancias que penetran los cloruros, mm.

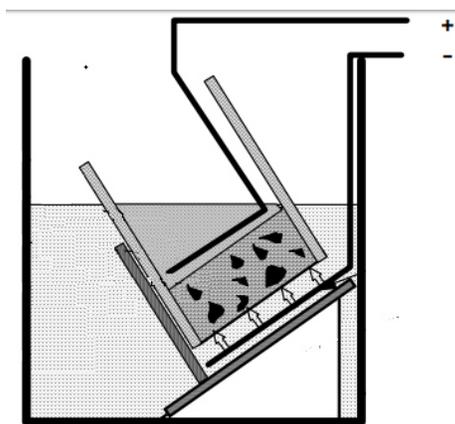


Fig. 5. Ilustración del experimento para calcular el Coeficiente de Migración de Cloruros en un estado no estacionario [23].

Para el cálculo de la vida útil, diversos modelos se han desarrollado a lo largo de los años, por ejemplo, el service life 365, elemento finito, modelos termodinámicos, entre otros. Así mismo, en todos los modelos (o en su mayoría) que son elaborados para éste propósito, se relacionan con el ambiente en el que se desea construir o se construyó la estructura, por ejemplo, en un ambiente

donde la carbonatación es el principal mecanismo de deterioro de la estructura, el cálculo de vida útil se haría con base en el coeficiente de carbonatación.

En esta investigación, el cálculo de vida útil se realizará de acuerdo a una correlación entre el Coeficiente de Migración de Cloruros y la Resistividad Eléctrica Superficial. Una vez obtenido el CMC, se utiliza la segunda Ley de Fick en estado no estacionario, para calcular el tiempo en que los cloruros llegarían al acero de refuerzo (ecuación 2).

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 * \sqrt{Dt}}\right) \quad (2)$$

Donde:

C_s es la concentración superficial de cloruros, %; C_x , es la concentración a una distancia x o umbral de cloruros, %; C_0 es la concentración inicial, %; D es el CMC, $m^2/s \times 10^{-12}$, t es el tiempo. El valor de erf se obtiene de unas tablas en donde el argumento del error ha sido previamente calculado []. Estos valores han sido calculados con una ecuación diferencial. Ver ecuación 3.

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (3)$$

Los valores de las concentraciones pueden ser calculados con la norma nórdica **NT Build 208** o tomadas de artículos científicos. La ecuación 2 tiene sus limitaciones, tales como:

1. El uso de esta ecuación es solamente para la zona del concreto expuesta a los cloruros de manera sumergida, no se incluye la zona de salpicaduras (Splash) o la zona expuesta a la atmósfera [24].
2. No considera la capacidad de la fase C_3A de formar sales de Friedel.
3. No considera los cambios en la concentración de cloruros
4. Las contracciones y grietas que aceleren la entrada de los cloruros.
5. La hidratación de los cementantes incrementa con el tiempo [25].
6. No considera además del cloruro, la reacción simultanea de otros agentes agresivos.

4. ANTECEDENTES

Los concretos de alto desempeño se empezaron a utilizar debido a su eficiencia de tener una resistencia a agentes agresivos en el ambiente en comparación a un concreto convencional [8] Sin embargo para obtener estas propiedades, las siguientes recomendaciones deberán llevarse a cabo:

1. Relaciones a/c bajas [26].
2. Uso de cementantes suplementarios como el SF [26]
3. Uso de aditivos Superplastificantes (SP) o reductores de agua de alto rango
4. Ser una mezcla autocompactable de fácil consolidación

Para esta investigación, los 4 puntos mencionados con anterioridad fueron tomados en cuenta para la elaboración del CAD. Aunado a esto, se condicionó la disminución de los agrietamientos mediante el uso de aditivos reductores de la contracción para *el control de las contracciones* y el uso de un inhibidor de la corrosión base nitrito de calcio. Esto debido a que el CAD propuesto era para desempeñarse en un ambiente marino y en ciertas normativas, el uso de los inhibidores de la corrosión es obligatorio.

4.1. Hidratación de mezclas de cemento-humo de sílice en relaciones a/c bajas.

Los formación de los productos de hidratación en una pasta de cemento portland son distintos a los de una pasta hecha con cemento portland y humo de sílice; así como la estructura de una pasta de cemento de relación a/c de 0.6 no es la misma que una pasta de cemento de relación a/c de 0.3 (ver figura 6). La porosidad cambia en la pasta dependiendo de la cantidad de agua disponible para la hidratación, la cantidad de polvos, la composición química de estos, entre otros factores.

El modelo de hidratación de Powers [27], es un análisis profundo acerca de las propiedades físicas de la pasta de cemento bajo un análisis microestructural. Este modelo, de manera general describe la existencia de diferentes tipos de agua de acuerdo a la forma en que están enlazadas en los productos de hidratación o fuera de ellos, como lo son:

1. Agua ligada en hidróxidos, por ejemplo, el hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
2. Agua ligada en enlaces covalentes
3. Agua ligada en enlaces de hidrógeno
4. Agua adsorbida, es decir agua enlazada por fuerzas de van der Waal's
5. Agua zeolítica, que no es considerada como agua ligada, debido a que solamente es empaquetada entre las capas de los cristales o en los intersticios de la estructura.

6. Agua de red, que tampoco es considerada como agua ligada, también llamada agua de cristalización, que por los principios constituyentes de las redes cristalinas no puede ser considerada agua químicamente ligada.

A partir de las bases de este modelo, Jensen & Hansen [28-29], clasificaron el agua en la pasta de cemento con respecto al tipo de enlace de la siguiente manera:

1. Agua químicamente ligada (b_w),
2. Agua físicamente ligada/agua de gel (p_w)
3. Agua capilar, que es el agua libre en los poros para hidratar el cemento.

En la introducción se explicó el la Contracción Química (CS), fenómeno que fue descubierto por Le Chatelier en uno de sus experimentos. Powers adoptó este fenómeno y en sus mediciones obtiene un valor aproximado de 6.4 ml/ 100g de cemento, sin embargo este valor está en función del tipo de cemento. La CS incrementa conforme se van formando los productos de hidratación; el espacio que ocupan esos poros en la figura 6, es el volumen de CS.

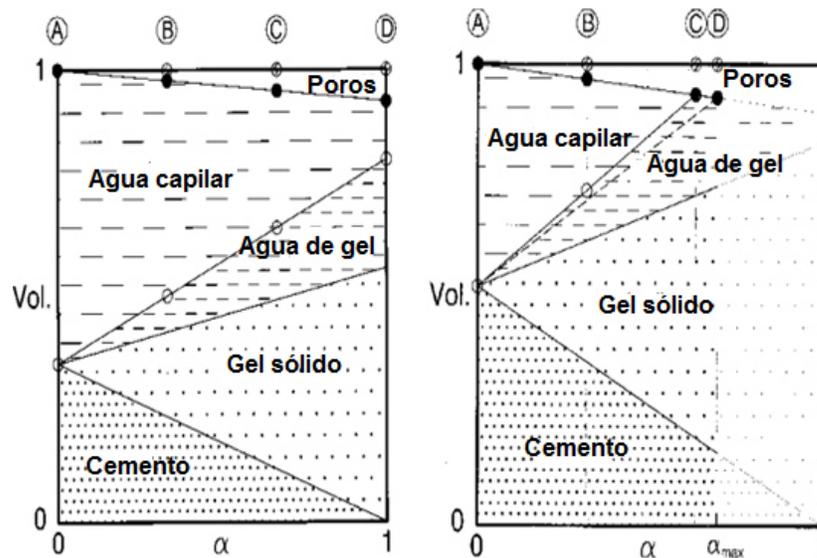


Fig. 6. Fase volumétrica entre pastas de cemento de relación a/c 0.5 (izquierda) y 0.3 (derecha) [28].

Según los trabajos de Jensen basado en el Modelo de Powers, obtuvo que el b_w en una pasta de cemento es de 0.23 g de agua por cada g de cemento (g/g) y el p_w es de 0.19 g/g; por lo tanto para una hidratación completa del cemento (grado de hidratación igual a 1, debe utilizarse una relación a/c de 0,42 o mayor debe ser usada (ver ecuación 4).

$$w/c_1 = (bw + pw) \quad (4)$$

Donde w/c_1 es la relación a/c mínima para una hidratación de 1. Sin embargo, esta ecuación es para pastas de cemento que no tienen curado, es decir un sistema cementicio aislado de agua externa o cerrado. Entonces, si tenemos una pasta que tendrá acceso a agua de curado externo (o sistema cementicio abierto), es posible que una relación a/c menor a 0.42 alcance una hidratación de 1 debido a la disponibilidad de agua capilar.

Las condiciones de ambos sistemas de hidratación son explicados detalladamente en el trabajo de Jensen [30]. En dicho trabajo se explica que un sistema de hidratación abierta tiene acceso a agua de curado interno y/o externo y que un sistema cerrado está ausente de agua de curado interno y/o externo.

Aunado a esto, Jensen [31] extiende el modelo de Powers y agrega un sistema cementante binario con Cemento Portland-humo de sílice. Por ejemplo en la figura 7, se puede observar que para una relación de 0.40, con cierta adición de SF en un sistema cerrado no se obtiene una hidratación de 1; sin embargo, en el sistema abierto con acceso a agua de curado, el agua ocuparía el espacio de la contracción química, y además alcanzaría la hidratación completa. Es importante mencionar que el modelo asume que tanto el cemento portland como el SF se hidratan al mismo tiempo.

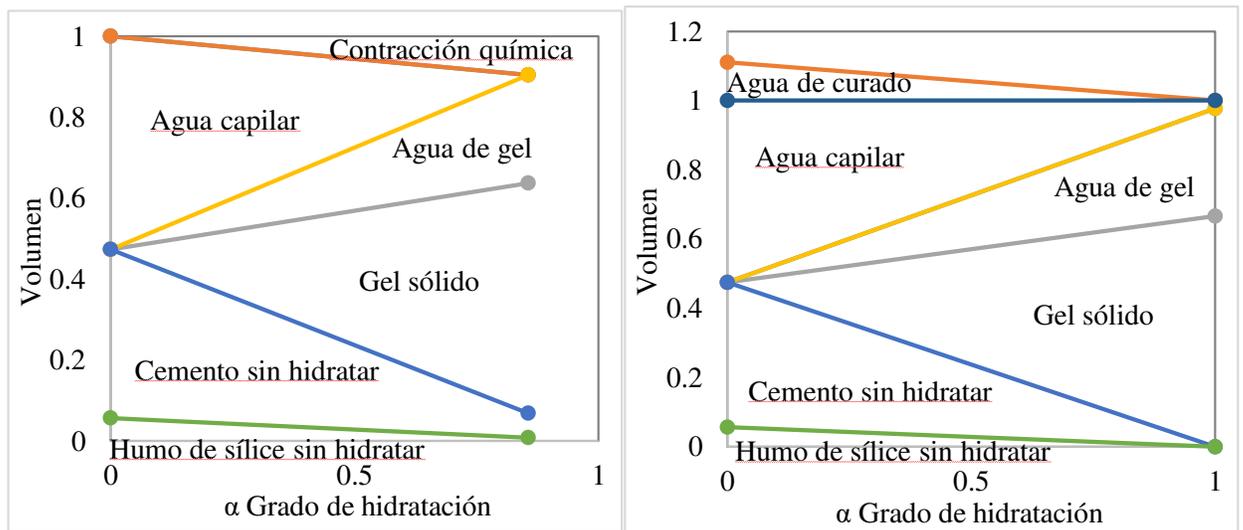


Fig. 7. Sistema de hidratación cerrado y abierto binario base cemento portland-humo de sílice con relación a/c de 0.40.

Como en todo modelo, existen ciertas limitaciones, en el caso de éste, tenemos que inclusive el sistema de hidratación abierta tiene una relación a/c mínima que puede alcanzar un grado de

hidratación de 1. Para un sistema abierto, de solo cemento portland, la relación a/c mínima puede llegar a ser menor de 0.42, debido al acceso de agua adicional la mencionada relación a/c máxima está condicionada por la porosidad inicial. En el trabajo de Jensen & Hansen [28-29] se describe que la suma de los volúmenes de la CS (ecuación 5), agua capilar (ecuación 6), agua de gel (ecuación 7), agua ligada o gel sólido (ecuación 8) y de cemento (ecuación 9) es igual a 1. Aunado a esto, se hace referencia a la porosidad inicial, que es la relación entre la relación a/c y la suma de la relación a/c más la relación de las densidades del agua y el cemento (ver ecuación 10). La porosidad inicial es el volumen de agua.

$$V_{CS} = (p_c) (6.4^{-5}) (1 - p) a \quad (5)$$

$$V_{cw} = p - (p_c/p_w) (0.19 + 0.23) (1 - p) a \quad (6)$$

$$V_{gw} = (p_c/p_w) 0.19 (1 - p) a \quad (7)$$

$$V_{gs} = (1 - p_c 6.4^{-5} + (p_c/p_w)0.23) (1 - p) a \quad (8)$$

$$V_c = (1 - p) (1 - a) \quad (9)$$

$$p = \frac{w/c}{(w/c) + (p_w/p_c)} \quad (10)$$

Donde: V_{cs} es el volumen de contracción química, V_{cw} es el volumen de agua capilar, V_{gw} es el agua de gel y V_{gs} es el agua de gel sólido, V_c es el volumen de cemento, p es la porosidad, α es el grado de hidratación, p_c es la densidad del cemento y p_w la densidad del agua; p = porosidad, w/c es la relación a/c y p_w/p_c es la relación de la densidad del agua y la densidad del cemento.

La suma de los volúmenes de gel de agua, agua ligada y cemento sin hidratar es igual al grado de hidratación máximo en un sistema abierto (α_{max}), y dicha sumatoria es igual a 1 (ver ecuación 11); esto sucede cuando ya no hay agua capilar en la pasta, es decir el cemento portland ya no tiene agua de reacción. Así mismo, si despejamos las ecuaciones 7 a la 9 en la ecuación 10, se obtiene el grado de hidratación máximo en términos de porosidad inicial (ecuación 12).

Para obtener el valor de la relación a/c mínima que se hidrataría en un sistema abierto, usamos la ecuación 10 y colocamos los valores de porosidad inicial en términos de relación a/c en la ecuación 12 y obtenemos el grado de hidratación máxima en términos de w/c (relación a/c). Los valores de las densidades del agua y el cemento son conocidas y se obtendría que para un sistema abierto, la relación a/c mínima que se hidrataría sería 0.36.

$$V_{gw} + V_{gs} + V_{uc} = 1 = \alpha_{max} \quad (11)$$

$$\alpha_{max} = \frac{p}{1.1(1 - p)} \quad (12)$$

Sin embargo, las ecuaciones de la 5 a la 12 son para un sistema de hidratación de solo cemento portland. Por lo tanto, la incorporación del SF modifica las ecuaciones y éstas pueden ser adaptadas de acuerdo a la reacción del SF en la pasta.

De acuerdo con los trabajos de Sellevold [10], el humo de sílice adsorbe 0.5 g/g de agua entre las capas de C-S-H y no liga agua químicamente adicional a la provista por el hidróxido de calcio (1mol/por mol de CaO). Por lo que la ecuación 12, se transforma en la ecuación 13 para un sistema con SF, debido a que se considera el 0.5 de agua adsorbida debido a la reacción puzolánica de la SF con el hidróxido de calcio producido por el C-S-H del cemento portland, y éste se multiplica por la relación sílice/cemento (s/c); así mismo observamos que la relación a/c mínima para sistema cerrado se incrementa cuando se utilizan adiciones de SF.

Aunado a esto, Jensen [32] determinó la CS del humo de sílice con hidróxido de calcio con una relación molar Ca/Si de 1.5 y obtuvo un valor de 22 ml/100 g de humo de sílice. Por lo que en la ecuación 14, la cual es utilizada para calcular la relación a/c mínima para un sistema de hidratación binario abierto, se considera la contracción química tanto del cemento como del SF y la relación s/c . En este proyecto, se utilizaron las ecuaciones de la 13 a la 16 fueron usadas para el diseño de la pasta cementante. La ecuación 15, nos da la cantidad de agua de curado interno que necesita una pasta para obtener el grado de hidratación máximo y detener la contracción autógena; en la ecuación 16 se obtiene la cantidad de agente de curado interno que está en función de su absorción y desorción, en este proyecto se usaron los SAP.

$$W/c_{closed} = 0.42 + 0.5 (s/c) \quad (13)$$

$$w/c_{min} = 0.42 + \left[P_w * (C_{S_{cem}} + C_{S_{sf}}(s/c)) \right] + 0.5(s/c) \quad (14)$$

$$IC_w = (Cem)[0.42 + 0.5(s/c)] - (w/c) \quad (15)$$

$$IC_s = \frac{(IC_w/abs)}{des} \quad (16)$$

Donde: w/c_1 es la relación a/c mínima en un sistema cerrado para un grado de hidratación de 1; w/c_{closed} es la relación a/c mínima en un sistema cerrado para un grado de hidratación de 1 para sistema binario (cemento portland- humo de sílice); w/c_{min} relación a/c mínima en un sistema abierto para alcanzar un grado de hidratación de 1; $C_{S_{cem}}$ es la contracción química del cemento, ml/100g de cemento; $C_{S_{sf}}$ es la contracción química del humo de sílice, ml/100g de sílice; IC_w es el agua de curado interno, kg/m^3 ; Cem es la cantidad de cemento, kg/m^3 ; w/c es la relación a/c de la pasta; IC_s es la cantidad de SAP; abs es la absorción del SAP; des es la desorción del SAP.

4.2. Influencia de los inhibidores de la corrosión base Nitrito de Calcio.

La corrosión del acero de refuerzo por la presencia de cloruros es un proceso electroquímico del metal que se transforma en compuestos solubles. Los átomos de la superficie del metal (cationes) quedan expuestos al medio (solución de poro) y generan fuerzas de atracción-dispersión en el metal provocando una desestabilización del material; esto tiene como consecuencia la atracción de moléculas del medio que provocan la oxidación.

El acero de refuerzo es estable en un ambiente alcalino como el concreto por lo que se forma una capa pasivante que inhibe el proceso de oxidación; sin embargo la capa pasiva se ve comprometida cuando los cloruros llegan hasta el acero.

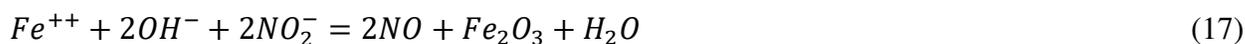
La corrosión por cloruros en las estructuras de concreto reforzado puede suceder a edades tempranas debido a diversas razones como el contacto con el agua de mar, la salpicadura de sales, el uso de acelerantes del fraguado a base de cloruros, concreto poroso y la aparición de grietas en el concreto. Sin embargo, existen diversas soluciones para retardar el proceso de corrosión en el acero, como lo es disminuir la porosidad en el concreto, mitigar las contracciones y el uso de inhibidores de la corrosión.

De acuerdo con la Asociación Nacional de Ingenieros de la Corrosión (NACE, por sus siglas en inglés), un inhibidor de la corrosión es una sustancia química que cuando es añadida en pequeñas concentraciones, disminuye efectivamente la velocidad de corrosión. Los inhibidores de la corrosión se pueden clasificar de acuerdo a su mecanismo de acción de la siguiente manera:

- Inhibidor de efecto pasivante en la oxidación
- Inhibidor de efecto pasivante no oxidante
- Inhibidor de efecto catódico
- Inhibidor de efecto anódico
- Inhibidor de efecto precipitante
- Inhibidor de efecto de película protectora adsorbida en la superficie de acero.

Actualmente, el inhibidor de la corrosión a base de nitrito de calcio (CNI) es el más usado y fue de los primeros inhibidores de la corrosión en crearse y usarse (también el nitrato de calcio). El CNI tiene como componente activo el nitrito de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$), se clasifica como un inhibidor de efecto anódico porque funciona en el ánodo del acero [4]. El mecanismo de acción del CNI consiste en oxidar rápidamente los iones ferrosos (el primer producto de la corrosión) a iones férricos, para

que precipiten en el pH alcalino y bloquen el transporte de iones ferrosos a la solución de poro, que en este proceso actúa como electrolito (ver ecuación 17) [4]. Este mecanismo mejora la capa pasivante del acero.



La efectividad del nitrito de calcio en el potencial de corrosión del acero de refuerzo y en la velocidad de corrosión ya ha sido bien estudiado. Como se observa en el diagrama de la figura 8, el efecto anódico incrementa el potencial en el ánodo y por consecuencia, las curvas anódicas y catódicas intersectarán en un potencial de corrosión mayor y por ende en una densidad de corriente menor. Sin embargo, la influencia del CNI en otras propiedades del concreto como lo son en las contracciones por secado y autógena no ha sido bien esclarecido.

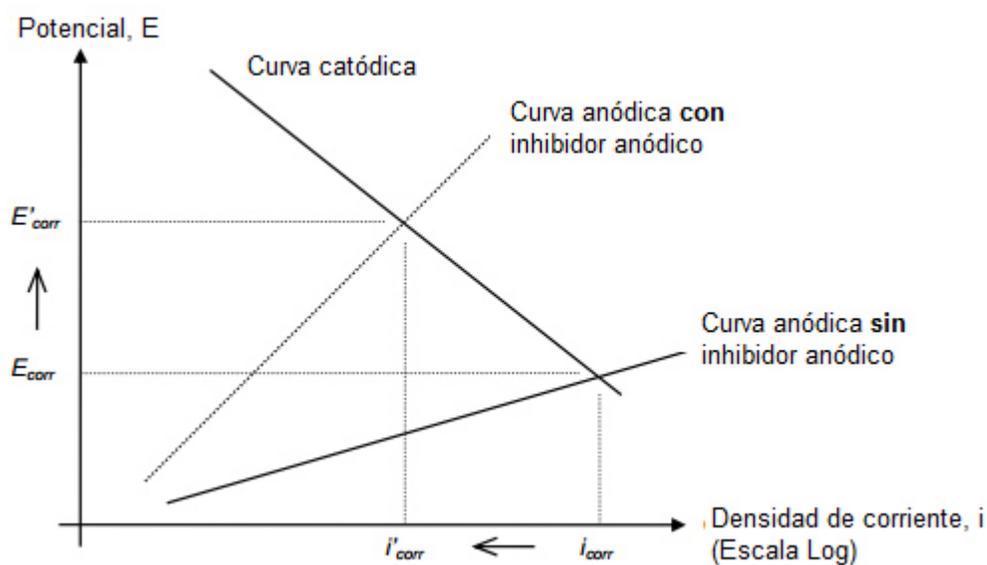


Fig. 8. Diagrama potencial-corriente en presencia de un inhibidor anódico [33]

El CNI tiene dos formas de aplicación en el concreto: en el mezclado o por medio de difusión en el concreto ya endurecido. El CNI que se vende en México por lo general se adiciona en el mezclado, por lo que la influencia de éste en los productos de hidratación del cemento es posible. Evidencia de ello es que se ha encontrado influencia del CNI en la resistencia a la compresión y un aceleramiento/desaceleramiento en los tiempos de fraguado [34].

El CNI puede ser considerado así mismo como un aditivo acelerante debido a su efecto en los tiempos de fraguado. Los aditivos acelerantes tienen la característica de incrementar la velocidad de hidratación, que tiene como efecto colateral el incrementar la temperatura durante el

endurecimiento. Este fenómeno podría potencialmente incrementar la deformación autógena en los concretos con CNI [35].

El primer estudio comercial [4] del concreto con CNI detallo la habilidad de este aditivo para incrementar hasta en un 6% la resistencia a la compresión por cada uno por ciento de CNI adicionado por peso de cemento, con respecto a la referencia y reportó un aceleramiento en los tiempos de fraguado inicial de hasta 2 horas, con 2% de de CNI por peso del cemento y 3 horas en el fraguado final

El CNI tiene la versatilidad de uso para dos objetivos diferentes o simultáneos: como aditivo acelerador o aditivo inhibidor de la corrosión. Sin embargo, es importante que cualquiera que sea el objetivo planteado de uso, el CNI proporcionará las dos características y las consecuencias de su mecanismo de acción debe ser tomado en cuenta. Una de las más importantes es la presencia de microagrietamientos cuando se añade un agente acelerante en el concreto. Sin embargo, un estudio [36] reportó que en ciertas ocasiones el CNI retarda el fraguado. Igualmente se reportó un análisis petrográfico que demuestra que el concreto sin CNI tiene mayor cantidad de microagrietamientos y huecos que el concreto que contiene CNI [37]. Sin embargo, en el análisis petrográfico reportado se muestran agrietamientos en el concreto, por lo que el CNI no es considerado como un aditivo que disminuye la cantidad de microagrietamientos (ver figura 9). Por lo tanto, cuando se reporta un comportamiento de retraso en el fraguado del concreto con CNI, es posible que el comportamiento en el desarrollo de microagrietamientos sea de la misma manera, en lugar de esperar un incremento en los microagrietamientos, estos disminuyen.

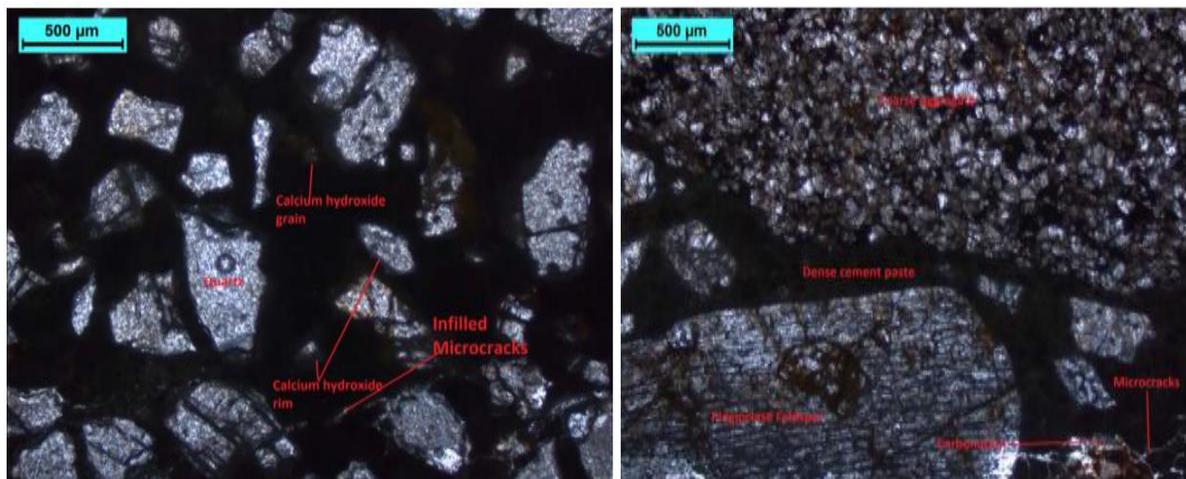


Fig. 9. Petrografía del concreto con y sin nitrito de calcio [].

De manera general, para determinar si el CNI ha sido efectivo/inefectivo, se utilizan técnicas electroquímicas como medir el cambio de potencial y la velocidad de corrosión en el acero de refuerzo son utilizadas. Sideris [38] realizó un estudio acerca de la corrosión por picaduras en el acero de refuerzo en concretos con puzolanas y CNI y resultó que la adición del CNI incrementa la capacidad del acero de refuerzo a no corroerse.

Aunado a esto, se ha comprobado una influencia positiva del CNI al incrementar el umbral de cloruros hasta un rango de 0.22% con una adición del 1.95% de nitrito por cantidad de cemento/cementante, ya que incrementó la resistencia a la compresión y disminuyó la velocidad de corrosión. Sin embargo, se observó un incremento en la carga eléctrica pasada mediante la prueba rápida de permeabilidad de iones Cl^- , es decir que los iones se difundirían más rápido en concretos con presencia de nitrito de calcio [36].

Así mismo, diversos trabajos [38], han demostrado que el CNI interactúa de manera positiva con ciertas puzolanas como lo es el SF, la ceniza volante clase F y las puzolanas naturales. Puntualizando la eficiencia del SF, se ha demostrado que el uso del concreto con solo el SF en una adición del 10% ofrece una gran protección contra la corrosión del acero de refuerzo por cloruros y cuando se combina con el CNI se incrementa todavía más. Así mismo otros autores han reportado que el aditivo CNI es compatible con el SF [39] para la protección del acero de refuerzo contra los cloruros. Sin embargo, al ser el CNI y el SF aceleradores del fraguado, las contracciones del concreto deberán monitorearse con cautela cuando se usa en relaciones a/c bajas.

Según Sagúes [40], las grietas pueden causar corrosión localizada por el desvío de cloruros hacia ese punto; por lo que grietas a edades tempranas contribuirían a detener la corrosión a edad temprana y el uso del CNI funcionaría como el último recurso de protección contra estos agentes. Sin embargo, es importante mencionar que los estudios del comportamiento del CNI en concretos agrietados ha sido contradictorios [41], por ejemplo en un estudio donde se analizaron concretos con a/c de 0.40 con CNI, se encontró que este aditivo promueve una buena resistencia a la corrosión en concretos con grietas de 0.2mm de espesor; sin embargo en otros estudios no fue así [39]. Por lo que el estudio de la influencia de éste aditivo en las contracciones es de suma importancia debido al hincapié que hacen las normativas en su uso para ambiente marino.

4.3. Polímeros súper absorbentes.

Los polímeros súper absorbentes (SAP) tienen aplicaciones en la industria de la higiene, de la agricultura y en los últimos años en la industria del concreto por su capacidad de absorber y retener hasta 1500 gramos de agua por cada gramo de SAP [42]. Los SAP tienen una estructura de redes entrecruzadas que cuando entran en contacto con soluciones acuosas, absorben la solución y sus redes se estiran reteniendo la solución en su interior formando un hidrogel (Figura 10) [43].

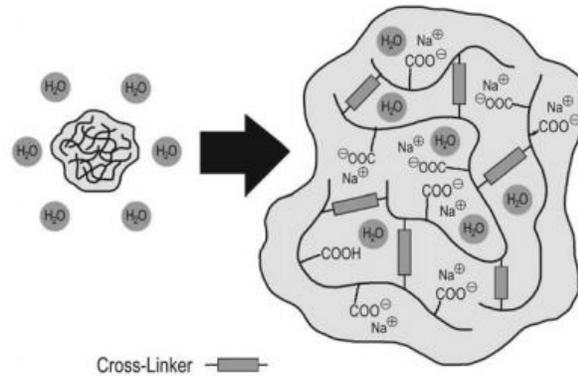


Fig. 10. Imagen de polímero súper absorbente [43].

Actualmente existen muchas clasificaciones para los SAP: con respecto a la morfología, existen SAP en forma de esferas, de fibras, de películas y en forma angular [44], para el concreto se utilizan los SAP en forma angular y de esferas; sin embargo, es menos frecuente el uso del SAP en forma esférica debido a que el procedimiento de fabricación tiene un costo elevado [43]; con respecto a la estructura química de los SAP se pueden clasificar en poliacrilamidas-poliacrilatos de red entrecruzada (el más usado en el concreto), los poliácridonitrilos de celulosa hidrolizados o comúnmente llamados PAN y los co-polímeros de red entrecruzada de anhídrido maleico [44].

La propiedad más importante de los SAP es su alta absorción; por lo que el correcto cálculo y entendimiento del mecanismo de absorción del SAP es fundamental [45]. La absorción del SAP depende de la concentración de iones en la solución acuosa debido a que la fuerza principal de absorción es la presión osmótica y está es proporcional a la concentración [43]. Además, otro factor que influye en la absorción son los tipos de iones que se encuentran en la solución acuosa, esto se debe a que los iones como el Ca⁺² interactúan con las redes entrecruzadas actuando como reticulantes y disminuyen la capacidad de absorción del SAP [42].

Existen varias técnicas para calcular la absorción del SAP como el método del Tea Bag [46], el Tea Bag – centrifugado [47], el método volumétrico propuesto por Jensen (figura 11) [48], por

medio de la distribución de tamaño de partícula (DTP) propuesto por Esteves [45], por medio de un microscopio óptico [49], por medio de imágenes de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [43] y ajustando la absorción en una mezcla de mortero para una extensibilidad conocida [15]; sin embargo, las técnicas como el DTP y SEM suelen ser muy costosas, por lo que para esta investigación el método del Tea Bag centrifugado, el método volumétrico propuesto por Jensen y ajustando la absorción en una mezcla de mortero para una extensibilidad conocida fueron usados para determinar la absorción del SAP.

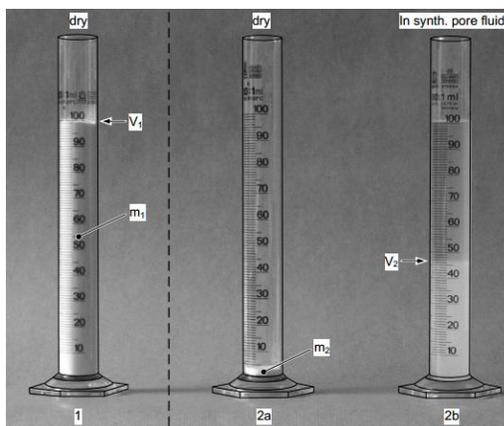


Fig. 11. Método volumétrico de Jensen para el cálculo de la absorción del SAP, empezando de izquierda a derecha, la 1ra probeta contiene un volumen de SAP conocido para conocer el peso volumétrico, la 2da probeta tiene una cantidad de SAP seco y la 3ra se le agrega la solución de poro al SAP seco [50].

La técnica del IC en el concreto surgió como una opción para mitigar la contracción autógena provocada por la hidratación del cemento en concretos de alto desempeño [51]. El IC puede proveer de agua adicional a los CAD y alcanzar una hidratación de 1; así mismo el agua adicional reduciría la autodesecación de los CAD manteniendo por más tiempo la humedad relativa en el sistema y por lo tanto disminuir/mitigar la contracción autógena. Actualmente los agentes inclusores de agua más usados para el IC en el concreto son los agregados ligeros y los SAP [52].

El mecanismo de los SAP como agentes de curado interno funciona de la siguiente manera, el SAP absorbe en casi toda su capacidad durante los primeros cinco minutos que es expuesto a una solución acuosa, en nuestro caso la solución de poro del concreto, por lo que la absorción fue calculada en éste tiempo con la solución de poro extraída del concreto a los 5 minutos. Una vez absorbida la solución de poro dentro del SAP, está será desorbida cuando la humedad relativa del concreto empiece a caer; esto sucede después del fraguado final, que es cuando se empieza a medir la contracción autógena (figura 12). El mecanismo de IC que promueven los SAP previene la autodesecación a edades tempranas y por lo tanto la contracción autógena.



Fig. 12. Polímeros súper absorbentes durante la hidratación [43]

La contracción autógena se mide sin fuerzas externas o restricciones, con temperatura controlada sin que el espécimen tenga intercambio de humedad con el ambiente. En la figura 13 podemos observar que la pasta se coloca en tubos corrugados libres de restricciones.



Fig. 13. Contracción autógena de acuerdo a la norma ASTM 1698 [53]

Además de los SAP, los agregados ligeros también son comúnmente utilizados en la industria para mitigar la contracción autógena y han sido normados por la Sociedad Americana de Ensayes en Materiales (ASTM 1761, por sus siglas en inglés); sin embargo, Gifita et al.[54] estudiaron el IC con agregado ligero y con SAP en concretos de alto desempeño. Hicieron dos tipos de mezclas, una mezcla sustituyó el 25% del agregado fino por agregado ligero y en la otra mezcla agregó los SAP de acuerdo al 0.3% del peso del cemento, ambos con una relación agua/cemento de 0.32, con cemento portland ordinario y humo de sílice. Los resultados de propiedades mecánicas y de durabilidad favorecieron el uso de los SAP en comparación de los agregados ligeros. Una de las razones principales se debe a la alta absorción de los SAP, la cual es 100 veces mayor que la de los

agregados ligeros y con esta propiedad se puede usar mucho menos agente de curado interno ya que es un material poroso que en grandes volúmenes afecta las propiedades mecánicas del concreto.

En cuanto a estudios de durabilidad, Hasholt M. & Jensen [55], hicieron un estudio para determinar la influencia del SAP en el Coeficiente de Migración de Cloruros en concretos base cemento portland. Ellos utilizaron dos métodos para la adición del SAP, con agua de IC y sin agua de IC. En todos los concretos con SAP sin agua de curado interno para todas las relaciones a/c, el CMC fue mejorado; cuando se adicionó SAP con agua de IC solo se mejoró el CMC en relaciones a/c menores a 0.42.

Beushausen H. et al. [56] hicieron un estudio de durabilidad en morteros con cementantes suplementarios incluidos el SF, con SAP en adiciones de 0.2, 0.4 y 0.6%, sin agua de IC. Para los concretos con SF y SAP con relación a/c de 0.45 se concluyó que la adición del SAP no tiene mucha influencia en el Índice de Conductividad de Cloruros (una prueba de Sudáfrica, similar a la NT BUILD 492); para la relación a/c de 0.55 la adición de SAP mejoró la resistencia del concreto a los cloruros. Los autores concluyen que de los resultados de toda la investigación la combinación del SF y los SAP muestran efectos prometedores con respecto a la durabilidad en morteros, indicando un gran potencial de uso en morteros de reparación.

Craeye et al. [52], Investigaron la influencia de los SAP como un agente de curado interno en concretos de alto desempeño. En sus resultados de resistencia a la compresión, observaron que la adición de SAP disminuía la resistencia a la compresión entre un 12% y 28% con respecto a la referencia, a mayor adición de SAP, mayor disminución de esta propiedad mecánica.

Por lo tanto, el uso de los SAP parece ser una solución al problema de los agrietamientos a edades tempranas y un aditivo que incrementa la durabilidad del concreto. Sin embargo, las condiciones en que se adiciona el SAP, el tipo de SAP, capacidad de absorbencia, tamaño, cantidad, y sistema cementante en el que se adicione, influirán en el desempeño final del concreto.

4.4. Aditivos reductores de la contracción.

Los aditivos reductores de la contracción son líquidos que están compuestos mayormente por moléculas anfifílicas que cuando se agregan a una solución acuosa, se acumulan en la interfase del aire y la solución, y pueden reducir significativamente la tensión de la interface [57]. Por ejemplo, diariamente usamos productos que funcionan relativamente de la misma manera que los

SRA, como los detergentes, atrapan la grasa o suciedad de la ropa, bueno pues este mecanismo también es por medio de micelas o moléculas anfifílicas, los SRA hacen lo mismo con las partículas de cemento y el aire, y éste efecto tiene como resultado una reducción en la tensión superficial de los poros y como consecuencia una reducción de la pérdida del agua debido a la evaporación (figura 14).

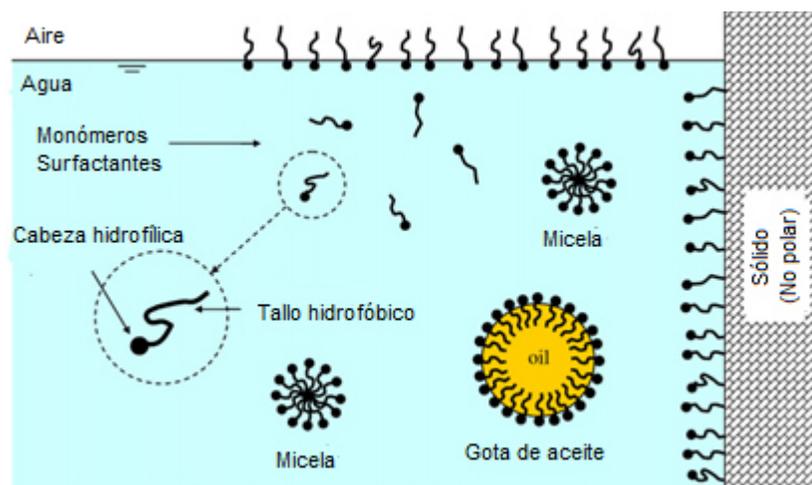


Fig. 14. Mecanismo del Aditivo Reductor de la Contracción [57]

El primer SRA se desarrolló en Japón en 1982 por Nihon Cement Co y Sanyo Chemical Industries y en octubre de 1985, la patente fue entregada a Goto et al. Por el componente principal polioxialkileno akil éter. Actualmente los SRA también se producen con propileno glicol; ambos son dos tipos de surfactantes con el mismo mecanismo de acción, sin embargo conforme se avanza en la investigación de este aditivo, la composición química de éste varía para mejorar su desempeño en el concreto.

Los SRA tienen la función de reducir la fuerza de tensión desarrollada por los meniscos y el ángulo de contacto del menisco en las paredes capilares que se encuentran en los poros del concreto [15]. Otro efecto de los SRA es que la contracción autógena también disminuye, pero en menor proporción que si usamos curado interno. De acuerdo con Sant G. [58], la reducción en la AS que se presenta en mezclas de concreto con SRA se debe a una expansión a edades tempranas producidas por la sobresaturación y cristalización de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que resulta incrementada por el SRA en comparación con mezclas de solo cemento.

La disminución de la AS en los concretos con SRA se atribuye a la reducción de la tensión superficial que dicho aditivo proporciona. Esto se debe a la presencia de meniscos entre las

interfaces entre los poros llenos de agua y los de aire, dichos meniscos desarrollan esfuerzos dentro de la fase líquida, que resultan en esfuerzos autógenos y deformaciones dentro la pasta de cemento endurecida. Esto tiene como resultado esfuerzos en la solución de poro proporcionales a la tensión superficial, entonces al disminuir la tensión superficial por el SRA, se tiene como resultado una disminución en los esfuerzos y por lo tanto la deformación autógena [59].

De igual manera otros autores [60], concluyen que la reducción de la AS en el concreto con SRA es debido a que la reducción en la tensión superficial de la solución de poro reduce el desarrollo de los esfuerzos en los capilares (en concordancia con D.P. Bentz) y un cambio morfológico ocurre en el sistema cementante debido a que se forman unas agujas prismáticas que se atribuyen a la formación de etringita y/o cal hidratada. Así mismo, Pour G. [61] Estudiaron la humedad relativa en morteros con SRA mediante la determinación de perfiles de humedad relativa a distintas profundidades y compararon sus resultados, calculando perfiles de humedad por medio del coeficiente de difusión no lineal en morteros con SRA, concluyeron que el SRA disminuye la pérdida por humedad y que retiene la humedad relativa interna del mortero por más tiempo, comparando con morteros sin SRA (figura 15).

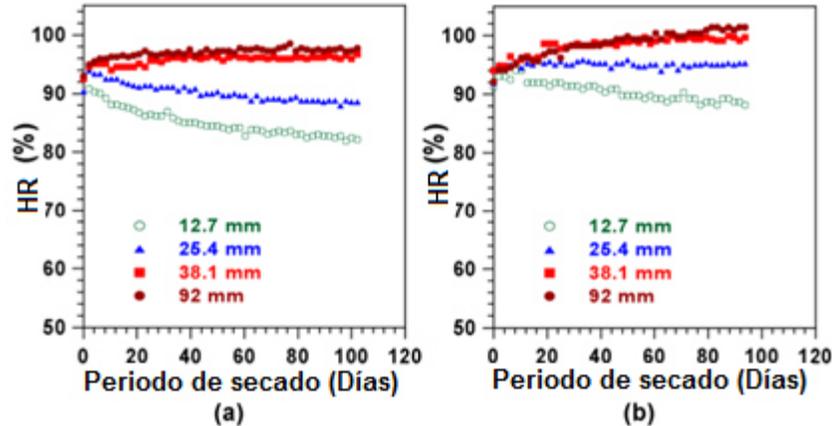


Fig. 15. Cambio de la humedad relativa a diferentes profundidades. a) es el mortero de referencia; b) mortero con SRA [61].

Así mismo, se ha estudiado la resistencia a la compresión en concretos con SRA y una adición de SF del 8% por peso de cemento, el SRA no tiene una influencia significativa en cilindros de mortero curados a 30°C bajo condiciones de sellado [58]. En este mismo estudio encontraron que el SRA disminuía la contracción autógena y no cambiaba el grado de hidratación en las pastas de cemento bajo curado aislado. Los autores concluyeron que el uso del SRA previene los agrietamientos a corto plazo en concretos con relaciones a/c bajas.

Por otra parte, un estudio encontró que el SRA pudiera disminuir la resistencia a la compresión debido al efecto del SRA en la hidratación a edades tempranas [62], sin embargo a edades tardías la resistencia a la compresión solo se ve disminuida en un 8% con respecto a la referencia. Con respecto a la contracción por secado en concretos con SF, un 52% de reducción se encontró a 28 días de edad.

Es un hecho que los SRA disminuyen la contracción por secado en sistemas cementicios con cemento portland; sin embargo el efecto de SRA en sistemas con cemento portland y cementantes suplementarios que tienen una estructura de poro más refinada pareciera que podría no ser el mismo o el efecto del SRA pudiera no ser de impacto y por lo tanto innecesaria su aplicación para éste sistema; Folliard K. et al. [62] Investigaron la influencia de los SRA en la contracción por secado libre y restringida de concretos base cemento portland con SF; determinaron que la contracción por secado libre fue disminuida por el SRA en morteros con y sin SF, en un 35% con respecto a las referencias sin SRA. Para la contracción restringida, el efecto del SRA fue todavía mayor, redujo el potencial de agrietamientos en un 88%.

De acuerdo a las investigaciones presentadas, podemos decir que el SRA efectivamente disminuye la contracción por secado y la contracción autógena en concretos. Para concretos con SF es sabido que el SRA disminuye la contracción por secado; sin embargo no hay estudios relevantes acerca del efecto del SRA en concretos con SF y mucho menos en concretos con SF y CNI.

5. OBJETIVOS

5.1. General

Elaborar un concreto de alto desempeño base cemento portland-humo de sílice que presente el mejor desempeño por durabilidad en ambientes agresivos ricos en cloruros mediante el uso de aditivos químicos especializados en disminuir las contracciones e inhibir la corrosión por cloruros.

5.2. Específicos

- 1.** Calcular la producción de hidróxido de calcio del cemento y el consumo de hidróxido de calcio del humo de sílice por medio de análisis termogravimétricos
- 2.** Establecer la cantidad de humo de sílice a adicionar en el concreto por medio de la relación entre la producción de CH y el consumo de CH.
- 3.** Calcular el agua químicamente ligada, el grado de hidratación y el consumo de hidróxido de calcio de la pasta cementante.
- 4.** Diseñar el concreto de alto desempeño mediante el modelo de hidratación del cemento de Powers con la modificación de Jensen para el uso de humo de sílice.
- 5.** Mitigar la contracción autógena por medio del curado interno y un aditivo reductor de la contracción
- 6.** Disminuir la contracción por secado por medio de un aditivo reductor de la contracción
- 7.** Calcular la Resistividad Eléctrica por medio de una prueba no destructiva superficial con respecto a la norma AASHTO TP 95”
- 8.** Calcular la resistencia a la compresión para determinar el comportamiento mecánico del concreto propuesto
- 9.** Calcular el Coeficiente de Migración de Cloruros de acuerdo a la norma NT Build 492.
- 10.** Calcular la vida útil de acuerdo a la Segunda Ley de Fick.
- 11.** Identificar la mezcla con mayor durabilidad y mejores propiedades de acuerdo a las pruebas realizadas en este estudio para su uso en un ambiente marino.

6. HIPÓTESIS

La mitigación de la contracción autógena por medio de polímeros súper absorbentes en conjunto con la disminución de la contracción por secado por medio de un reductor de la contracción y el uso de un inhibidor de la corrosión base nitrito de calcio incrementará la durabilidad en concretos base cemento portland-humo de sílice para ambientes agresivos ricos en cloruros.

7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para esta investigación se utilizaron los siguientes materiales:

- Cemento CPO 30 R RS BRA (Cemento Portland Ordinario clase resistente 30 Rápida, Resistente a los Sulfatos y Baja Reactividad Álcali-Agregado) de la marca Holcim (figura 16).
- Humo de sílice de la marca Euclid Company (figura 16).
- Polímeros súper absorbentes (SAP) de la marca Euclid Company (figura 16).
- Superplastificante (reductor de agua de alto rango) base policarboxilatos (SP) de la marca Euclid Company (figura 17)
- Reductor de la contracción (SRA) de la marca Euclid Company.
- Inhibidor de la corrosión base nitrito de calcio (CNI) de la marca Euclid Company.
- Agregado Calizo del área metropolitana de Monterrey (figura 17).



Fig. 16. Cemento Portland, Humo de sílice y polímeros súper absorbentes utilizados en la investigación.

Aunado a esto, se utilizaron materiales complementarios para obtener una propiedad y cumplir los objetivos mencionados anteriormente:

- Hidróxido de Calcio (CH) de pureza del 97.6%
- Hidróxido de Sodio de pureza del 98.6%
- Sulfato de potasio de pureza del 95.6%
- Hidróxido de potasio de pureza del 94%
- Agua destilada
- Agua deaireada

- Alcohol isopropílico



Fig. 17. Agregado calizo triturado y aditivo superplastificante usados en la investigación

7.1 Caracterización de materiales

Debido a que los materiales que se utilizaron para los concretos son de diferente composición, la caracterización fue diferente para cada uno, por lo que las secciones se dividirán con relación a los materiales usados.

7.1.1. Cementantes (cemento portland y humo de sílice)

1. Se determinó la composición química de óxidos de los cementantes por medio del equipo de fluorescencia de rayos x (FRX).
2. Se determinó la pérdida por ignición de los cementantes por medio de una mufla de acuerdo a las especificaciones de la ASTM C114 (figura 18).
3. Se determinó la finura de los cementantes por medio del método de permeabilidad al aire de Blaine ASTM C 204 (figura 18).
4. Se determinó la morfología de los cementantes por medio de análisis de imagen en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (figura 19).
5. Se determinó la densidad de los cementantes por medio del matraz Le Chatelier, de acuerdo al método estándar ASTM C 188 para el cemento portland y la especificación ASTM C 1240 para el humo de sílice.
6. Se determinó la contracción química de los cementantes por medio de cambio volumétrico de acuerdo al método estándar ASTM C 1608 y de acuerdo a la modificación propuesta por el

Prof. Zhang [63]. Éste método utiliza un matraz Erlenmeyer con una agitador magnético adentro y la pasta se distribuye por todo el agua y no se detiene hasta que termine las mediciones (figura 20). Al menos 5 mezclas se realizaron para cada pasta.

7. Se identificaron las fases cristalinas en el cemento portland de manera cualitativa mediante el análisis de difracción de rayos X. Así mismo, se realizó el mismo análisis para el humo de sílice para observar de manera cualitativa su grado de amorficidad.

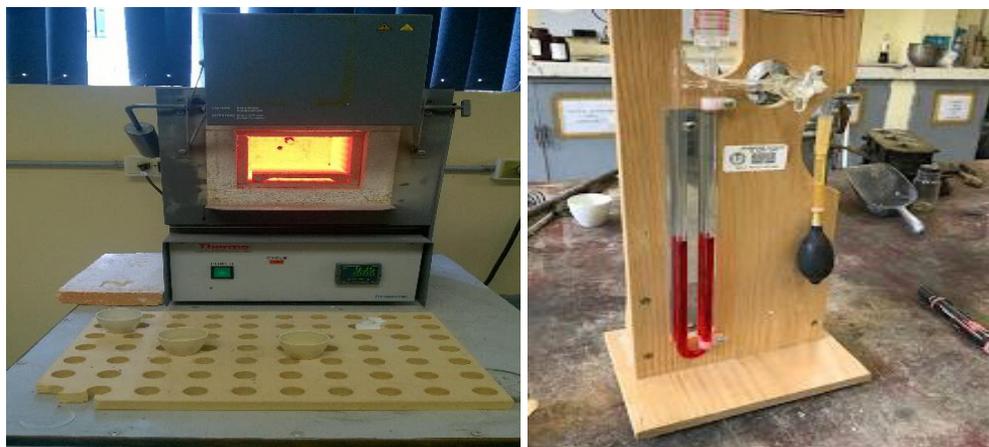


Fig. 18. Mufla para realizar la prueba de pérdida por ignición (izquierda) y el equipo Blaine para determinar la finura de los cementos (derecha).



Fig. 19. Microscopio Electrónico de Barrido con Espectro de Energía Dispersiva para determinar morfología y composición química elemental.



Fig. 20. Contracción química por el método de ASTM 1608 y la modificación propuesta por el profesor Zhang.

7.1.2. Agregado calizo

Se determinó la gravedad específica (densidad relativa) en condición SSS, porcentaje de absorción, granulometría y contenido de humedad de acuerdo a los procedimientos estándar descritos en la ASTM para el proporcionamiento de mezclas de mortero.



Fig. 21. Frasco de Chapman vacío, con el agregado fino y agua; el frasco de chapman con el agregado fino y agua para determinar densidad y absorción.



Fig. 22. Granulometría del agregado fino y procedimiento para determinar el contenido de humedad.

7.1.3. Polímero súper absorbente

Se determinaron diversas propiedades del SAP para conocer el comportamiento de éste material en el mortero debido a su influencia en la relación a/c:

1. Composición química por medio de análisis de Espectroscopía de Infrarrojo por medio de la Transformada de Fourier (FT-IR) y un análisis complementario de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) para determinar la composición elemental.
2. La absorción del SAP en distintas soluciones como lo son: el agua destilada, 3 soluciones de poro (2 sintéticas y 1 extraída de una pasta de cemento portland y humo de sílice por medio de succión de vacío). La absorción se determinó por medio de diferentes técnicas como lo son: la bolsa de té centrifugado (Tea Bag Centrifuge Method), el método de Jensen [50] y por medio del cálculo de extensibilidad de una mezcla de mortero conocida y una mezcla de mortero con SAP a diferentes adiciones*.
3. Morfología y una aproximación del tamaño del SAP por medio de análisis de imágenes con el SEM.
4. Densidad por medio de un picnómetro de acuerdo a la especificación ASTM D 792 (figura 23).
5. Desorción del agua destilada y solución de poro extraída en el SAP de acuerdo a la especificación ASTM C 1761 con dos modificaciones:
 - Tiempo de saturación del SAP de 15 minutos (en la norma se especifica de 24 a 72 horas).
 - La masa original del SAP fue tomada como la masa seca (en la especificación se menciona que el material absorbente se deberá colocar en el horno durante 24 horas

y después se medirá la masa para obtener la masa seca, esto no se realizó porque esa recomendación es para agregados inorgánicos).



Fig. 23. Picnómetro para el cálculo de densidad (izquierda) y disecador para obtener la desorción del SAP con HR del 94% (derecha).

Los 3 métodos para calcular la absorción del SAP

1. *Método volumétrico de Jensen [50]*, éste método consiste en relacionar el peso volumétrico seco suelto de una cantidad de polímero conocida y el cambio de volumen de una masa conocida de polímero seco cuando éste absorbe agua (ver ecuación 18).

$$K = \frac{\rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{SAP}}} \left[\frac{V_2 m_1}{V_1 m_2} - 1 \right] \quad (18)$$

Donde: K= Absorción, ρ_{water} = densidad del agua, ρ_{SAP} = densidad del SAP, V_2 = volumen del polímero en estado saturado, V_1 = Volumen del peso volumétrico seco suelto del SAP, m_1 = Masa del peso volumétrico seco suelto del SAP y m_2 = masa del SAP seco. Ver figura 24.

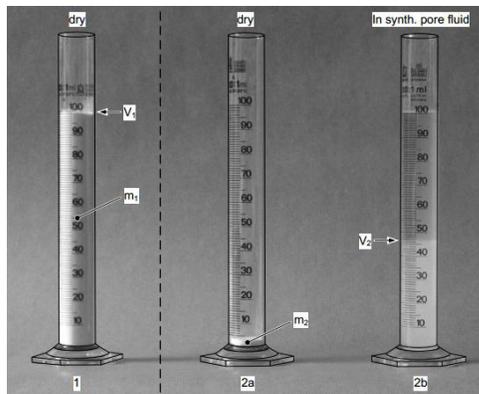


Fig. 24. Ilustración del método volumétrico de Jensen para la absorción del SAP en soluciones acuosas [50].

2. *Tea Bag–Centrifuge method* [46], consiste en colocar una cantidad de SAP seco conocida (0.2g) en una bolsa de 60mm x 60mm. De acuerdo con la especificación, la bolsa con el SAP adentro se debe sumergir en la solución acuosa durante 30 minutos y después se coloca en una centrifugadora durante 3 min; en esta investigación la bolsa con el polímero se sumergió durante 15 min y se centrifugó durante 10 min debido a que se ha encontrado que el SAP absorbe casi toda la solución de poro en el concreto durante los primeros 15 minutos. Después de ese paso, se mide tanto el peso de la bolsa en estado saturado superficialmente seco (SSS), como el peso de la bolsa con el SAP en estado SSS son medidos (ver ecuación 19 y figura 25).

$$Abs = \frac{(W_2 - W_0 - W_1)}{W_1} \quad (19)$$

Donde: W_2 = Peso de la bolsa con el SAP en SSS, W_0 = Peso de la bolsa en SSS, W_1 = Peso del SAP en estado seco y Abs= absorción del polímero.



Fig. 25. SAP en estado saturado, en estado SSS y en estado seco.

3. *Extensibilidad* [15], éste método consiste en obtener una extensibilidad igual o dentro de los límites establecidos (± 1 cm) de una mezcla de mortero con una adición de SAP conocida comparada con una mezcla de mortero sin SAP para comprobar la absorción del SAP y ésta no altere la relación a/c. La absorción del SAP obtenida en los métodos 1 y 2 es utilizada en el diseño de mezclas de mortero para una extensibilidad conocida y si, la adición del SAP con dicha cantidad de agua adicional obtiene la misma extensibilidad objetivo, se concluye que la absorción del SAP es correcta, de lo contrario se coloca más o menos agua y dependiendo de la extensibilidad obtenida, se corrigen los valores obtenidos en los métodos anteriores. No se adiciona menor o mayor cantidad de SAP debido a que la adición del SAP esta dictaminada por las ecuaciones del modelo de Powers mencionadas anteriormente (ver figura 26).



Fig. 26. Extensibilidad de mezcla de mortero con SAP.

Para los distintos métodos usados para el cálculo de la absorción del SAP, se usaron distintas soluciones para examinar su capacidad absorbente:

- Agua destilada (método 2)
- 2 soluciones de poro sintéticas (método 2)
- Solución de poro extraída de una pasta de cemento y humo de sílice por medio de succión de vacío (figura 27) (método 1 y 2).



Fig. 27. Equipo para extraer una solución de una pasta cementante por medio de un extractor de vacío.

7.1.4. Aditivos químicos

Se determinaron las siguientes propiedades para el superplastificante, el reductor de la contracción y el inhibidor de la corrosión base nitrito de calcio:

1. Densidad por medio de un picnómetro de Bingham de acuerdo a la especificación de la ASTM D 1217.

2. Cantidad de sólidos por medio de secado al horno a 105°C de acuerdo con la ecuación 20.
Ver figura 28.

$$\% \text{ sólidos} = \frac{W_0 - W_{105^\circ\text{C}}}{W_{105^\circ\text{C}}} \times 100 \quad (20)$$

Donde: W_0 es un peso inicial conocido, $W_{105^\circ\text{C}}$ es el peso del aditivo después de 24 horas en el horno a 105°C.



Fig. 28. Procedimiento para el cálculo de contenido de sólidos de los aditivos químicos

7.2 Diseño de mezclas

Todas las mezclas fueron diseñadas para una relación a/c de 0.40. El diseño de la matriz cementante base cemento portland y humo de sílice se elaboró por medio del modelo de Powers modificado por Jensen para un sistema abierto (con agua de curado interno) y un sistema cerrado (sin agua de curado externa).

La modificación de Jensen al modelo para incorporar la actividad puzolánica del humo de sílice fue explicado en capítulo 1. Con el objetivo de tener mayor precisión en las variables de estudio, se calculó el b_w por medio de análisis termogravimétricos en pastas de cemento portland de 0.40 (ver ecuación 21). Así mismo también se calculó el grado de hidratación de las pastas de cemento (ver ecuación 22).

$$Bw = (M_{1000^\circ\text{C}} - M_{105^\circ\text{C}} - M_{\text{CO}_2}) / (M_{1000^\circ\text{C}} / \{1 - LOI_{\text{cem}}\}) \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{m_{cw}}{0.23 m_c} = \frac{m_2 - m_3 / (1 - LOI_c)}{0.23 m_3 / (1 - LOI_c)} \quad (22)$$

Donde:

$M_{1000^{\circ}\text{C}}$ masa a 1000°C de la muestra, g; $M_{105^{\circ}\text{C}}$ masa a 105°C de la muestra, g; M_{CO_2} masa perdida debido a la decarbonatación del CaCO_3 usualmente entre $650\text{-}800^{\circ}\text{C}$, g; LOI_c pérdida por ignición del cemento, g/g; α es el grado de hidratación, m_2 es la masa a 105°C , g; m_3 es la masa a 1000°C

Aunado a esto, los análisis de TGA se hicieron en pastas de cemento de relación con a/c de 0.40 y en pastas de humo de sílice con hidróxido de calcio y con una relación Ca/Si de 1.5, para calcular la producción de hidróxido de calcio del cemento (ecuación 23) y el consumo de hidróxido de calcio del humo de sílice (ecuación 24) [13]. La relación entre estos valores (s/c) es la adición de humo de sílice en las mezclas (ecuación 25) [13].

$$CH_c = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} * (M_{\text{wCa(OH)}_2} / M_{\text{wH}_2\text{O}})}{M_{1000^{\circ}\text{C}} / 1 - \text{LOI}_c} \quad (23)$$

$$\frac{CH_c}{s} = \frac{\frac{M_{1000^{\circ}\text{C}}}{1 - \text{LOIs} + \frac{\text{CH}}{s} * (1 - \frac{\text{H}}{\text{CH}})} * \frac{\text{CH}}{s} - M_{\text{H}_2\text{O}} * \frac{M_{\text{wCa(OH)}_2}}{M_{\text{wH}_2\text{O}}}}{\frac{M_{1000^{\circ}\text{C}}}{1 - \text{LOIs} + \frac{\text{CH}}{s} * (1 - \frac{\text{b}_w}{\text{CH}})}} \quad (24)$$

$$s/c = CH_c / (CH_c / s) \quad (25)$$

Donde: CH_c es la cantidad de hidróxido de calcio del cemento por gramo de cemento, g; CH_c/s es la cantidad de hidróxido de calcio consumido por gramo de humo de sílice, g; b_w/CH es la cantidad de agua químicamente ligada por cada gramo de hidróxido de calcio, g/g; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ es la pérdida de masa debido a la evaporación del agua del hidróxido de calcio, usualmente entre $400\text{-}450^{\circ}\text{C}$, g; LOI_{SF} es la pérdida por ignición del humo de sílice, g/g; $M_{\text{wCa(OH)}_2}$ es el peso molar del Ca(OH)_2 , g/mol; $M_{\text{wH}_2\text{O}}$ es el peso molar del H_2O , g/mol.

Todas las pruebas de TGA fueron realizadas en un equipo Perkin Elmer TGA 4000 con las siguientes consideraciones []:

- Velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Nitrógeno como gas de purga
- Flujo de gas a $20\text{ml}/\text{min}$
- Isotermas de calentamiento a temperaturas de 28°C y 105°C por 10 min

Para establecer la cantidad de agua de curado interno, se determinó la relación a/c mínima en un sistema cerrado con el máximo grado de hidratación obtenible para el agua de curado interno a agregar con respecto a la contracción química del cemento y el humo de sílice.

La dosificación de los aditivos se presenta en tabla 1. Las cantidades de los aditivos químicos como el reductor de la contracción y el inhibidor de la corrosión se establecieron de acuerdo a estudios previos en las referencias de esta investigación. La cantidad de superplastificante en las mezclas de mortero se estableció con pruebas de extensibilidad, para una extensibilidad objetivo de 24 cm (+/- 1cm). El SAP se añadió de acuerdo a la cantidad de agua de curado interno calculada y la absorción del mismo.

Tabla 1. Dosificación de aditivos

Aditivo	Dosificación
CNI	2% del peso del cementante
SAP	Fórmulas de Jensen y cálculo de la absorción
SP	Extensibilidad objetivo de 24 cm
SRA	1% del peso del cementante
SF	Relación Si/C calculada mediante el TGA

La familia de mezclas de la investigación se presenta en la tabla 2. Todos los especímenes fueron curados inicialmente en un cuarto con Humedad Relativa ($RH \geq 95\%$) y temperatura ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) controladas, como lo indica las recomendaciones del ASTM C 31. Los especímenes se desmoldaron a las 24 horas de edad. El curado final se realizó de dos formas de acuerdo a la prueba a elaborar: mantenerse en el cuarto de humedad y temperatura controlada y el curado sumergido en una tina de agua con hidróxido de calcio para evitar la lixiviación (solo los especímenes de resistencia a la compresión y de contracción por secado se curaron por medio de éste método).

Tabla 2. Familia de mezclas

No. de mezcla	Contenido de aditivo
REF	Cemento portland + SF
SAP	Cemento portland + SF + SAP
SRA	Cemento portland + SF + SRA
CNI	Cemento portland + SF + CNI
SAP+SRA	Cemento portland + SF + SAP + SRA
SAP+CNI	Cemento portland + SF + SAP + CNI
SRA+CNI	Cemento portland + SF + SRA+ CNI
TODOS	Cemento portland + SF + SAP + CNI + SRA

El proceso de mezclado para los morteros fue variando con respecto a la cantidad de aditivo en todas las mezclas. Las mezclas fueron preparadas en una mezcladora Hobart que cumple con los

requerimientos de la ASTM C 305 (ver figura 29). El proceso general de mezclado se realizó de la siguiente manera:

1. Los materiales fueron añadidos en el siguiente orden: agregado fino, cemento, humo de sílice, SAP y agua, y se deja reposar treinta segundos y luego se procede al mezclado (las mezclas que no contienen el SAP no reposan, por lo que una vez agregada el agua se procede a mezclar).
2. Los materiales son mezclados a velocidad 1 por 4 minutos.
3. Al minuto 4, el superplastificante es añadido sin parar la mezcladora a velocidad 1 por un minuto más.
4. Al minuto 5, la mezcladora se apaga y se raspa en los alrededores y al fondo durante 30 segundos
5. Por último, se deja mezclando por 3 minutos más a velocidad 2.

El proceso particular de mezclado se da dependiendo de los aditivos que lleva la mezcla y el momento en el que se adicionan:

- En la mezcla SRA+CNI, el CNI se añade justo después de añadir el agua en el tazón.
- En la mezcla SRA, a los 45 segundos de haber empezado el mezclado, el SRA se añade al tazón sin detener el mezclado.
- Para las mezclas de SAP+SRA, SRA+CNI y TODOS, El aditivo SRA es añadido a los 3 minutos después de haber iniciado el mezclado sin detener la mezcladora y continua a velocidad 1 por 1 minuto más.
- En la mezcla CNI, el aditivo CNI es añadido a los 3 minutos después de haber iniciado el mezclado sin detener la mezcladora, continuando con el mezclado a velocidad 1 por 1 minuto más.
- Para las mezclas SAP+CNI, SRA+CNI y TODOS, el aditivo CNI es añadido a los 6 minutos después de haber añadido el proceso de mezclado sin detener la mezcladora y continua a velocidad 2.



Fig. 29. Mezcladora para pastas y mortero (izquierda), del otro lado se observa el cemento, SF y el SAP añadido distribuido uniformemente en la mezcladora (derecho).

7.3 Propiedades en estado fresco

Las propiedades en estado fresco que se determinaron en los morteros fueron las siguientes:

1. Tiempos de fraguado (ASTM C403), ver figura 30.
2. Extensibilidad (ASTM C109), ver figura 30.
3. Peso volumétrico (ASTM C138), ver figura 30.
4. Contenido de aire (ASTM C138), el contenido de aire se realizó por medio de un cálculo teórico con respecto al peso volumétrico medido.

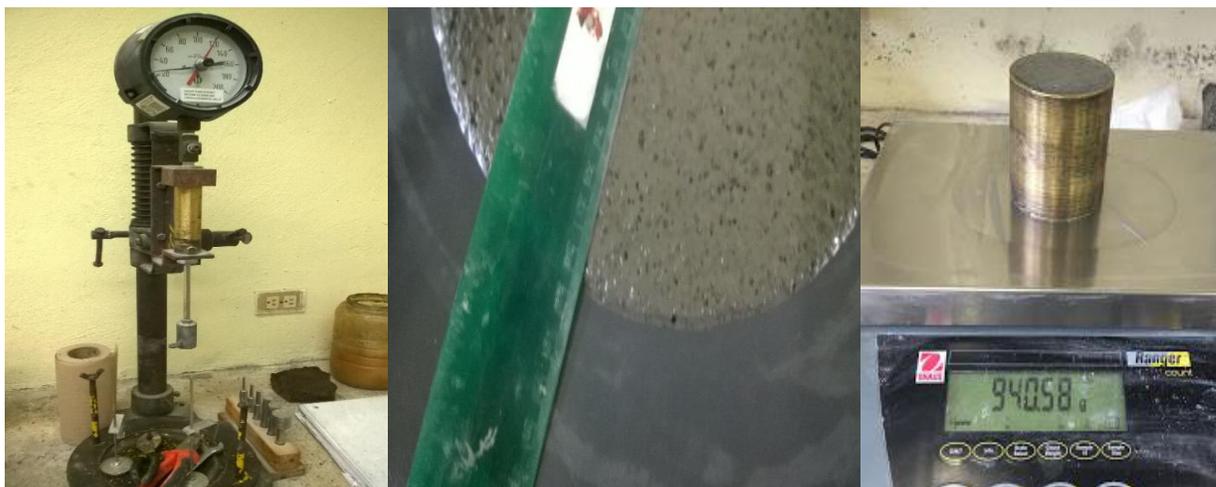


Fig. 30. Equipo para la prueba de tiempos de fraguado en concreto (izquierda), medición de la extensibilidad de una mezcla de mortero (centro) y medición del peso volumétrico de mortero en un cilindro de peso y volumen conocido (derecha).

7.4 Propiedades en estado endurecido

Las propiedades en estado endurecido realizadas en los morteros y pastas fueron las siguientes:

1. Resistencia a la compresión a 28 días (**ASTM C39**). Ver figura 31.



Fig. 31. Cubos de mortero recién mezclados (izquierda) y cubos en la máquina universal Elle para la prueba de resistencia a la compresión (derecha).

2. Resistencia a la compresión a 160 días (**ASTM C39**). Para esta edad, los especímenes tuvieron curado aislado de cualquier contacto de humedad por medio de un papel aislante para simular un sistema cerrado.

7.5 Indicadores de durabilidad

Los indicadores de durabilidad que se determinaron a los morteros fueron las siguientes:

1. Resistividad eléctrica superficial (**AASHTO TP 95**), el curado de los especímenes fue en un cuarto a humedad relativa del $\geq 95\%$ y una temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (figura 32).
2. Coeficiente de Migración de Cloruros en estado no estacionario (**NT Build 492**), el curado de los especímenes fue en un cuarto a humedad relativa del 100% a 23°C (figura 33).
3. Estimación de la vida útil de acuerdo a la Segunda Ley de Fick (ecuación 2)*.
4. Contracción autógena (**ASTM C 1698**), de acuerdo a la norma los especímenes de contracción autógena no tuvieron un curado, sin embargo el espécimen quedó aislado dentro del tubo corrugado en condiciones de laboratorio controladas (figura 34).
5. Contracción por secado (**ASTM C 596**), de acuerdo a la norma los especímenes tuvieron un curado sumergido por 28 días antes de ser sometidos a las condiciones de secado ($\text{HR}=50 \pm 4\%$, $\text{Temperatura}= 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$).



Fig. 32. Resistividad eléctrica en cilindros de mortero



Fig. 33. Coeficiente de Difusión de Cloruros en cilindros de mortero



Fig. 34. Contracción autógena en morteros.

*Para los datos de la ecuación de la Segunda Ley de Fick, se utilizaron los siguientes valores para las concentraciones:

1. Para el umbral de cloruros, C_x , 0.8% para concretos con 10% de humo de sílice [65].
2. Para las mezclas que contienen CNI, el umbral fue de 1% [66]
3. Concentración superficial, C_s , 1.76% como máximo [67].

4. Concentración inicial, se tomaría cero.
5. Una distancia de 65 mm de acuerdo al ACI 318 [68] (figura 35).

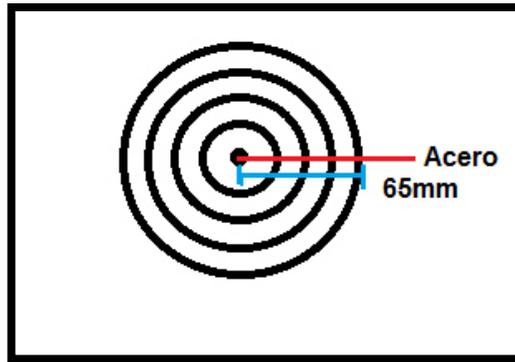


Fig. 35. Distancia del acero de refuerzo a la superficie del concreto.

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 Caracterización de materiales

8.1.1. Cementantes

La composición química de óxidos del cemento portland y del humo de sílice se presentan en la tabla 3. Se puede observar que el SF tiene un porcentaje de SiO_2 de casi un 95% y otros óxidos en cantidades menores. El cemento portland tiene una cantidad de Al_2O_3 menor al 5% por lo que es considerado resistente a sulfatos y de acuerdo a la ASTM C150 pudiese clasificarse como un cemento tipo V.

Tabla 3. Contenido de óxidos de cemento portland y humo de sílice.

Óxidos (Cemento portland)	Porcentaje (%)	Óxidos (Humo de sílice)	Porcentaje (%)
SiO_2	20.5	SiO_2	94.93
Al_2O_3	3.6	Al_2O_3	0.76
CaO	64	CaO	0.41
Fe_2O_3	4.46	Fe_2O_3	0.05
MgO	1.6	MgO	0.36
SO_3	2.68	K_2O	0.81
K_2O	0.27	P_2O_5	0.36
Na_2O	0.17	MnO	0.03

La pérdida por ignición, finura y densidad se presenta en la tabla 4. El humo de sílice es tres veces más fino que el cemento, debido a esto el uso del SP fue necesario en la elaboración de las mezclas. Con respecto a la LOI, el cemento portland obtuvo un 1% mayor al SF, esto debido a que el cemento portland contiene yeso y CO_2 ligado en el filler de caliza. Así mismo la densidad del SF es menor que la densidad del cemento portland.

Tabla 4. Densidad, pérdida por ignición y finura de los cementantes.

Propiedad	Cemento	Microsílice
Densidad (g/cm ³)	3.1	2.2
PPI (%)	3.4	2.63
Finura (m ² /kg)	362.9	929

La morfología del cemento portland y del humo de sílice se muestra en las figuras 36 y 37. Se puede observar entre las figuras de los cementantes que el humo de sílice tiene partículas en forma esférica y el cemento portland posee una forma irregular. La forma esférica del humo de sílice

ayuda a la distribución de las partículas en la pasta, una de las razones por la que la fase no reactiva del material funciona como un filler inerte, además de su finura.

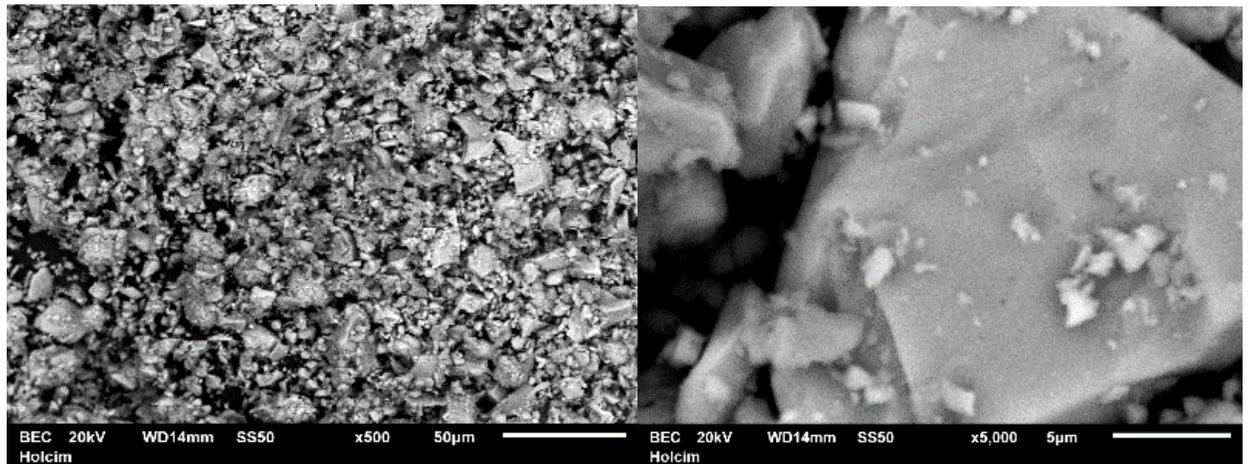


Fig. 36. Imágenes del Cemento portland a x500 y x5000 a 20kV.

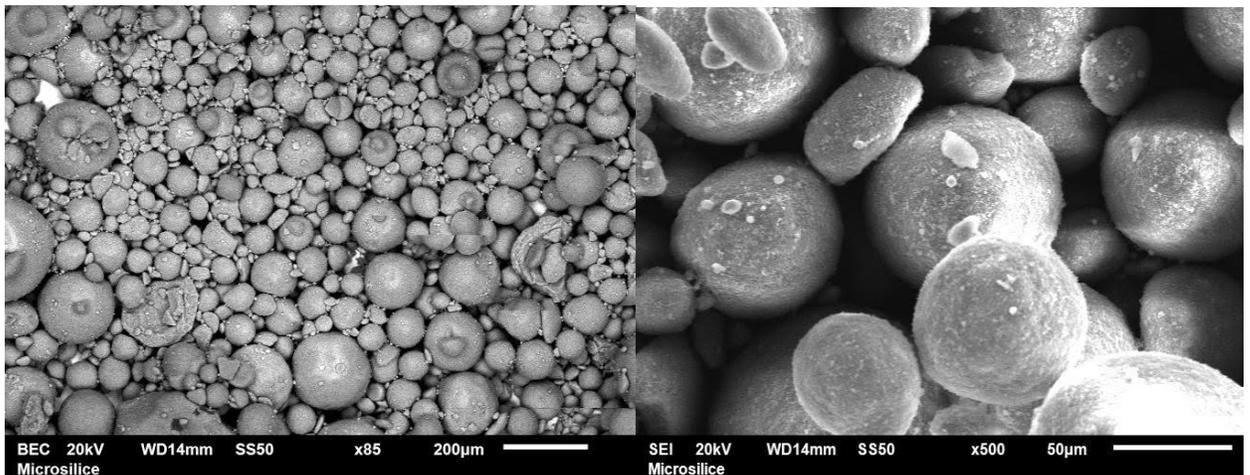


Fig. 37. Imágenes del humo de sílice a x500 y x85 a 20 kV

El desarrollo de la contracción química de los cementantes a los de 28 días se muestra en las figuras 38, para el cemento portland y en la 39 para el SF con CH. Podemos observar que la contracción química del SF con CH es 3 veces mayor y que aparentemente sigue incrementando con el tiempo, a diferencia del cemento portland que el valor tiende a establecerse a partir de los 10 días. Así mismo en la figura 40 se determinó la contracción química de los cementantes juntos, se asumiría que la suma de la contracción de la pasta de cemento más la pasta de SF con CH fueran el resultado de la contracción química de la pasta de cemento con SF, se obtuvo un comportamiento distinto. La contracción química de cemento con SF fue mayor que la pasta de cemento pero menor que la pasta de SF con CH. En los trabajos de Jensen se obtuvo un comportamiento similar [32].

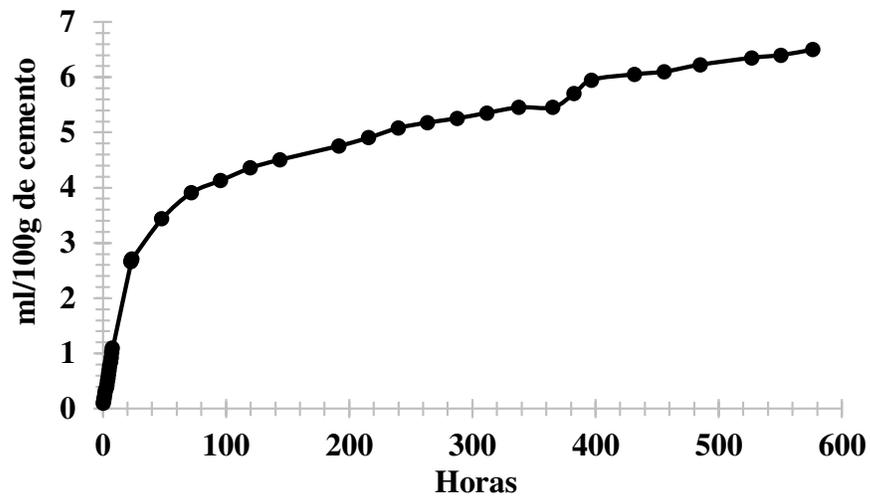


Fig. 38. Contracción química del cemento portland a 28 días.

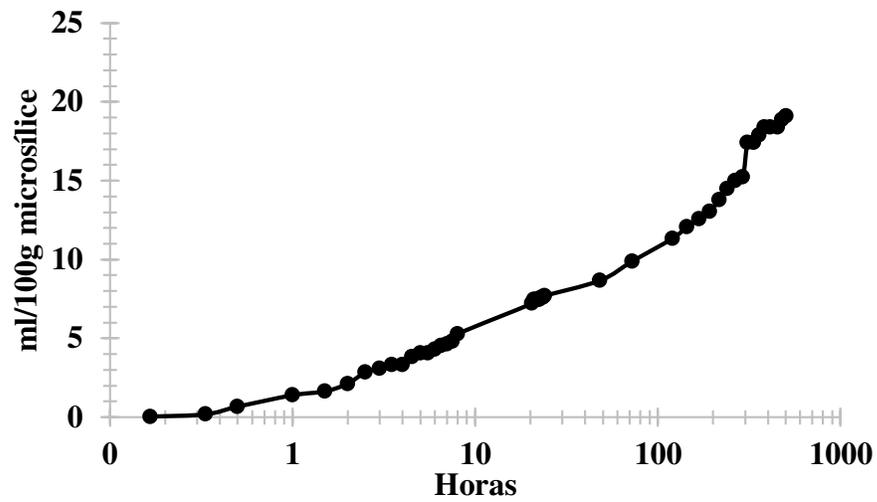


Fig. 39. Contracción química del humo de sílice a 28 días.

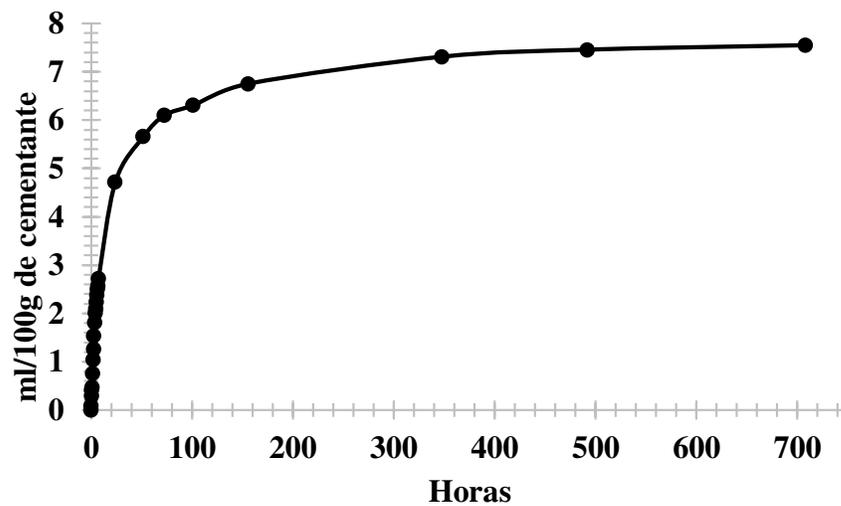


Fig. 40. Contracción química del cemento y el humo de sílice a 28 días.

Los valores de las contracciones químicas con su respectivo análisis estadístico se encuentran en la tabla 5. El cemento obtuvo un valor de 6.03 ml/100g de cemento, el cual puede variar en un 8%, un rango considerable al ser una prueba delicada que según los estándares, solo se monitorea por un día; sin embargo, para los propósitos de la tesis, fue necesario medirse por más tiempo. La contracción química del SF con CH llegó hasta 19.67ml/g de SiO₂, un valor cercano al trabajo de Jensen [32]. Este valor es mayor que el de sólo cemento y el de cemento con SF debido a que tiene una relación a/cm mucho mayor, por lo que cuenta con mayor espacio para la hidratación y la formación de los cristales. Aunado a esto, la pasta de SF con CH tiene una mayor cantidad de CH y de agua, lo cual provee el espacio suficiente en el sistema para la formación de C-S-H, por lo que la actividad puzolánica es mayor. Así mismo la contracción química de la pasta de cemento con SF obtuvo una contracción química de 7.54 ml/100g de cementante; casi 3 veces menor a la de la pasta de SF con CH, y mayor a la del cemento. Esto puede deberse a que el SF no tiene el mismo espacio, disponibilidad de agua y CH para la actividad puzolánica que la pasta de SF con CH; por lo tanto, la contracción química se ve reducida. La medición de la contracción química es uno de los procesos para seguir la hidratación.

Tabla 5. Medidas de tendencia central de los valores de contracción química de los cementantes

Pasta	Promedio (ml/100g de cementante)	Desviación estándar (DE) (ml/100g de cementante)	Coefficiente de variación (C.V.) (%)
Solo cemento	6.03	0.50	8.15
SF con CH	19.67	1.82	9.27
Cemento y SF	7.54	0.62	8.31

Por medio del análisis de DRX se obtuvieron los compuestos cristalinos en el cemento portland de manera cualitativa (Ver figura 41). Se observó en la gráfica la presencia de silicato tricálcico (C₃S), silicato dicálcico (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A), ferroaluminato tetracálcico (C₄AF) y, yeso en sus fases hemihidrato (CaSO₄·½H₂O) y dihidrato (CaSO₄·2H₂O). Compuestos comunes de los cementos portland.

De igual manera se presenta en la figura 42 el Difractograma del humo de sílice, se puede ver la formación de una curva cóncava entre el 10 y 30 del ángulo dos teta. Así mismo no se observan picos pronunciados, como se observa en la figura 40 en el cemento portland. De manera cualitativa se puede decir que el SF es de estructura amorfa o desordenada que facilita la reacción puzolánica.

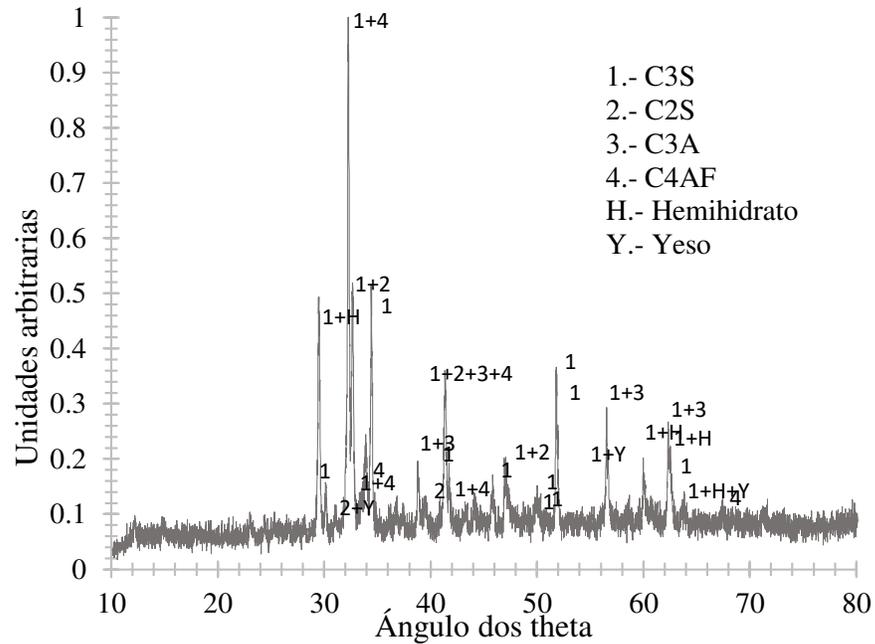


Fig. 41. Análisis de difracción de rayos X del Cemento portland.

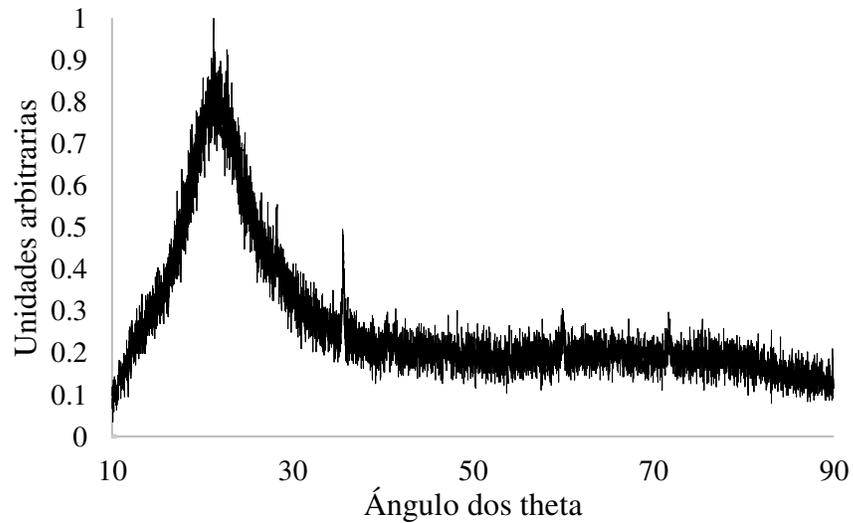


Fig. 42. Análisis de difracción de rayos X del humo de sílice

8.1.2. Agregado calizo

Los resultados de la caracterización del agregado fino utilizado en la elaboración de los morteros se muestran en la tabla 6 y 7. Todas las pruebas se realizaron por triplicado y en la tabla 6 se encuentra el análisis estadístico de los datos. En la figura 43 podemos observar que el agregado fino no cumple con los requerimientos marcados en la ASTM, tiene una alta cantidad de finos debido a que en la malla no 100 pasa una cantidad casi del 20%, mayor que los límites que marca el estándar.

Tabla 6. Propiedades físicas del agregado fino.

Densidad (g/cm ³)	D.E. (g/cm ³)	C.V. (%)	Absorción (%)	D.E. (g/cm ³)	C.V. (%)	Módulo de finura	D.E.	C.V. (%)
2.61	1.09	0.04	2.24	0.06	3	2.76	0.05	2.02

Tabla 7. Granulometría del agregado fino

Malla	Retenido			Pasa (%)
	Parcial		Acumulado	
	(g)	(%)	(%)	
3/8"	0	0.0	0.0	100.0
No 4	0	0.0	0.0	100.0
No 8	93	15.1	15.1	84.9
No 16	178	28.8	43.9	56.1
No 30	118	19.1	63.0	37.0
No 50	67	10.9	73.9	26.1
No 100	38	6.2	80.1	19.9
No 200	22	3.6	83.6	16.4
P 200	101	16.4	100.0	
Suma	617			

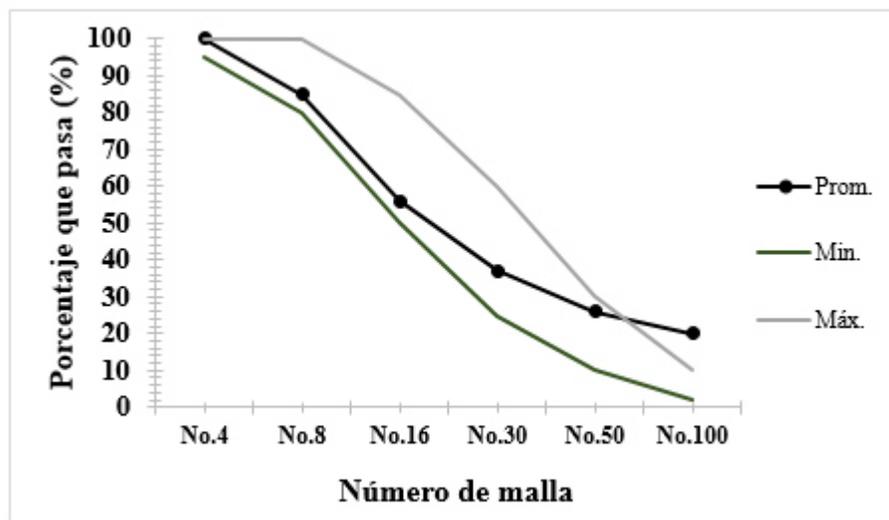


Fig. 43. Granulometría del agregado fino

8.1.3. Polímero súper absorbente

La densidad del SAP obtenida fue de 1.004 g/cm³, este valor es el promedio de 3 pruebas. El IR del SAP para determinar grupos funcionales se hizo en Modo ATR en la Universidad de Coahuila por el Dr. Rubén García Braham. En la figura 44, aparece la Reflectancia Atenuada Total (ATR) del espectro del SAP.

Aunado a esto en la tabla 8 se presenta el análisis del espectro también proporcionado por el Dr. García, en donde se explica detalladamente las bandas de absorción encontradas de los diferentes compuestos en los respectivos números de ondas.

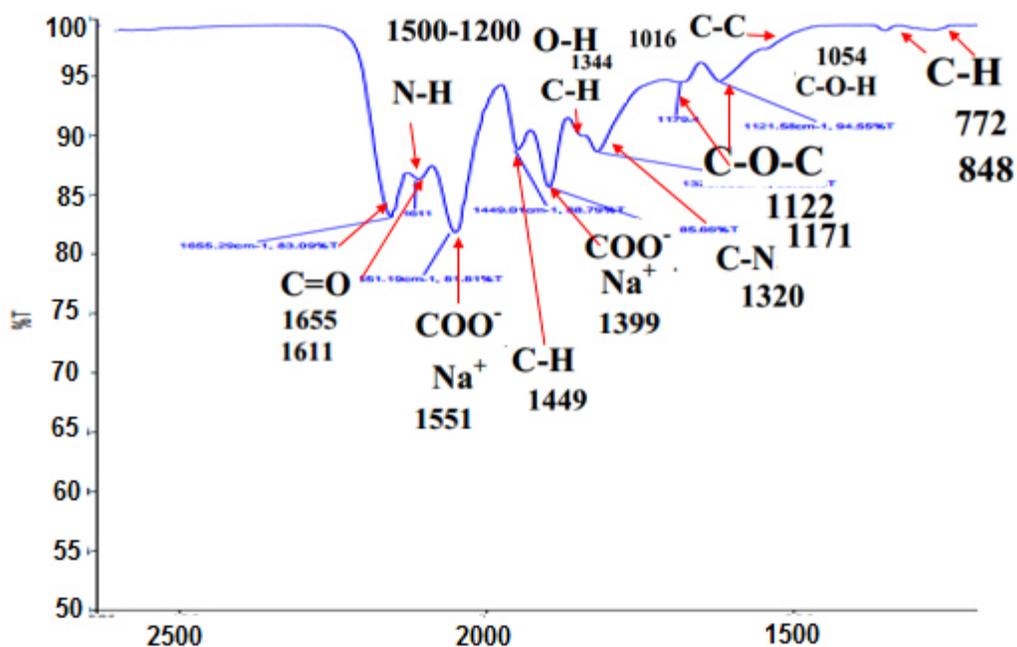


Fig. 44. Análisis de infrarrojo FTR-ATR del SAP (ondas de 600 a 2000 cm^{-1})

Tabla 8. Asignaciones de pico muestra para el SAP.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación de la banda de absorción	Interpretación
3337	$\nu_{\text{N-H}}$	Bandas debidas a vibraciones de estiramiento asimétrico de enlace N-H del grupo funcional NH_2 . Presencia de amida primaria.
3186	$\nu_{\text{N-H}}$	Bandas debidas a vibraciones de estiramiento simétrico de enlace N-H del grupo funcional NH_2 . Presencia de amida primaria.
2932	$\nu_{\text{as, C-H}}$	Estiramiento asimétrico C-H de grupos $-\text{CH}_2-$.
2858	$\nu_{\text{s, C-H}}$	Traslapada, estiramiento simétrico C-H de grupos $-\text{CH}_3$.
2854	$\nu_{\text{s, C-H}}$	Estiramiento simétrico C-H de grupos $-\text{CH}_2-$.
2000-1800	Bandas de combinación	Bandas de combinación que se deben a la vibración por flexión fuera del plano del enlace C-H en anillo aromático monosustituido.
1655	$\nu_{\text{C=O}}$	Banda de vibración por estiramiento C=O de grupo amida.

1611	$\nu_{\text{C=O} \cdots \text{H-N}}$	Banda de vibración por estiramiento C=O de grupo amida con interacciones intermoleculares tipo puente de hidrógeno.
1551	ν_{COO^-}	Estiramiento asimétrico para ion carboxilato COO en sal de ácido carboxílico de Na+. Es intensa por el momento dipolar de los enlaces carbono-oxígeno.
1500-1200	$\delta_{\text{O-H}}$	Banda traslapada debida a flexión en el plano de enlace O-H de un grupo hidroxilo.
1449	$\delta_{\text{TIJERA, C-H}}$	Flexión en tijera de enlaces C-H de grupos metileno -CH ₂ -.
1399	ν_{COO^-}	Estiramiento simétrico para ion carboxilato COO en sal de ácido carboxílico de Na+. Es intensa por el momento dipolar de los enlaces carbono-oxígeno.
1344	$\delta_{\text{C-H, TWISTING}}$	Banda traslapada por flexión en torsión de enlaces C-H en grupos -CH ₂ - de cadena tipo poliéster o carboxilato.
1320	$\nu_{\text{C-N}}$	Banda debida a la vibración por estiramiento de enlace C-N.
1171	$\nu_{\text{C-O-C}}$	Banda de vibración debida a tensión asimétrica de enlace C-O-C.
1122	$\nu_{\text{C-O-C}}$	Banda de vibración debida a tensión simétrica de enlace C-O-C.
1054	$\nu_{\text{C-O-H}}$	Banda debida a vibración por tensión de C-O y flexión fuera del plano de enlace O-H de ácido carboxílico.
1016	$\nu_{\text{C-C}}$	Estiramiento C-C.
848	$\delta_{\text{C-H}}$	Flexión en el plano de enlaces C-H de grupos metileno en cadenas poliméricas.
772	$\delta_{\text{, oop C-H}}$	Flexión fuera del plano de enlaces C-H de grupos Metileno CH ₂ .

De acuerdo a el análisis que se presenta en la tabla 8, se pueden identificar dos polímeros y su estructura química: Sal de sodio del poli (acrilamida-co-ácido acrílico) o Poli(acrilamida modificada con Carboxilatos (sales de sodio)). Ver figura 45.

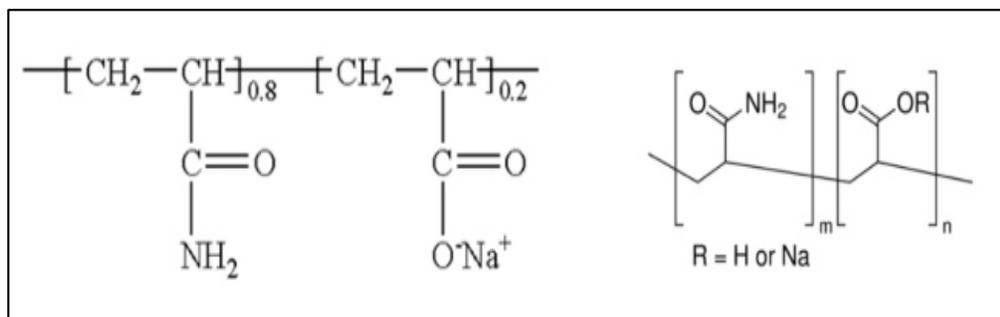


Fig. 45. Posibles estructuras químicas del SAP de acuerdo al análisis FTR-ATR

Debido a que los SAP más comunes en la industria del concreto son las *poliacrilamidas-poliacrilato de sodio o de potasio* [43], se decidió complementar el análisis del FTR-ATR con un análisis de EDS para identificar la presencia del sodio o potasio en una muestra del SAP utilizado. El microscopio electrónico de barrido tiene el equipo para realizar el análisis de EDS, por lo que se usó una misma muestra para determinar la morfología y la composición elemental por EDS.

En la figura 46 se observó que el SAP usado en la investigación tiene formas angulares, con éste análisis de imagen, podemos identificar que el SAP tiene formas irregulares, y que fue triturado. Con base en esta imagen, podemos determinar que el proceso de elaboración del SAP fue por medio de la polimerización de gel. Este proceso es uno de los más utilizados debido a que es económico. Existen otros procesos en donde la morfología del SAP termina de forma esférica [43].

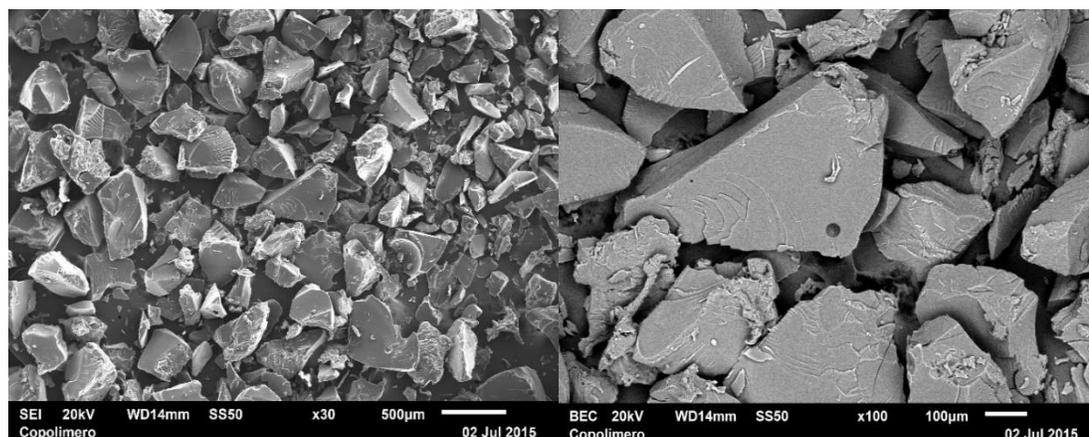


Fig. 46. Morfología del polímero súper absorbente.

Se determinó en el análisis de EDS un contenido de potasio del 9% (figura 47), este porcentaje no es preciso debido a que el análisis de EDS no puede detectar la presencia del Hidrógeno. Sin embargo, con los resultados del análisis EDS y del análisis infrarrojo FTR-ATR, indican que la estructura molecular del SAP es *poliacrilamida-poliacrilato de potasio*. Aunado a esto, en el análisis de EDS se encontró nitrógeno, oxígeno y carbono.

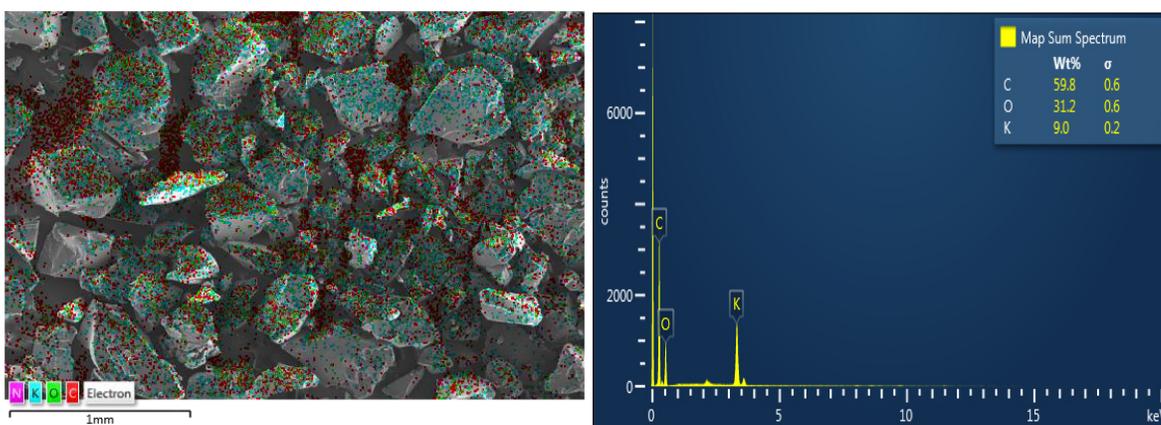


Fig. 47. Espectroscopía de energía dispersiva del SAP.

Absorción del SAP

La absorción del SAP en el agua destilada es 10 veces mayor que en cualquier otra solución. Por lo que se esperaba que el SAP absorbiera menos en la pasta de cemento que en el agua destilada. En la tabla 9 se encuentran los distintos compuestos utilizados en cada solución de poro, las variaciones dependieron de la literatura [43,45]. La molaridad de los compuestos utilizados también son reportados en la tabla 9. Se observó que la solución del autor Esteves P. usa más reactivos en la solución de poro sintética que Rajabipour & Weiss para determinar la absorción. Los compuestos que no incluyeron Rajabipour y Weiss, se presentan en bajas proporciones en la solución de poro de una pasta cementante; sin embargo, la cantidad de NaOH añadida es muy baja a comparación de la solución de Esteves. Por lo que diferencias en la absorción del SAP eran esperadas. Sin embargo, el propósito de usar diferentes soluciones de poro era acercarse al valor de la absorción del SAP en la pasta.

Tabla 9. Soluciones de poro

Solución	Reactivos	Molaridad	g/l	Densidad
Esteves P.	Na OH	0.4	16	---
	K OH	0.315	18	
	Ca (OH) ₂	0.001	0.08	
	K ₂ SO ₄	0.04	7	
Rajabipour & Weiss	Na OH	0.05	2	---
	K OH	0.35	19.985	
Extraída	-----	-----	-----	1.006

La absorción del SAP en agua destilada y en las soluciones de poro mediante el método 2 se presenta en la tabla 10 con su respectivo análisis estadístico. La absorción reportada es el promedio

de 6 resultados. Así mismo se encuentra adjunto el análisis estadístico de las pruebas de absorción por el método 2.

Los iones de las soluciones de poro como el K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , SO^- y OH^- influyen en la absorción del SAP, sobre todo los iones Ca^{+2} . Por ejemplo, en la solución de Esteves [45] había iones de Ca^{+2} y SO^- que influyeron en que la absorción con respecto a la de Weiss [43] y la solución extraída por medio de vacío, por lo que la absorción del SAP en la solución de Esteves tuvo una diferencia de 3.8 g/g y 15.22 g/g sobre la solución de Weiss y la extraída respectivamente (Tabla 10).

Tabla 10. Absorción del SAP por el método 2.

Solución	Agua destilada	Weiss & Rabajabipour [43]	Esteves [45]	Extraída
Absorción (g/g)	209.17	15.40	11.61	26.83
Desv. estándar	11.13	1.16	0.14	1.67
Coefficiente de variación (%)	5	8	1	6

En la tabla 11 se presenta la absorción del SAP en la solución de poro extraída por el método 1. Se decidió usar el método 1 únicamente para la absorción del SAP con la solución de poro extraída debido a la diferencia entre está, y las soluciones de poro sintéticas. La absorción obtenida es 12.09 g/g mayor que la calculada con el Tea Bag-centrifugue method.

Tabla 11. Absorción del SAP por el método 1

Solución	Solución extraída
Absorción (g/g)	38.92
Desviación estándar	1.87
Coefficiente de variación (%)	5

Con el objetivo de utilizar el SAP como un agente de curado interno sin alterar la relación agua/cementante de la mezcla, se decidió ajustar la absorción del SAP con los valores obtenidos como referencia para que la mezcla de mortero obtuviera una extensibilidad objetivo de 24 cm. Se tomó como absorción mínima la calculada con el método 2 y absorción máxima la del método 1.

En la tabla 12 se reporta que la absorción de 25 g/g fue la que mostró un resultado de extensibilidad de 24 cm. De todos los métodos usados para calcular la absorción del SAP, el método 2 con la solución de poro extraída fue la que más se acercó al valor real de acuerdo al método 3 propuesto.

Por lo que se recomienda que el cálculo de la absorción del SAP se realice con una solución de poro extraída en lugar de una solución de poro sintética. Las extensibilidades reportadas es el promedio de 3 mezclas de mortero con las mismas proporciones para cada absorción de SAP reportada. Así mismo, los valores de peso volumétrico y contenido de aire teórico fueron reportados.

Tabla 12. Propiedades en estado fresco de las mezclas

Mezcla	Absorción del SAP (g/g)	Extensibilidad (mm)	Peso volumétrico (kg/m ³)	Porcentaje de aire (%)
1	38	29	2306.84	1.09
2	32	28	2298.31	1.38
3	25	24	2289.51	1.68

La desorción del SAP en la solución de poro extraída y en agua destilada se presenta en la figura 48 y 49 respectivamente. La desorción del SAP con solución de poro extraída en estado SSS a una Humedad Relativa (HR) de 94%, desorbió prácticamente el 50% de la solución retenida a las 24 horas, un 80% a los 4 días y a partir del día 6 se estabilizó en 90%. Por lo que se considera que la desorción del polímero fue de 90%.

En la figura 49 se presenta la desorción del SAP con agua destilada en estado SSS a una HR de 94%. Se observó que el comportamiento de la desorción en ambas soluciones (agua destilada y solución de poro extraída) fue muy similar. El SAP desorbió un 90% de la solución extraída a las 150 horas; sin embargo, el SAP con agua destilada en su interior desorbió el 99% a las 160 horas. Por lo tanto aunque el comportamiento es similar, existe una diferencia en la capacidad de desorción del SAP, que se ve sumamente influenciada por los iones que se encuentran en la solución que está en su interior.

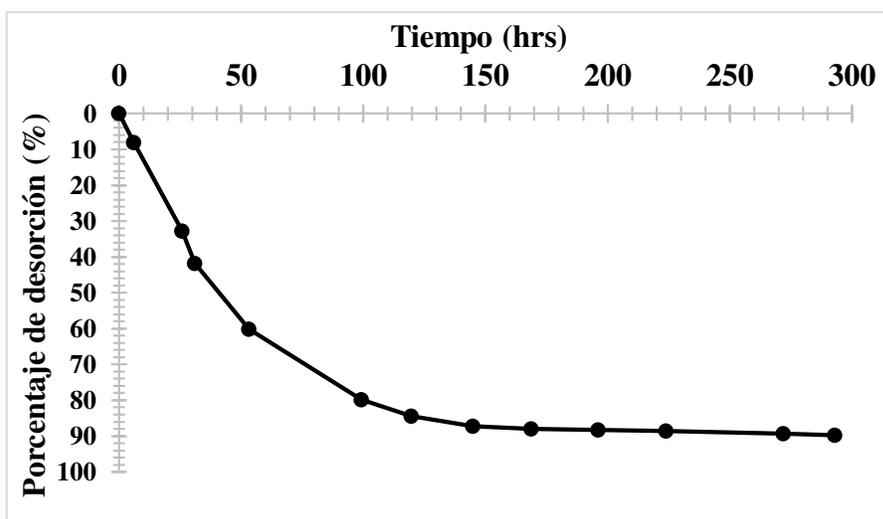


Fig. 48. Desorción del SAP en solución de poro extraída

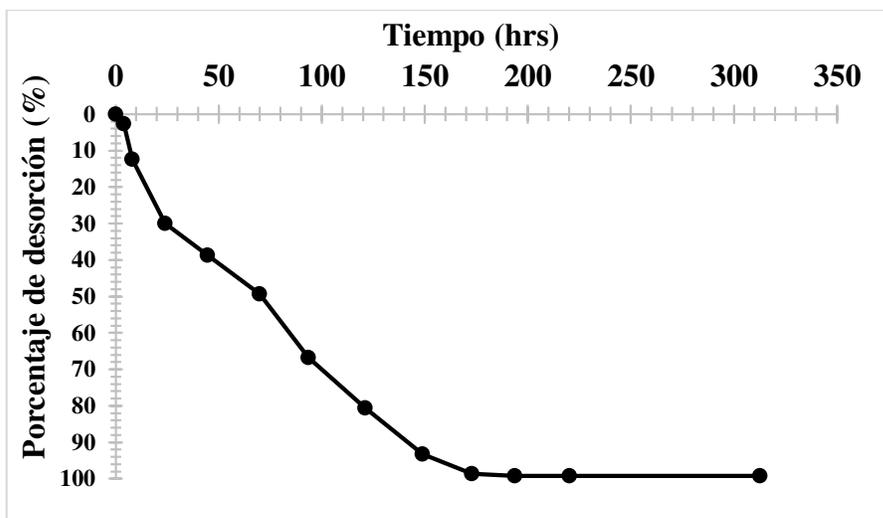


Fig. 49. Desorción del SAP en agua destilada.

Se observó que el SAP a las 150 horas mantuvo una desorción del 90% cuando tenía la solución de poro extraída en su interior y se mantuvo hasta las 300 horas que alcanzó un peso constante (figura 49).

Los resultados presentados son el promedio de 6 determinaciones para las diferentes soluciones. Para el diseño de mezclas con agua de curado interno, se tomó el valor de 90% como la desorción del SAP. El análisis estadístico de las pruebas se presenta en la tabla 13.

Tabla 13. Análisis estadístico de la desorción del SAP.

Solución	Promedio (%)	D.E. (%)	C.V. (%)
Agua destilada	99.37	0.22	0.22
Solución de poro extraída	89.76	0.30	0.33

8.1.4. Aditivos químicos

En la tabla 14, se presenta la densidad y el contenido de sólidos de los aditivos químicos utilizados en la experimentación, los resultados son el promedio de tres muestras. El aditivo SRA no tiene contenido de sólidos en su solución

Tabla 14. Densidad y contenido de sólidos de los aditivos

Propiedad	Densidad (g/cm ³)	D.E. (g/cm ³)	C.V. (%)	Contenido de sólidos (%)	D.E. (g/cm ³)	C.V. (%)
SRA	1.0	0	0	0	0	0
SP	1.1	0	0	51.8	0.27	0.53
CNI	1.3	0	0	53.9	0.47	0.87

8.2. Diseño de mezclas

Los valores obtenidos del análisis de TGA para las ecuaciones del Modelo de Powers-Jensen se presentan en la tabla 15. Los valores calculados fueron el agua químicamente ligada, el grado de hidratación y el consumo de hidróxido de calcio en el caso del SF y la producción de hidróxido de calcio en el caso del cemento a los 28 días de edad. Así mismo se tiene el valor del agua físicamente adsorbida del cemento y del SF, éste valor fue tomado de la literatura [10]. El f_w del SF es casi 3 veces mayor que el agua que adsorbe el cemento, por lo que necesita una cantidad de agua bastante considerable para que se lleve a cabo la reacción puzolánica.

Tabla 14. Agua químicamente ligada del cemento (b_w), agua físicamente adsorbida del cemento (f_w) y el SF y la producción/consumo de hidróxido de calcio.

	b_w (g/g)	f_w (g/g)	CH g/g	α
Cemento	0.23	0.19	0.16	1
Humo de sílice	0	0.5	1.7	-----

El análisis de TGA con temperatura inicial de 28°C y temperatura final de 995°C se muestra en la figura 50. Del lado izquierdo, se observa la pérdida de peso de la pasta de cemento portland y del lado derecho la de la pasta de SF con CH. Ambas gráficas fueron analizadas para la obtención de los datos de la tabla 14.

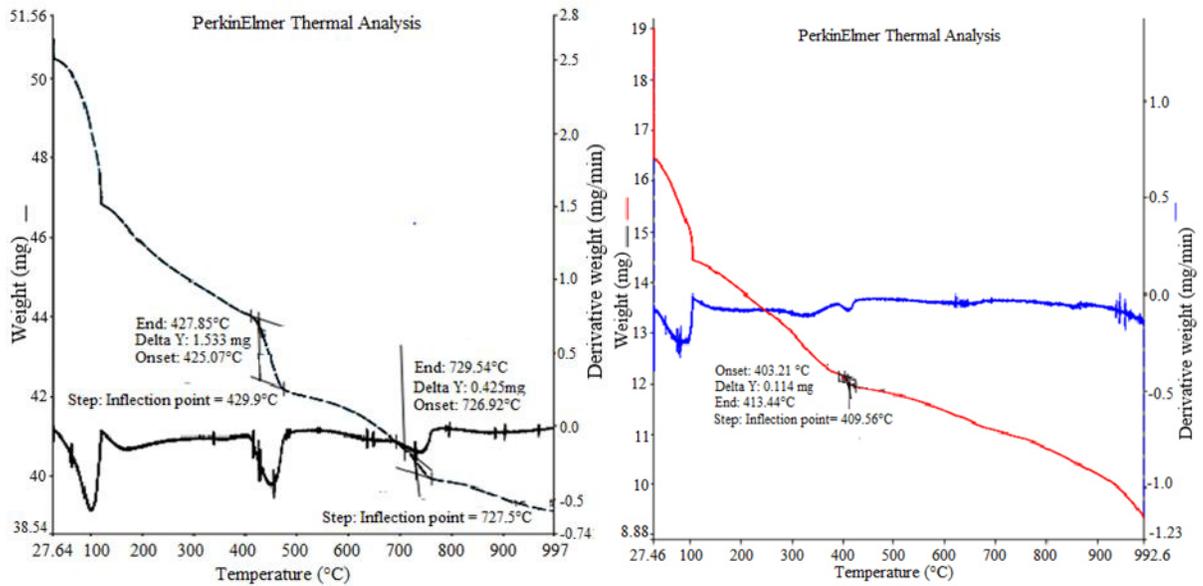


Fig. 50. TGA de una pasta de cemento de relación a/c de 0.40 (izquierda) y TGA de una pasta de SF con CH de relación Ca/Si de 1.5 (derecha).

Los valores del consumo de hidróxido de calcio del SF fue de 1.7 g/g y la producción de hidróxido de calcio del cemento portland fue de 0.16 g/g. Por lo tanto la relación s/c es de 0.095 g/g; es decir que si añadimos un 9.5% de SF con respecto a la cantidad total de cemento portland, el sistema cementicio debería tener la capacidad de consumir todo el hidróxido de calcio producido por el cemento portland asumiendo una uniforme distribución del SF.

Aunado a los valores de la tabla 14, obtenidos por medio del análisis de TGA, se calcularon las ecuaciones del modelo de Powers-Jensen para las mezclas de curado interno y sin curado interno. En la tabla 15, se presenta: la w/c máxima en un sistema cerrado sin agua de curado interno, w/c mínima con adición de humo de sílice en un sistema abierto para alcanzar una hidratación de 1, la a/c establecida para el diseño, la w/c a incrementar con el curado interno, la relación s/c, la cantidad de agua de curado interno (IC) y la cantidad de SAP para incluir el agua en el sistema cementante.

Tabla 15. Relaciones a/c, relación s/c, agua de curado interno y cantidad de SAP para el diseño de mezclas.

w/c _{closed}	w/c _{min}	a/c	w/c _{closed} – w/c	s/c	Agua de IC (kg/m ³)	SAP (kg/m ³)
0.47	0.39	0.40	0.07	0.095	33.8	1.5

La relación w/c_{closed} es la relación a/c máxima que puede alcanzar un grado de hidratación de 1 y sin agua de curado interno, en este caso fue 0.47, por lo que la pasta de cemento con SF propuesta

de 0.40 sin curado no alcanzaría una hidratación del 100%. Por lo tanto para alcanzar una hidratación de 1 se deberá aumentar la relación a/c final un 0.07.

Existe un límite de agua de curado interno a añadir. El valor de 0.39 (w/c_{\min}) es un indicador de que, para una pasta de cemento con SF, una relación a/c menor a 0.39 no se hidrataría completamente. Por lo que la relación a/c de ésta investigación tiene la capacidad de hidratarse completamente.

Por último, en la tabla 16 se presentan las proporciones finales de todas las mezclas sin corrección por humedad. La cantidad de superplastificante fue la misma para todas las mezclas al igual que la cantidad de cemento portland, el SF y la relación s/c. La cantidad de agua fue corregida con base en el agua que contiene cada uno de los aditivos en solución; las variaciones se debieron al contenido de sólidos del aditivo y el porcentaje adicionado de aditivo. Así mismo, la cantidad de agregado fino también fue diferente en cada mezcla debido a que se sustituía por los aditivos, la cantidad varió de acuerdo a la cantidad y tipo de aditivo adicionado.

El agua de curado interno fue la misma para todas las mezclas que contenía el polímero súper absorbente. La cantidad de agua varió de acuerdo a los aditivos químicos que contenía cada mezcla (mayormente por la cantidad de sólidos); sin embargo, es importante destacar que el agua de curado interno no influyó en la disminución del agua de reacción, ésta fue adicional al agua de reacción inicial de los cementantes y para esta investigación se consideró que fue desorbida en el inicio de la contracción autógena y la autodesecación. Evidencia de esto se muestra en los resultados de desorción del SAP a 94% de HR (figura 48).

Tabla 16. Proporciones finales para las mezclas de mortero con los agregados en condición seca.

Mezcla	s/c	Cemento (g/l)	Humo de sílice (g/l)	Agua (g/l)	IC agua (g/l)	SP (g/l)	AF (g/l)	SAP (g/l)	SRA (g/l)	CNI (g/l)
REF	0.095	500	47.5	232.64	0	3.28	1560.3	0	0	0
SAP	0.095	500	47.5	232.64	33.75	3.28	1468.2	1.5	0	0
SRA	0.095	500	47.5	227.16	0	3.28	1559.5	0	5.5	0
CNI	0.095	500	47.5	227.39	0	3.28	1550.8	0	0	11
SAP+SRA	0.095	500	47.5	225.13	33.75	3.28	1467.4	1.5	5.5	0
SAP+CNI	0.095	500	47.5	225.37	33.75	3.28	1458.7	1.5	0	11
SRA+CNI	0.095	500	47.5	221.90	0	3.28	1550.1	0	5.5	11
TODOS	0.095	500	47.5	219.88	33.75	3.28	1458.0	1.5	5.5	11

8.3. Propiedades en estado fresco

En la tabla 17 se presentan los valores de las pruebas de extensibilidad, contenido de aire y peso unitario. Podemos observar que en las mezclas que contienen SAP, el contenido de aire incremento entre un 0.4 y un 1.2% con respecto a la referencia y el peso unitario disminuyo entre 51 y 90 kg/m³ con respecto a la referencia. Esto es debido a la densidad del SAP, ésta es menor a la densidad del agregado fino que fue sustituido por éste aditivo; por lo tanto, el peso unitario disminuyó. De igual manera se incrementó la cantidad de aire debido a los vacíos que se incorporan con la adición del SAP. Los aditivos SRA y CNI parecen no alterar ninguna propiedad en estado fresco. Con respecto a la extensibilidad, tenemos que todos los morteros cumplieron con la extensibilidad objetivo de 24 +/- 1 cm.

Tabla 17. Propiedades en estado fresco

Mezclas	Extensibilidad (cm)	Contenido de aire (%)	Peso unitario (kg/m³)
REF	24	1.4	2359
SAP	24	2.1	2283
SRA	24	1.4	2358
CNI	24	1.3	2358
SAP+SRA	24	2.6	2269
SAP+CNI	23	2.4	2295
SRA+CNI	24	1.0	2364
TODOS	25	1.8	2308

En la tabla 18 y la figura 51 se presentan los resultados de tiempos de fraguado. La mezcla de referencia tuvo un fraguado inicial de 220 minutos y un fraguado final a los 285 minutos. Los aditivos SRA y SAP tienen la característica de retrasar el fraguado [2], en algunas ocasiones se ha reportado que el CNI también retrasa el fraguado, pero también ha sido reportado que lo acelera. En los resultados se observó que la mezcla de SAP retrasó 77 minutos el fraguado inicial y 102 minutos el fraguado final. El retraso del fraguado del SAP es provocado por la absorción de iones alcalinos de la solución de poro que son desorbidos hasta después del fraguado; igualmente absorbe los iones de Ca⁺² provocando que la precipitación de la portlandita se retrase [43].

La mezcla con el aditivo SRA tuvo en retraso en el fraguado inicial de 40 minutos y de 29 minutos en el fraguado final. No fue una diferencia significativa, sin embargo el SRA retarda la disolución de los iones alcalinos a la solución de poro debido a su efecto surfactante [57].

La mezcla de SAP+SRA tuvo un efecto sinérgico por parte de los dos aditivos. El fraguado inicial tuvo un retraso de 81 minutos y de 87 minutos en el fraguado final (Tabla 18). La combinación de los dos aditivos no tiene un retraso mayor que la mezcla de solo SAP en el fraguado final, sin embargo, en el fraguado inicial si se vio incrementado. En el proceso de mezclado se explicó que el SAP fue colocado primero, se le daban 30 segundos de reposo con el agua y los cementantes, se mezclaban a velocidad 1 por 3 min y posteriormente se colocaba el aditivo SRA; por lo tanto el SAP tuvo el tiempo suficiente de absorber los primeros iones que fueron disueltos por el cemento portland. Por lo tanto, el efecto del SAP fue mayor al del SRA, debido a que su efecto surfactante inicio hasta 3 minutos después, con los iones que todavía no se encontraban en disolución del cemento portland.

La mezcla de CNI acelero los tiempos de fraguado inicial por 25 minutos con respecto a la referencia y 40 minutos en el fraguado final (tabla 18). Su alta solubilidad (es decir, la separación del compuesto $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, promueve la hidratación de las fases mineralógicas del cemento portland. Los iones de Ca^{+2} que contienen este aditivo no son solubles en la solución de poro del cemento, debido a su elevado pH; sin embargo, reaccionan con los iones de OH^- y precipitan como hidróxido de calcio [69]; esto provoca un aceleramiento en el proceso de formación de cristales de portlandita y por lo tanto en los tiempos de fraguado. Sin embargo, éste efecto depende del tipo de cemento portland.

Así mismo se ha reportado la interacción de la fase C_3A y AFm con el $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, para formar compuestos tales como $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_2)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_2)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ [70]. La formación de estas fase podrían influir en el aceleramiento del fraguado; sin embargo su formación depende de la cantidad de carbonato de calcio, yeso y de la fase C_3A .

Tabla 18. Tiempos de fraguado de las mezclas de mortero.

MEZCLA	INICIAL (min)	FINAL (min)
REF	220	285
SAP	297	383
SRA	260	314
CNI	195	245
SAP+SRA	301	372
SAP+CNI	248	307
SRA+CNI	226	285
TODOS	272	336

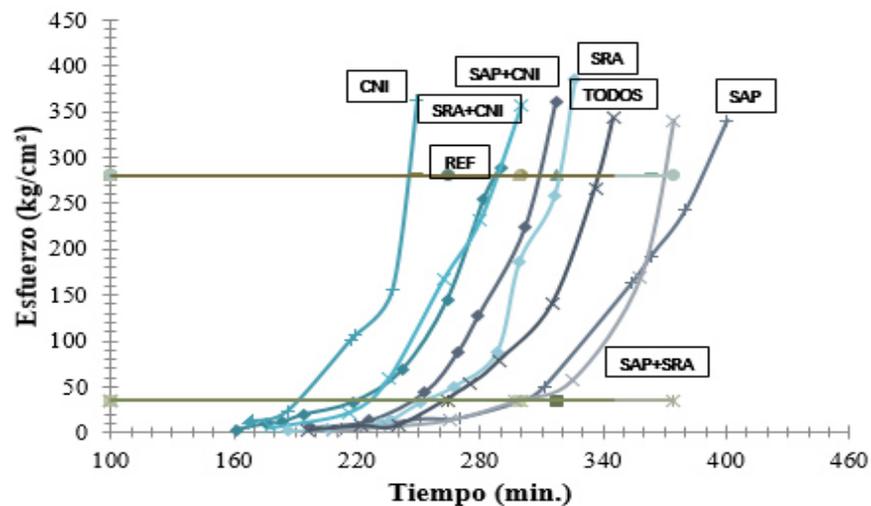


Fig. 51. Tiempos de fraguado

Así mismo, la mezcla de SAP+CNI, obtuvo un retraso de solo 28 minutos en el fraguado inicial y de 22 minutos en el fraguado final (Tabla 18). Si comparamos con la mezcla de solo SAP, podemos observar que el efecto del CNI fue mayor al del SAP; a pesar de que en el mezclado, el CNI fue añadido a los 6 minutos. Esto nos indica que a pesar de que el SAP absorbió los iones alcalinos y sobre todo los Ca^{+2} de la solución de poro, el efecto del CNI de saturar la mezcla con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tuvo mayor impacto y los tiempos de fraguado no difirieron mucho de la mezcla de referencia con un retraso no mayor de 30 minutos (Figura 51). Se supone esto debido a que la diferencia de la mezcla del SAP con respecto a la referencia fue mucho mayor que la mezcla CNI con la referencia.

Con respecto a la mezcla SRA+CNI, los tiempos de fraguado inicial y final se mantuvieron con respecto a la referencia. El efecto acelerador del CNI junto con el efecto desacelerador del SRA generó una estabilidad en los tiempos de fraguado. En el capítulo 7.2 se describió el proceso de mezclado, en donde el SRA fue añadido a los 3 minutos y el CNI a los 6 minutos. El SRA cambia la polaridad del agua afectando la disolución de compuestos en la solución de poro como el K_2SO_4 , por lo tanto, un retraso en la disolución de los álcalis, un pH bajo y por ende un retraso en la hidratación; sin embargo con la adición del CNI, incrementa la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, una disminución de OH^- , que llevaron a la disolución de los SO_4^- , que tuvo como resultado una estabilización en los tiempos de fraguado.

Por último, en la mezcla TODOS, se añadieron dos aditivos que retrasarían el fraguado (SAP y SRA) y el CNI. El fraguado inicial se retrasó 52 minutos con respecto a la referencia y 51 minutos

el fraguado final. La mezcla de TODOS se quedó entre la mezcla SRA y la mezcla SAP, sin embargo los tiempos de fraguados inicial y final fueron más cercanos a la referencia que la mezcla SAP+SRA. Haciendo referencia a los tiempos de mezclado, en los primeros 3 minutos el SAP absorbió parte de la solución de agua y cemento; posteriormente el SRA fue añadido, que de igual es posible que el SAP absorbiera un porcentaje (ha sido reportado la capacidad del SAP de absorber el SRA) [71], y posteriormente el CNI fue añadido. Por los resultados obtenidos, el CNI acelera los tiempos de fraguado inicial y final aproximadamente 30 minutos, con respecto a la mezcla SAP+SRA. Porque, como se mencionó con anterioridad, aunque el SAP absorbiera iones de la solución y el SRA retrasará la disolución de iones debido al efecto surfactante, pareciera que el CNI tuvo la capacidad de saturar la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sin embargo, estudios más profundos deberían realizarse para confirmar el fenómeno, debido a que las asunciones descritas son formuladas con base en los resultados obtenidos de la prueba de tiempos de fraguado.

8.4. Propiedades en estado endurecido

La resistencia a la compresión de los morteros fue medida a 3 edades: 7, 28 y 91 días y los resultados se presentan en la figura 52. Se observó que la referencia alcanzó 84 MPA a 91 días. Partiendo de éste resultado, se observó que las mezclas CNI y SRA+CNI estuvieron por arriba de la referencia por una mínima diferencia de poco menos que 3 MPA, es decir, conservaron la resistencia a la compresión y no tuvieron un efecto negativo en ésta propiedad mecánica. Así mismo, las mezclas SAP+CNI, SRA y TODOS estuvieron debajo de la resistencia de referencia por una diferencia de poco menos que 5 MPA, que significaría una diferencia entre los resultados de menos del 6%. De acuerdo a la norma ASTM C39 de resistencia a la compresión, la diferencia entre resultados “de una misma mezcla” para cilindros de 100mm x 200mm es del 10.6% en condiciones de laboratorio (en éste caso no es una misma mezcla, por lo que mayor porcentaje de diferencia podría ser permitido). No se tomó como referencia de análisis estadístico la norma ASTM C 109 de cubos de mortero, porque no se usó una arena estandarizada, aunado a esto, dicha norma tiene el objetivo de evaluar el cemento, en éste caso se evaluaron los aditivos. Por lo que, las mezclas SAP+CNI, SRA y TODOS también obtuvieron resultados favorables dentro de los límites de tolerancia que recomienda la ASTM C 39. Sin embargo, la mezcla de SAP tuvo una resistencia a la compresión de 71.3 MPA a 91 días y la mezcla de SAP+SRA con un resultado todavía más desfavorable de 64.54 MPA. Ambas mezclas tienen en común el SAP, que como se explicó en la sección de propiedades en estado fresco tiene la propiedad de retrasar el fraguado,

por lo que en edades tempranas de 7 y 28 días se podría atribuir a éste fenómeno, sin embargo, el aditivo SRA también retarda el fraguado, y alcanzo una resistencia a la compresión favorable. Por lo que el efecto de los vacíos del SAP, el retraso en el fraguado y la relación a/c final fueron los detonadores de que la resistencia a la compresión tuviera resultados desfavorables. Sin embargo, tenemos que la mezcla de SAP+CNI obtuvo una resistencia a la compresión aceptable con respecto a la referencia aun con los vacíos y la relación a/c final; sin embargo se discutió en el capítulo 8.3 que el CNI produce una cantidad adicional de Ca(OH)_2 que pudo haber influido de dos formas: incrementar la actividad puzolánica debido a una saturación de Ca(OH)_2 y/o haber llenado espacios de Ca(OH)_2 que condujeron a una resistencia a la compresión admisible. Así mismo la mezcla de TODOS tuvo un desempeño favorable en ésta propiedad mecánica, a pesar de tener el SAP y el SRA en su interior, por lo que es posible suponer que el CNI aporta algo más que solo acelerar el fraguado en la matriz cementante, sin embargo estudios de mayor profundidad deberían ser realizados en un posterior estudio.

El análisis estadístico de los resultados de resistencia a la compresión a las edades 7, 28 y 91 días para cada una de las mezclas se presenta en la tabla 19. Se observó que a los 7 días, las mezclas que tuvieron menor resistencia fueron las que tuvieron al menos dos aditivos, se obtuvieron valores entre los 45 y 47 MPA, excepto la mezcla SRA+CNI, por lo que la influencia del SAP juega un papel principal en el desarrollo de resistencia a la compresión.

Tabla 19. Análisis estadístico de los resultados de resistencia a la compresión de curado sumergido

Mezcla/ Edad	7 días			28 días			91 días		
	R.C. (MPA)	D.E. (MPA)	C.V. (%)	R.C. (MPA)	D.E. (MPA)	C.V. (%)	R.C. (MPA)	D.E. (MPA)	C.V. (%)
REF	63.65	0.37	0.60	80.75	2.06	2.55	84	4.23	5.04
SAP	52.15	1.53	2.94	72.1	4.0	5.50	71.3	7.40	10.35
SRA	64.4	2.60	4.04	70.0	1.12	1.61	79.31	3.17	4
CNI	60.98	1.16	1.91	81.71	3.0	3.67	86.30	8.51	9.85
SAP+SRA	45.92	2.66	5.80	56.80	1.34	2.35	64.54	3.02	4.70
SAP+CNI	45.23	2.72	5	70.72	2.86	4.04	82.20	10.38	12.63
SRA+CNI	55.25	2.71	4.91	80.50	1.30	1.61	87.22	6.90	8.0
TODOS	47.23	3	6.36	65.60	2.50	3.80	80.51	1.90	2.40

Así mismo, a pesar de que el CNI es considerado un acelerante del fraguado, los resultados arrojan que no precisamente acelera el desarrollo de endurecimiento debido que tuvo un valor de 60.98 MPA a los 7 días, mientras que la referencia 63.65 MPA. Sin embargo, la resistencia final de 28 y 91 días fue ligeramente mayor a la de la referencia.

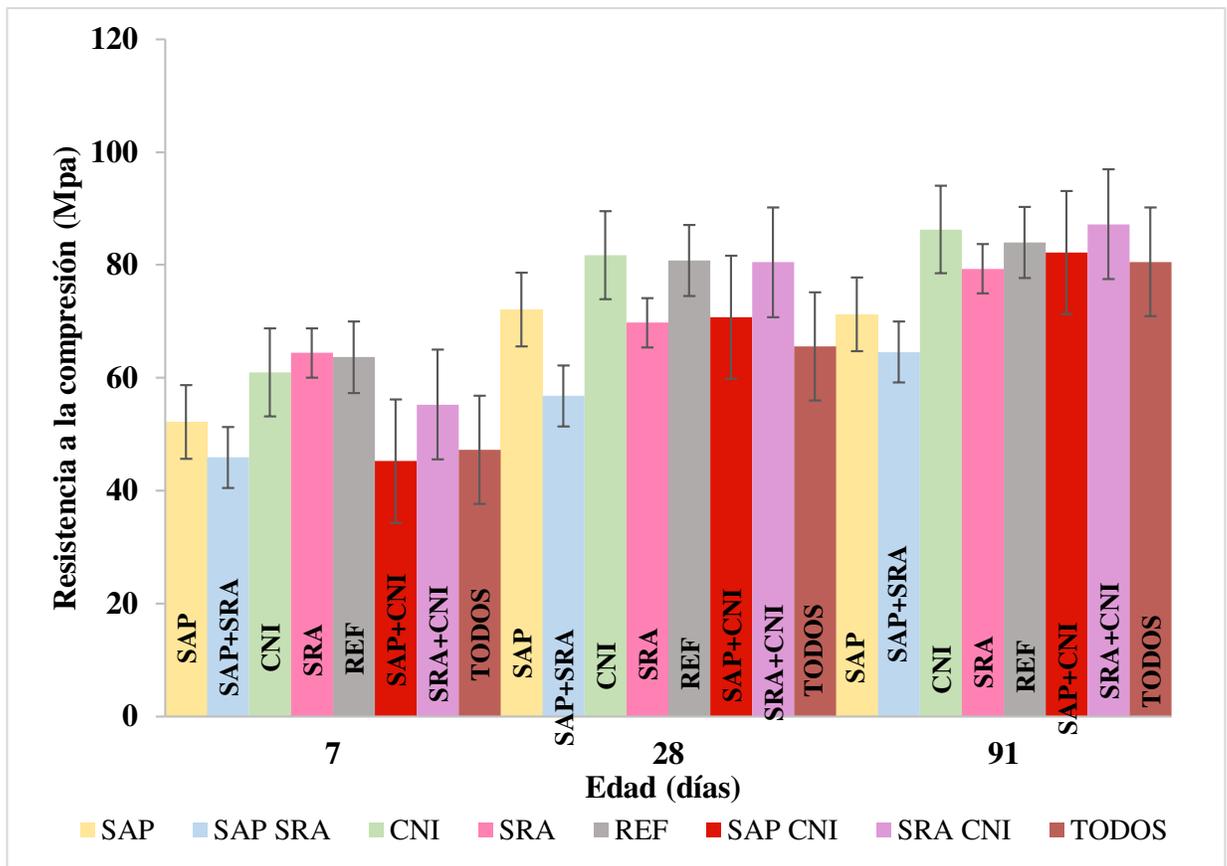


Fig. 52. Resistencia a la compresión de morteros.

En la figura 53 se reporta de manera gráfica el incremento de 28 a 91 días en la resistencia a la compresión de las mezclas, se observó que en ninguna mezcla se obtuvo un incremento mayor a 15 MPA.

Para descartar la influencia de la velocidad de hidratación, se midió la resistencia a la compresión a 160 días en cubos de mortero sin curado sumergido, fueron aislados del medio ambiente. Esta prueba complementaria se realizó con el objetivo de determinar si el curado interno (mezclas con SAP) mejoraría las propiedades mecánicas, o los vacíos que deja el SAP al desorber el agua tienen un mayor impacto. Promedio de ensayos por triplicado se presentan en la tabla 20.

Tabla 20. Análisis estadístico de resultados de resistencia a la compresión a la edad de 160 días con curado aislado.

Mezcla	R.C. (MPA)	D.E. (MPA)	C.V. (%)
REF	82.86	0.44	0.54
SAP	77.11	1.92	2.50
SRA	94.05	2.44	2.60
CNI	90.43	1.20	1.32

SAP+SRA	75.82	0.63	0.83
SAP+CNI	77.24	6.0	7.74
SRA+CNI	101.70	3.23	3.20
TODOS	83.40	3.12	3.75

En la figura 53 se reportan los resultados en formato gráfico, se observó que la mezcla que obtuvo mayor resistencia fue la de SRA+CNI alcanzando los 101.7 MPA. La referencia obtuvo 82.86 MPA, por lo que en esta ocasión si hubo una diferencia significativa de 18 MPA. Así mismo las mezclas que tuvieron un mejor desempeño comparadas con la referencia fueron las mezclas de SRA y CNI con 94.05 MPA y 90.43 MPA, con una diferencia de 11 y 8 MPA aproximadamente. Así mismo la mezcla TODOS conservó la resistencia con respecto a la referencia. Nuevamente las mezclas con SAP tuvieron el desempeño más deficiente oscilando entre los 75.82 MPA para la de SAP+SRA, la de solo SAP con 77.11 MPA y la de SAP+CNI con 77.24 MPA. Sin embargo, los valores fueron muy cercanos a la referencia (83.86 MPA), por lo que el curado interno con SAP no precisamente incrementa la resistencia a la compresión, sin embargo cuando existe una deficiencia de curado externo, iguala esta propiedad mecánica con respecto a la referencia. Esto puede deberse a un mejoramiento en la hidratación y por ende una reducción en la porosidad provocada por los vacíos que deja al desorber el agua de IC [43]. Sin embargo estudios posteriores deberían realizarse para afirmar esta hipótesis.

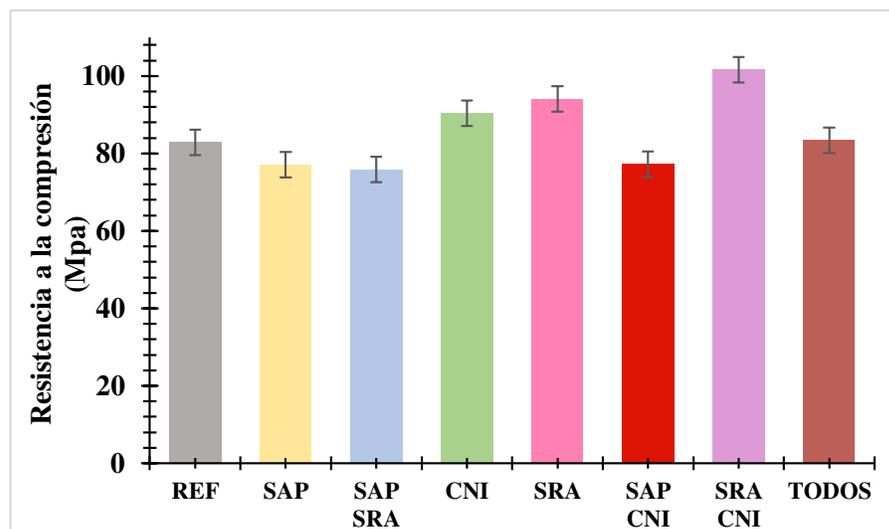


Fig. 53. Resistencia a la compresión de morteros a 160 días en sistema cerrado.

En un estudio en concretos con humo de sílice de relaciones a/c 0.35 y 0.45 y distintas cantidades de SAP [], se reportó que las mezclas con SAP reducían la resistencia a la compresión de un 16 a un 31% a la edad de 28 días (Tabla 21). Por lo que la reducción de la resistencia a la compresión

está implícito en el uso del SAP, sin embargo, en esta investigación la reducción de ésta propiedad mecánica fue solo del 12% y a 160 días fue del 7% con respecto a la referencia. Por lo tanto añadir SAP arbitrariamente provoca una reducción de resistencia de hasta el 31% (Tabla 21), sin embargo si se añade con respecto a las ecuaciones de Powers-Jensen para incrementar el grado de hidratación se puede minimizar la reducción de la resistencia a la compresión a un 12% a 28 días. Así mismo, el uso de un tamaño más pequeño de SAP podría ser recomendable para mitigar el efecto de la reducción de la resistencia a la compresión.

Tabla 21. Estudio del desarrollo de resistencia a la compresión en concretos con humo de sílice y SAP [43].

SAP (%)	w/c adicional	Resistencia a la compresión (MPA)	Reducción de resistencia (%)
0.049	0.06	91.3	16
0.065	0.08	79.8	27
0.081	0.10	75.0	31

Si comparamos los resultados de 91 días a 160 días podemos observar que no hubo un incremento mayor a 13 MPA por parte de las todas las mezclas. Sin embargo, se puede observar gráficamente que las mezclas SRA, CNI y SRA+CNI con valores de 94.05 MPA, 90.43 MPA y 101.70 MPA respectivamente fueron las que mayor incremento presentaron, de 18.60%, 5% y 16.60% respectivamente. La mezcla SRA presento el mayor incremento, sin embargo la mezcla SRA+CNI alcanzó la mayor resistencia. Por lo que estos aditivos con curado sumergido o sin agua de curado externo tienen un desempeño satisfactorio en cuanto a la resistencia a la compresión. El incremento en la resistencia a la compresión en mezclas con CNI se relacionó con un posible incremento de CH en la pasta cementante lo que contribuye a un incremento en la actividad puzolánica. En el caso del SRA, pudo haberse debido a una reducción en la contracción por secado, las contracciones por secado provocan grietas que llevan a la reducción de las propiedades mecánicas [18]. Aunado a esto se sustituyó el agua por la cantidad de SRA que se añadía al concreto, lo cual pudo reducir la relación a/c inicial. Otra explicación está relacionada con que el SRA al disminuir la contracción por secado mantiene por más tiempo la humedad en los morteros, lo cual desarrolla la hidratación a edades tardías y la actividad puzolánica [72].

En cuanto a la mezcla de SAP, el incremento de 91 a 160 días fue de un 8 %, de la mezcla SAP+SRA de 17.5%, de la mezcla de SAP+CNI hubo una reducción del 6% y la mezcla de TODOS podría decirse que mantuvo la resistencia a la compresión debido a que presento un incremento del 3.6% solamente. Aunque las mezclas con SAP no tuvieron un incremento de resistencia a la

compresión significativo, las resistencias a la compresión alcanzadas son muy cercanas a la referencia, alrededor de 7 MPA de diferencia solamente. Al parecer, las mezclas con SAP, se ven afectadas por los vacíos generados del SAP, a pesar de que incrementan el grado de hidratación de la pasta cementante.

8.5. Indicadores de durabilidad

Contracción autógena

Los resultados de contracción autógena se presentan en la figura 54. Los resultados son el promedio de tres muestras por cada mezcla. De acuerdo a los requerimientos de la ASTM 1698, la pérdida de peso por evaporación debe ser verificada al terminar la prueba, para asegurar que la deformación medida sea debido a la contracción autógena y no por contracción por secado. Todas las probetas estuvieron debajo del 0.01 % que marca la norma. Por lo que no hubo ningún efecto de evaporación y/o secado en los especímenes.

Las mezclas que contienen SAP fueron las que menor contracción autógena presentaron. En caso contrario a los resultados de resistencia a la compresión, el CNI presentó el peor desempeño en cuanto a deformación autógena con más de 600 $\mu\text{m}/\text{m}$ a la edad de 28 días (figura 54).

Se observó en la figura 54, que la mezcla SAP+SRA presentó el mejor desempeño con una deformación autógena menor a 5 $\mu\text{m}/\text{m}$ a los 28 días, es decir, una contracción autógena prácticamente nula. Esto se debe al efecto sinérgico del SAP y el SRA. El mecanismo del SAP fue proveer de agua al sistema cementicio en cuanto se produce el endurecimiento de la pasta y la presión de los capilares producen los esfuerzos que llevan a la contracción [31]. Aunado a esto, el SRA conserva la humedad relativa por mayor tiempo, disminuyendo la autodesecación [61]. Otro autor determinó que ciertos componentes en el SRA producen efectos expansivos [58], sin embargo mayores estudios acerca de éste fenómeno deberían ser realizados para comprobar dicha hipótesis.

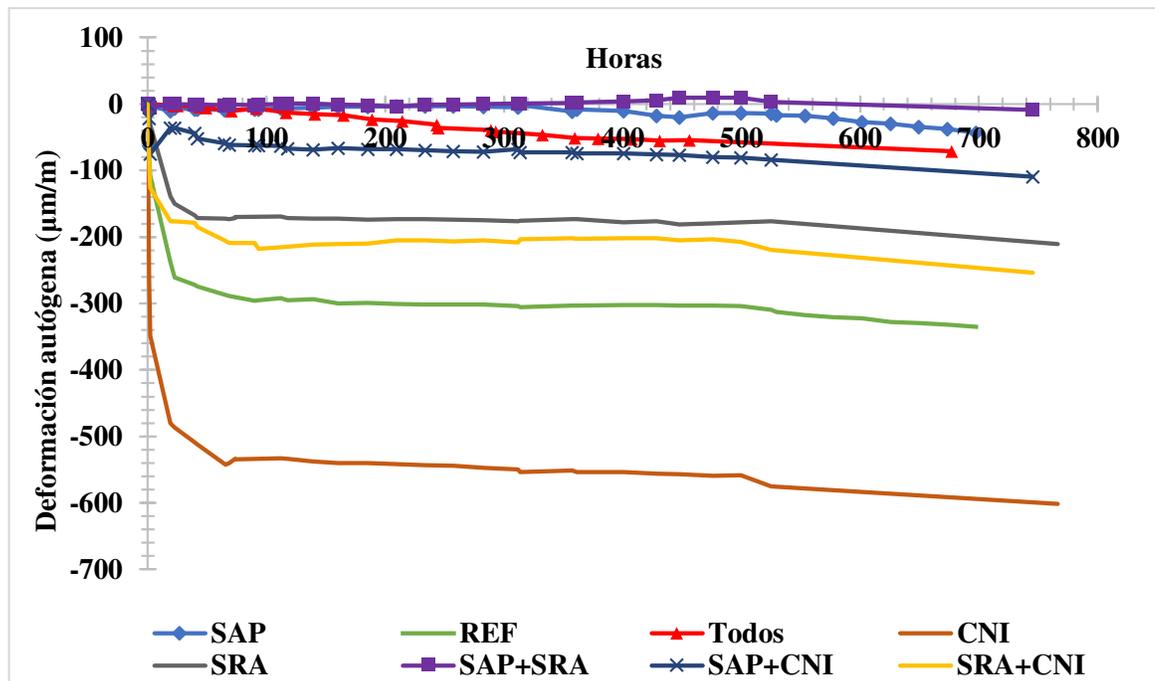


Fig. 54. Contracción autógena en los morteros a 28 días.

La mezcla de SAP presentó un desempeño de $50\mu\text{m/m}$ de deformación autógena a la edad de 28 días, por lo que el cálculo de agua de curado interno con el Modelo de Powers-Jensen fue el adecuado para mitigar la contracción autógena en un sistema cementicio de cemento portland con humo de sílice. Así mismo, el cálculo de la absorción del SAP también influyó en el correcto desempeño de éste aditivo.

La mezcla SRA presentó una deformación autógena de $210\mu\text{m/m}$ a los 28 días. Si lo comparamos con la referencia que presentó un valor de $341\mu\text{m/m}$, tenemos que el SRA disminuyó $131\mu\text{m/m}$ la deformación autógena. Esto exhibe evidencia de que el SRA también funciona como un reductor de la contracción autógena, incluso cuando no se usa el curado interno.

La mezcla de SAP+CNI presentó una deformación autógena de $109\mu\text{m/m}$ a los 28 días de edad. La cual puede ser considerada moderada. Se observó que el SAP fue capaz de disminuir la deformación autógena hasta $500\mu\text{m/m}$ con respecto a la mezcla CNI. Por otro lado la mezcla SRA+CNI presentó una deformación autógena de $253\mu\text{m/m}$, el SRA disminuyó la deformación autógena hasta $350\mu\text{m/m}$ con respecto a la mezcla CNI (figura 54). Por lo que para mitigar la deformación autógena, el SAP con agua de curado interno es más eficiente que el SRA, sin embargo el SRA tiene la ventaja de disminuir la contracción por secado.

La mezcla TODOS tuvo una deformación autógena de 71 $\mu\text{m}/\text{m}$, fue menor por 38 $\mu\text{m}/\text{m}$ que la de SAP+CNI pero mayor por 21 $\mu\text{m}/\text{m}$ que la de la mezcla de SAP. La influencia del CNI fue parcialmente mitigada por el uso de los aditivos SAP y SRA. Sin embargo, la influencia del SAP es mayor que la del aditivo SRA.

Si los tiempos de fraguado se aceleran, se esperaría que la mezcla tuviera un calor de hidratación alto, que conduciría a una rápida autodesecación y por ende una mayor contracción autógena. En esta investigación, se esperaba que las mezclas con CNI presentaran mayores valores de deformación autógena debido al aceleramiento en el fraguado y que sucediera lo contrario en las mezclas con SRA y SAP. Sin embargo, si tomamos los valores de la tabla 18, como un indicador en el aceleramiento de la hidratación, no siempre se cumple esta hipótesis cuando se tiene más de un aditivo en la pasta.

Tabla 22. Orden de mayor o menor de las mezclas en cuanto a la deformación autógena y el tiempo de fraguado final.

Mezcla	Orden D.A.	Deformación Autógena ($\mu\text{m}/\text{m}$)	Orden T.F.	Tiempo final (min)
REF	2	341	2	285
SAP	7	50	8	383
SRA	4	210	5	314
CNI	1	600	1	245
SAP+SRA	8	5	7	372
SAP+CNI	5	109	4	307
SRA+CNI	3	253	3	285
TODOS	6	71	6	336

En tabla 22 se presentan los valores de deformación autógena (D.A), y el orden del 1 al 8, tomando el número 1 como la mezcla con mayor D.A. y menor tiempo de fraguado final y el 8 lo opuesto. La prueba de contracción autógena de acuerdo con las indicaciones de la ASTM 1698, especifica que se debe comenzar a medir la contracción autógena en el momento del fraguado final. Por lo que mayores valores de deformación autógena deberían estar relacionados con tiempos de fraguado más rápidos, si el endurecimiento tiene un proceso rápido, la deformación producida por éste proceso debería ser mayor.

La mezcla de CNI tuvo la mayor deformación autógena y el tiempo de fraguado final más rápido. Así mismo coincidieron el orden de la D.A. y el tiempo de fraguado final de la mezcla de Referencia y la mezcla de SRA+CNI. Sin embargo, en el caso de la mezcla de SRA que presentó

el número 4 en cuanto D.A, presentó un tiempo de fraguado final de 314 minutos (número 5 en esa categoría) en comparación de la mezcla de SAP+CNI de 307 minutos, dicha mezcla ocupó el número 4 en tiempo de fraguado final pero número 5 en D.A. con una diferencia de $101 \mu\text{m/m}$ (ver tabla 22). En cuanto a los tiempos de fraguado, podría decirse que ambas mezclas tuvieron el mismo tiempo de fraguado final por una diferencia mínima de 7 minutos, sin embargo tuvieron diferencias significativas en los valores de D.A., esto nos da un ejemplo de que a pesar de que los tiempos de fraguado de las mezclas tengan valores similares, una aceleración o desaceleración en la hidratación, los valores de D.A. no serían los mismos y los aditivos añadidos influyen en estos valores de manera considerable y por otras propiedades además de la aceleración en la hidratación. De igual forma, la mezcla TODOS quedó en el mismo lugar respecto a su D.A. y los tiempos de fraguado. Sin embargo, la misma situación se repite con las mezclas SAP y SAP+SRA, a pesar de que la mezcla de SAP+SRA tuvo una D.A. $45 \mu\text{m/m}$ menor que la de SAP, ésta tuvo tiempos de fraguado mayores que la mezcla de SAP. Por lo tanto, el valor de los tiempos de fraguado de los morteros nos puede dar una idea de como será el comportamiento de la D.A., sin embargo para ciertos aditivos y/o combinaciones de éstos, no es funcional.

Contracción por secado

Los resultados de contracción por secado expresados gráficamente se presentan en la figura 55 y en la figura 56 hasta la edad de 10 semanas. En la figura 55 se presenta la contracción por secado en millonésimas con respecto al tiempo en semanas y en la figura 56 se presenta la contracción por secado en porcentaje con respecto al tiempo en logaritmo natural. De igual forma en la tabla 24 se presentan los valores con los promedios de las cuatro probetas por mezcla, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

Se observó un comportamiento diferente en las mezclas con respecto a la contracción autógena. En la figura 55 podemos observar que la mezcla con mejor desempeño fue la de SRA con 457 millonésimas y subsecuentemente la mezcla de SAP+SRA con 470 millonésimas. De igual forma la mezcla SRA+CNI estuvo por debajo de la referencia con un valor de 546 millonésimas; sin embargo tuvo un valor mayor a la mezcla de SRA, por lo que el aditivo CNI redujo el efecto del CNI en el mortero.

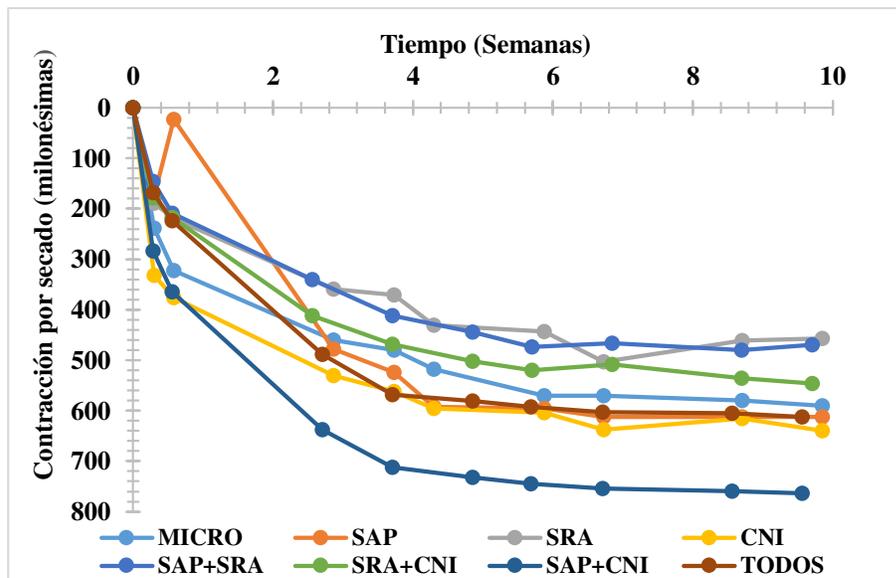


Fig. 55. Contracción por secado.

En un estudio de concretos hechos con humo de sílice con CNI y SRA [73], concluyeron que los aditivos en conjunto tenían un mejor desempeño en la contracción por secado que la referencia, sin embargo, en esta investigación la mezcla de solo SRA obtuvo un menor valor (Tabla 23). Esto también pudo deberse a que la mezcla de SRA tenía mayor porcentaje de humo de sílice, lo que conduce a un refinamiento de los poros de la pasta cementante y a una consecuente disminución de la evaporación del agua. Al final este estudio concluyó que la combinación de SRA y CNI mejora las propiedades de los concretos y que se recomendaba su uso para mayor durabilidad en las estructuras de concreto.

Tabla 23. Contracción por secado en concretos con humo de sílice, nitrato de calcio y reductor de la contracción [73].

ASTM C 157 Contracción por secado libre Cambio a 56 días	
Referencia	0.049
7.5% SF	0.051
7.5% SF + 2% SRA	0.035
5% SF	0.058
5% SF+ 1% CNI + 2% SRA	0.043

La mezcla CNI tuvo un valor de 640 millonésimas, solamente 50 millonésimas arriba de la referencia. En un estudio de evaluación del CNI en la contracción por secado [74], determinaron que el CNI disminuía levemente la contracción por secado con respecto a su referencia, sin

embargo concluyeron que los resultados eran muy cercanos, y consideraron que el CNI no afectaba la contracción por secado. Por lo que podría considerarse que el CNI no tiene un efecto importante en la contracción por secado, o al menos tiene una influencia poco significativa

La mezcla de SAP estuvo muy cerca de la referencia con un valor de 612 millonésimas, una diferencia de 22 millonésimas. Por lo que igual podría considerarse que no influye en la contracción por secado de manera importante. Sin embargo, ha sido reportado que el SAP [43], incrementa la contracción por secado debido a la porosidad y cantidad de agua adicional que hay en la pasta cementante, pero cuando se mide la contracción total, las mezclas con SAP presentan menores deformaciones. Así mismo en otros estudios [43], se mostró que cuando se incorpora SAP, a edades tempranas, la contracción total es mayor a la de referencia y con el paso del tiempo, conforme la autodesecación se va desarrollando y se evapora el agua, la contracción total se iguala o disminuye con respecto a la referencia. Por lo que el SAP no mejora la contracción por secado, sin embargo, lo importante es que los resultados confirman que no influye de manera negativa en éste fenómeno a largo plazo.

Tabla 24. Valores de contracción por secado de las mezclas a 10 semanas de edad

Mezcla	Contracción por secado (millonésimas)	D.E. (millonésimas)	C.V. (%)	Contracción por secado (%)
REF	590	23.90	4.05	0.059
SAP	612	46.42	7.60	0.061
SRA	457	39.78	8.71	0.046
CNI	640	60.22	9.41	0.064
SAP+SRA	470	41	8.72	0.047
SAP+CNI	764	43.60	5.70	0.076
SRA+CNI	546	18.90	3.50	0.055
TODOS	612	39.60	6.50	0.061

La mezcla de TODOS tuvo el mismo valor de contracción por secado que el SAP a la edad de 10 semanas. Esto nos indica que el uso de los aditivos CNI y SAP juntos afectan la habilidad del aditivo SRA para mitigar la contracción por secado. Sin embargo, si comparamos el valor obtenido por la mezcla de SAP+CNI de 764 millonésimas, con respecto a las 612 millonésimas de la referencia y las 457 millonésimas del SRA, podemos observar que a pesar de que el efecto del SRA fue afectado por ambos aditivos, el valor de casi 800 millonésimas que pudo haber alcanzado la mezcla de TODOS se quedó en 612 millonésimas, cerca de la referencia y con el mismo valor del SAP. Por lo que una vez más se observa el efecto benéfico del SRA sobre el CNI. Sin embargo, la

porosidad adicional provista por el SAP juega un papel muy importante en éste fenómeno y se observa en los resultados obtenidos.

En la figura 56, se puede observar que la tendencia de todas las mezclas es que después de la octava semana los valores de contracción por secado tienden a estabilizarse. De manera general, el uso de un solo aditivo no afecta la contracción por secado en el caso del CNI y SAP, con una variación menor al 9% con respecto a la referencia, pero la combinación de estos produce un efecto conjunto que influye negativamente incrementando la contracción por secado, que podría deberse al incremento de la porosidad que produce el CNI y el SAP. Todas las mezclas con SRA tuvieron un mejor desempeño con respecto a la referencia excepto cuando se combinan todos los aditivos.

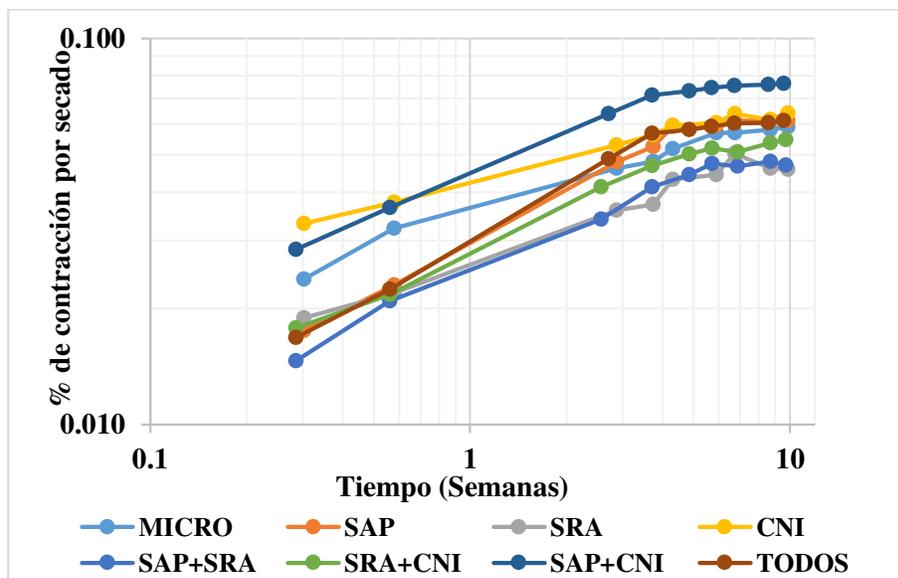


Fig. 56. Porcentaje de contracción por secado de las mezclas.

Resistividad Eléctrica

Los resultados de resistividad eléctrica de manera gráfica se presentan en la figura 57 hasta la edad de 114 días. Se observa la tendencia de que la resistividad incrementa con el tiempo en todas las mezclas independientemente de la cantidad de aditivos añadidos a la mezcla. Así como también se presentan los resultados con su respectivo análisis estadístico en la tabla 25.

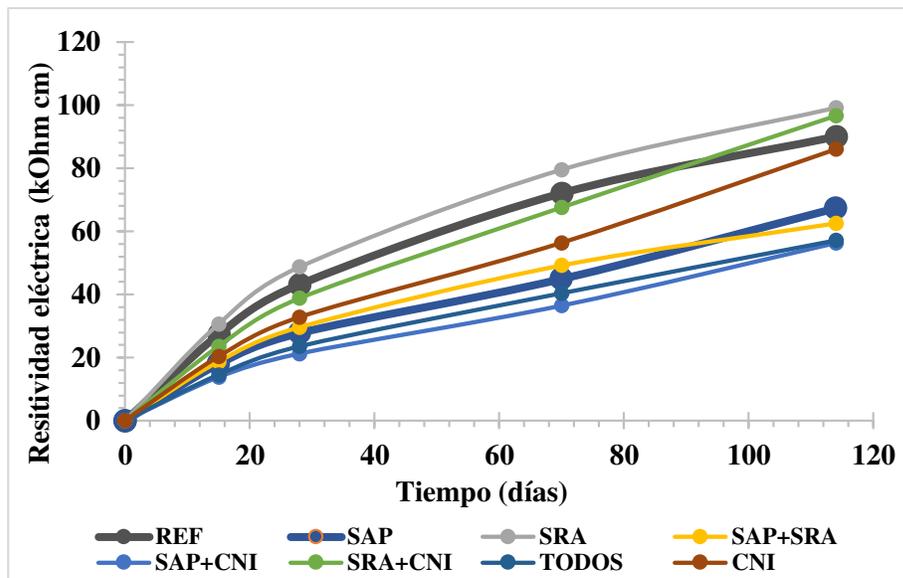


Fig. 57. Resistividad eléctrica

Se observó que la mezcla SRA fue la que mayor resistividad eléctrica presentó con un valor de 99 kohm.cm, 9 kohm.cm mayor a la referencia que tuvo un valor de 90 kohm.cm. De igual forma la mezcla SRA+CNI presentó un valor de 96.7 kohm.cm, 6.7 kohm.cm arriba de la referencia, por lo que se podría decir que el aditivo SRA y CNI en conjunto no afectan la resistividad eléctrica de los morteros con humo de sílice. De nuevo, demuestran que el uso conjunto de estos dos aditivos no afectan la durabilidad de los morteros con humo de sílice manteniendo la resistividad eléctrica.

La mezcla de CNI presentó un valor de 86 kohm.cm, solo 4 kohm.cm menor a la mezcla de referencia. En la norma AASHTO TP 95 se menciona que los valores de resistividad eléctrica pueden verse afectados por la presencia del CNI, presentando las mezclas que contienen este aditivo valores menores comparados con las mezclas de referencia. Esto lo corroboraron con pruebas de Coeficiente de Migración de Cloruros, donde encontraron que las mezclas de CNI son igual de resistentes que la referencia o con una diferencia mínima. En el caso particular de esta investigación, donde se utilizaron morteros con humo de sílice, la mezcla de CNI no presentó mucha diferencia con respecto a la referencia, por lo que se puede tomar el dato como confiable, debido a que en los valores de resistividad eléctrica, los cementantes suplementarios tienen mayor influencia debido al refinamiento de los poros.

La mezcla de SAP tuvo un valor de resistividad eléctrica de 67.3 kohm.cm, un 32% menor que la referencia a la edad de 114 días. Muchos de los factores a los que se le puede atribuir esta disminución en la resistividad eléctrica es la porosidad final que proporciona el SAP, la relación a/c final que fue mayor que la de la referencia debido al IC. De igual forma la prueba está ligada

por la cantidad de agua presente en los poros, debido a que esta incrementa la conductividad en el concreto.

En un estudio de durabilidad en concretos (sin humo de sílice) con SAP y sin SAP para una relación a/c de 0.40 [75], concluyeron que el SAP mejora la resistividad eléctrica, sin embargo si comparamos esos resultados con esta investigación se presentan dos cuestiones, en esa investigación, se usó el SAP sin el curado interno que conduce a una reducción de la relación a/c inicial, aunado a esto, en los concretos con humo de sílice se tiene una matriz cementante más densa que en un concreto sin éste cementante suplementario, lo que conduce a que una porosidad adicional añadida por un agente externo influya más en las pruebas de resistividad eléctrica que incrementar el grado de hidratación de la pasta cementante.

Nuevamente se presenta la mezcla SAP+CNI con el peor desempeño en resistividad eléctrica con un valor de 56.3 kohm.cm. Tenemos que la mezcla de SAP tuvo un valor de 67.3 kohm.cm y el CNI de 86 kohm.cm, por lo que juntos estos aditivos producen un efecto sinérgico negativo, que se vieron reflejados en la contracción por secado y que en la contracción autógena no se reflejaron. Esto nos indica que el curado interno cumplió con el objetivo de estabilizar volumétricamente el mortero, sin embargo en ambientes no aislados como el cuarto de secado el SAP+CNI produce contracciones por secado elevadas que pudieron llevar a los microagrietamientos. Sin embargo, para la prueba de resistividad eléctrica los especímenes se quedaron en un cuarto de curado con 100% de humedad relativa, por lo que se descarta la influencia de los microagrietamientos. Por lo tanto, la disminución de la resistividad eléctrica en este elemento se puede deber a la porosidad adicional del SAP nuevamente, aunado a la influencia del CNI en la prueba [22] y a la porosidad incrementada en la pasta cementante que se ha reportado por parte del CNI [76].

La mezcla de TODOS tuvo un valor similar al SAP+CNI de 57.1 kohm.cm, donde se ve reflejado que la combinación de los 3 aditivos influye de manera negativa en la resistividad eléctrica en poco más del 40% con respecto a los valores de la referencia. De igual forma se refleja que la combinación del SAP y CNI causan un efecto negativo en las propiedades del SRA, que fue la mezcla que mejor se desempeñó con 99 kohm.cm. Esto nos indica que el uso de tres aditivos es perjudicial para la durabilidad de la estructura y que los aditivos SAP y CNI no son compatibles.

Con respecto a la mezcla SAP+SRA, obtuvo un valor de 62.55 kohm.cm, muy cercano al valor de la mezcla de SAP y por debajo de 37 kohm.cm con respecto a la mezcla de SRA. En un estudio acerca del comportamiento del SRA en el concreto concluyeron que este aditivo además de reducir

la tensión superficial también incrementa la viscosidad en la solución de poro significativamente y tiene implicaciones beneficiosas en los coeficientes de difusión de iones como los cloruros [77]. El coeficiente de difusión o migración de cloruros está relacionado con la resistividad eléctrica, de ahí que el SRA haya obtenido el mejor comportamiento en esta prueba [21]. Sin embargo, observamos que cuando se añadió SAP a la mezcla el comportamiento del SRA se vio minimizado. De nuevo se observa que la porosidad incrementada por el SAP tiene un mayor impacto en esta propiedad que un mayor grado de hidratación en la pasta cementante y que la viscosidad incrementada por el SRA.

Tabla 25. Resultados de Resistividad Eléctrica con su análisis estadístico a 114 días

Mezcla	SER (kohm.cm)	D.E. (kohm.cm)	C.V. (%)
REF	90.1	9.7	10.7
SAP	67.3	3.1	4.6
SRA	99.1	6.7	6.7
CNI	86	11.4	13.2
SAP+SRA	62.6	11.7	18.6
SAP+CNI	56.3	1.3	2.3
SRA+CNI	96.7	12.5	13.0
TODOS	57.1	8.2	14.4

De acuerdo con el ACI 222.r (ver tabla 26), existe una relación entre la resistividad eléctrica y la velocidad de corrosión [78]. Dicha relación es utilizada para calificar a los concretos de acuerdo a las mediciones de resistividad eléctrica superficial, todas las mezclas de esta investigación (hasta las de menor desempeño de acuerdo a otras pruebas) califican como “*concretos de baja probabilidad de velocidad de corrosión*”, entonces se consideran concretos de calidad.

Tabla 26. Relación entre resistividad eléctrica superficial y probabilidad de velocidad de corrosión.

Resistividad kohm.cm	Velocidad de corrosión
>20	Baja
10 a 20	Baja a Moderada
5 a 10	Alta
<5	Muy Alta

Las mezclas de esta investigación fueron en su mayoría evaluadas entre sí y no comparadas con concretos convencionales, debido a que de acuerdo a ciertos estándares, ya son mezclas de calidad. Sin embargo, el objetivo de evaluar los aditivos bajo las mismas condiciones de mezcla y su desempeño con respecto a una referencia, fue para determinar si la adición de dicho (s) aditivos aportaría una mejora significativa.

La misma norma AASHTO TP 95 [22], propone una penetración del ion cloruro probable para mediciones de resistividad eléctrica superficial conocidas (ver tabla 27). En esta clasificación de nuevo todas las mezclas entran en una muy baja probabilidad de penetración de los iones con valores mayores a los 37 koh.cm, lo cual significa que son concretos durables.

Tabla 27. Penetración de ion cloruro según valores de resistividad eléctrica superficial [22]

Penetración del ion cloruro	Resistividad superficial en cilindros de 10x20 cm (kohm.cm)
Alta	<12
Moderada	12-21
Baja	21-37
Muy baja	37-254
Insignificante	>254

Coefficiente de Migración de Cloruros

Los valores del Coeficiente de Migración de Cloruros se presentan en la tabla 28 con su respectivo análisis estadístico. Se observó que la mezcla de referencia obtuvo un C.M.C. de $1.46 \text{ m}^2/\text{s} \times 10^{-12}$. Las mezclas que mejor se desempeñaron fueron la mezcla de SRA, con un valor de $1.38 \text{ m}^2/\text{s} \times 10^{-12}$ y la mezcla de SRA+CNI tuvo el mismo valor que la referencia. Así mismo la mezcla de CNI tuvo un valor de $1.9 \text{ m}^2/\text{s} \times 10^{-12}$ y sigue la mezcla de SAP con un valor de $2.1 \text{ m}^2/\text{s} \times 10^{-12}$.

Nuevamente, el peor desempeño lo obtuvo la mezcla de SAP+CNI con un valor de $3.25 \text{ m}^2/\text{s} \times 10^{-12}$, subsecuentemente la mezcla SAP+SRA con un valor de $2.58 \text{ m}^2/\text{s} \times 10^{-12}$ y la mezcla de TODOS con un valor de $2.37 \text{ m}^2/\text{s} \times 10^{-12}$.

Tabla 28. Valores de Coeficiente de Migración de Cloruros con análisis estadístico.

Mezcla	Dnssm ($\text{m}^2/\text{s} \times 10^{-12}$)	D.E. ($\text{m}^2/\text{s} \times 10^{-12}$)	C.V. (%)
REF	1.46	0.064	4.44
SAP	2.01	0.14	7.04
SRA	1.38	0.13	9.14
CNI	1.90	0.096	5.03
SAP+SRA	2.58	0.081	3.17
SAP+CNI	3.25	0.30	9.14
SRA+CNI	1.46	0.15	10.32
TODOS	2.37	0.040	1.60

Como se expresó en párrafos anteriores, existe una relación entre la resistividad eléctrica y el coeficiente de migración de cloruros debido a que ambos parámetros de durabilidad se rigen por la porosidad en el concreto, la porosidad interconectada, por la composición de la solución de poro, la relación a/c, entre otras propiedades. Por lo que se observa un comportamiento similar en los

resultados de esta investigación en ambos parámetros de durabilidad dependiente de la adición de los aditivos químicos. Esto nos indica que los aditivos también influyen en estas propiedades de la misma forma, y los resultados de una prueba se relacionan con los resultados de la otra.

De manera general podemos observar que la combinación de dos aditivos (exceptuando la combinación de SRA+CNI) disminuye la habilidad de la pasta cementante de bloquear el paso de los cloruros. Parece ser que los aditivos como el SAP y el CNI incrementan la porosidad en la pasta y modifican la solución de poro, con llevando a aumentar la difusión. Aunado a esto la combinación de los 3 aditivos (mezcla TODOS) también tiene una influencia negativa en la pasta cementante y detiene de nuevo las propiedades beneficiosas del aditivo SRA.

En un estudio de modificadores de la viscosidad [77], los cuales tienen una composición química similar al SRA, determinaron la capacidad de estos en la durabilidad, y tanto en las pruebas de conductividad eléctrica y de penetración de cloruros, los SRA tuvieron un mejor desempeño que la referencia sin estos aditivos, así mismo, fueron añadidos de dos formas, al momento del mezclado o por medio del agregado ligero. En las pruebas de penetración de cloruros el método de añadir el SRA por medio del agregado ligero tuvo el mejor desempeño, sin embargo en nuestra investigación el uso del SAP y el SRA no tuvo los resultados esperados y tuvo un desempeño bajo comparado con la referencia.

Otro estudio de permeabilidad en concretos con SAP [79], menciona que este aditivo incrementa la permeabilidad de los iones, reduce la resistencia a la compresión y la contracción por secado cuando se compara con concretos con la misma relación a/c inicial, sin embargo para comparar con concretos con la misma relación a/c final, el SAP mejora estas propiedades. Por lo que estudios de durabilidad de SAP sin agua de curado interno se recomienda para determinar si es el agua de curado interno quien afecta la durabilidad o el SAP en sí mismo. Sin embargo para efectos de esta investigación el SAP con el agua de curado interno y la combinación de otro aditivo, con lleva a una disminución en estos parámetros de durabilidad.

Aunado a esto, Hasholt & Jensen [55] mencionan que para concretos de relación a/c 0.5 para arriba el SAP mejora el CMC pero para concretos debajo de relación a/c 0.4. De nuevo esto nos plantea la hipótesis de que en concretos con una matriz cementante densa, la porosidad adicional del SAP juega un papel más importante que un grado de hidratación mayor.

En cuanto a la mezcla de CNI, observamos un valor cercano a la referencia, confirmando lo que la norma AASHTO TP 95 mencionaba que a pesar de que los valores en la resistividad eléctrica pudieran ser afectados, en los valores de CMC se reflejaría que el CNI no afecta las propiedades de la pasta cementante de manera significativa y que podría presentar un desempeño al menos igual al de la referencia. De igual forma se tiene que considerar que en una prueba rápida como la NT BUILD 492, no se considera el efecto de tener a los iones NO_2 en la solución de poro, y que la presencia de estos incrementa el umbral de cloruros y por lo tanto se incrementa la durabilidad del concreto como estructura. Sin embargo, en cuestiones de bloquear el paso de los cloruros por la pasta cementante, el CNI no influye ni positiva o negativamente.

De nuevo el efecto positivo de la combinación del SRA+CNI se presenta en el coeficiente CMC, con un valor igual al de la referencia. Teniendo en cuenta que esta combinación tiene un desempeño aceptable en la contracción autógena, un buen desempeño en la contracción por secado, en las propiedades mecánicas, en los tiempos de fraguado, en la resistividad eléctrica y de nuevo en el CMC, pueden considerarse estos aditivos compatibles y que juntos mejoran ciertas propiedades del concreto. Sin embargo, más pruebas de durabilidad se recomiendan realizar para reforzar esta suposición.

Así mismo un estudio de las combinaciones del SAP y el CNI, y SAP con SRA sin agua de curado interno se recomienda realizar para ver si la incompatibilidad aparente de estos aditivos no es debido exclusivamente al incremento del agua en el sistema cementante y con otras relaciones a/c más altas.

Vida útil

La ecuación de la Segunda Ley de Fick (ecuación 3), despejada para calcular el tiempo es la siguiente:

$$t = \frac{\left(\frac{x}{2 * erf}\right)^2}{D} \quad (25)$$

365 * 24 * 60 * 60

En la tabla 29 se presentan los valores de vida útil en años de las diferentes mezclas. Los valores de error fueron tomados con respecto a los valores de la Tabla de Askeland [80].

Tabla 29. Valores de vida útil de las mezclas de mortero.

Mezcla	Cs-Cx/ Cs-Co	erf	x (m)	Tiempo (años)
REF	0.5454	0.5298	0.065	82
SAP	0.5454	0.5298	0.065	60
SRA	0.5454	0.5298	0.065	87
CNI	0.4318	0.4037	0.065	108
SAP+SRA	0.5454	0.5298	0.065	46
SAP+CNI	0.4318	0.4037	0.065	63
SRA+CNI	0.4318	0.4037	0.065	141
TODOS	0.4318	0.4037	0.065	87

Se observó que la mezcla con mayor vida útil sería la mezcla SRA+CNI con una vida útil estimada de 141 años, 59 años más que la referencia. Esto se puede atribuir a dos razones, primero a que el aditivo CNI tiene la función por sí sola de incrementar el umbral de cloruros y segundo que la pasta cementante con SRA tiene una porosidad menor y más fina de acuerdo con estudios de Porosimetría de Intrusión de Mercurio [43]. Por otro lado, ha sido reportado que ambos aditivos le dan propiedades distintas al concretos, en el caso del SRA refina la estructura de poros y el CNI incrementa la porosidad, por lo que es posible que su combinación tenga como resultado inhibir ambos efectos en la pasta. Esta mezcla obtuvo la mayor resistencia a la compresión de todas las mezclas, valores de contracción autógena relativamente controlados por el aditivo SRA, valores de CMC y resistividad eléctrica iguales a la referencia, y por último, una mayor vida útil debido a la capacidad del CNI de incrementar el umbral de cloruros. Como se mencionó anteriormente, el efecto del CNI puede ser diferente en presencia del acero de refuerzo, sin embargo, en mezclas que requieren del uso de éste aditivo, adicionar el SRA es una opción para mitigar los efectos negativos en las contracciones y tiempos de fraguado del CNI en la pasta cementante.

Después de la mezcla SRA+CNI, la mezcla con mayor durabilidad fue CNI, obtuvo una durabilidad de 108 años, 16 años mayor que la referencia. De igual forma, esta mezcla obtuvo una mayor resistencia a la compresión que la referencia, contracción por secado similar a ésta, y a pesar de tener mediciones de contracción autógena muy altas comparadas con la referencia, los coeficientes de difusión fueron muy similares, y el CNI incrementa el umbral de cloruros todavía más la acción de densificación del humo de sílice. Es interesante mencionar que si combinas el CNI con el SAP la durabilidad disminuye en 45 años, a pesar de que el CNI incrementa el umbral de cloruros, los resultados de vida útil o coeficiente de difusión nos indican que no son aditivos compatibles y que el efecto sinérgico de ambos decrece la vida útil de manera sustancial.

Así mismo, el SAP tampoco es compatible con el SRA, el SAP inhibe el efecto positivo del aditivo SRA, disminuyendo la durabilidad por 30 años. De hecho, las 3 mezclas que presentaron el peor desempeño fueron la mezcla SAP+SRA con 46 años, subsecuentemente la mezcla de SAP con 60 años y por último la mezcla SAP+CNI la cual presentó solo 63 años de vida útil. Por lo que podemos observar que cualquier combinación de los aditivos con el SAP tiene un resultado negativo, por debajo de los 65 años. Sin embargo, en la mezcla de solo TODOS se obtuvo un valor tolerable a comparación de las otras mezclas. Es importante mencionar que la porosidad que provee el SAP influye en la durabilidad de la estructura de manera negativa a pesar de disminuir la contracción autógena. Los valores de la mezcla de SAP en la resistividad eléctrica, CMC y en la vida útil disminuyeron un 30% al menos con respecto a la mezcla de referencia.

A pesar de que la mezcla de TODOS incluye 3 aditivos que atacan diferentes fenómenos negativos en el concreto, tuvo un desempeño de vida útil de 87 años, solamente unos 5 años mayor que la mezcla de referencia. Se esperaba que esta mezcla fuera la que mejor desempeño tuviera debido a los efectos positivos que tienen los aditivos por separado. De acuerdo a los resultados obtenidos en este análisis de vida útil (tabla 29), podemos decir que el uso del SAP fue el que afectó el desempeño de esta mezcla y que de no haberlo añadido, hubiera alcanzado los 140 años como en la mezcla SRA+CNI.

Aunado a esto, la mezcla SRA obtuvo la misma durabilidad de 87 años sin necesidad del uso de los otros dos aditivos (CNI y SAP). De igual manera, obtuvo un buen desempeño en la resistividad eléctrica, en todas las mediciones de contracción, el coeficiente de difusión y en la resistencia a la compresión. Por lo que este aditivo además de que controla las contracciones en el concreto, mantiene las propiedades de durabilidad en las mezclas de cemento portland con humo de sílice. Sin embargo, no mejora las propiedades analizadas en esta investigación (excepto la contracción autógena) cuando se encuentra en presencia del SAP.

Es importante mencionar que las mezclas de CNI fueron analizadas con otro umbral de cloruros teórico, debido a su función principal en el concreto. Sin embargo si se hubieran calculado los datos con el mismo umbral, las mezclas SAP+CNI, CNI, SRA+CNI y TODOS mostrarían una vida útil menor. En este análisis de resultados no se consideró que los otros aditivos incrementarían el umbral de cloruros del concreto, por lo que mayor investigación en este tema es recomendable. De igual forma, otra cuestión es que éste cálculo de vida útil es solo para concretos que se encuentren en

contacto directo con soluciones de cloruros, completamente sumergidos, en la zona splash y atmosférica la vida útil pudiera ser menor y mayor subsecuentemente.

Los aditivos que influyen de manera positiva en la vida útil de las mezclas son el SRA y el CNI. Por lo que en mezclas con SF, estos aditivos juntos y separados tienen un buen desempeño en el concreto. Parece ser que el efecto de retener mayor tiempo la humedad, disminuir la tensión superficial en la pasta cementante e incrementar el umbral de cloruros influyen de manera positiva en esta cuestión.

Análisis final de los indicadores de durabilidad

Las mezclas se ordenaron del 1 al 8 para calificar su desempeño con respecto a los valores obtenidos en las pruebas de durabilidad efectuadas, tomando 1 como el mejor desempeño y 8 el peor (ver tabla 30). Se puede observar en la tabla 30 que las pruebas de contracción por secado, resistividad eléctrica, C.M.C. y vida útil están relacionadas entre ellas. Por ejemplo, coinciden los mismos valores de la escala de desempeño para las mezclas de SAP, SRA, SAP+CNI y SRA+CNI. De igual manera la mezcla de TODOS, CNI y de referencia solo difieren en una prueba. Por lo que el análisis de durabilidad a las mezclas con los aditivos es confiable.

De igual manera, con éste análisis podemos observar que la prueba de contracción autógena no coincide con ninguna prueba y califica de forma muy diferente comparado con las otras 4 pruebas. Por lo que para un análisis de durabilidad, la prueba de contracción autógena no es suficiente; sin embargo, es de utilidad para analizar mezclas que contienen curado interno o mezclas que son diseñadas para retracción compensada.

Así mismo para el cálculo de vida útil, aunque se use la Segunda Ley de Fick en donde la variable que tiene mayor impacto es el Coeficiente de Migración de Cloruros, el umbral de cloruros debe ser considerada de acuerdo al tipo de aditivos que se estén usando, sobre todo aditivos como el nitrito de calcio que influyen directamente en este tipo de propiedades.

Tabla 30. Calificación en parámetros de durabilidad

Mezcla	Contracción autógena	Contracción por secado	Resistividad eléctrica	C.M.C.	Vida útil
REF	7	4	2	2	5
SAP	2	5	5	5	7
SRA	5	1	1	1	3
CNI	8	7	4	4	2
SAP+SRA	1	2	6	7	8
SAP+CNI	4	8	8	8	6
SRA+CNI	6	3	3	3	1
TODOS	3	6	7	6	4

9. CONCLUSIONES

Generales

1. El porcentaje de adición ideal del humo de sílice para consumir todo el hidróxido de calcio en los morteros fue de 9.5% de acuerdo con el análisis Termogravimétrico.
2. El agua químicamente ligada del cemento para una relación a/c de 0.40 fue de 23 g/g y un grado de hidratación de 1.
3. El agua químicamente ligada del humo de sílice para una relación Ca/Si de 1.5 fue de 0g/g y una contracción química de 19.67 ml/100g de SiO₂.
4. La contracción química del cemento portland y el humo de sílice para una adición del 9.5% y una relación a/c de 0.40 fue de 7.54 ml/100g de cementante.
5. El SAP utilizado en esta investigación fue del tipo Poliacrilamida-poliacrilato de potasio, de forma irregular, con una absorción de 25 g/g y una desorción del 90%.
6. El método del Tea Bag-Centrifuge Method fue el más eficiente para el cálculo de la absorción del SAP.
7. El modelo de Powers-Jensen para calcular la cantidad de SAP y el agua de curado interno ha probado ser eficiente para mitigar la contracción autógena en morteros con humo de sílice y aditivos químicos hasta una edad de 28 días.
8. De acuerdo a los resultados obtenidos, parece ser que la porosidad tiene mayor influencia en la durabilidad que los posibles microagrietamientos debido a la hidratación de los cementantes.
9. La prueba de contracción autógena no es buen indicador de la durabilidad de los morteros con humo de sílice debido a su discrepancia con las otras 4 pruebas de durabilidad realizadas.

Propiedades en estado fresco y mecánicas

1. Los aditivos SRA y SAP retrasan los tiempos de fraguado de los morteros con humo de sílice tanto por separado como en conjunto.
2. El aditivo CNI acelera los tiempos de fraguado en los morteros con humo de sílice, sin embargo, en combinación con el SRA, SAP o ambos, se controla.
3. La mezcla SRA+CNI y CNI tuvieron una resistencia a la compresión mayor que la referencia a 91 días. Y aunque la diferencia fue mínima, la cual podría estar considerada dentro de la desviación estándar del ensaye, es importante mencionar que aunque el CNI aceleró los

tiempos de fraguado, no afectó la resistencia a la compresión de los especímenes e igualó/incrementó dicha propiedad mecánica.

4. El SRA obtuvo una resistencia a la compresión mayor que la referencia en los especímenes de curado aislado, por lo que tiene un efecto positivo en esta propiedad cuando el espécimen no tiene curado húmedo y está aislado.
5. El CNI tuvo un efecto positivo en las mezclas en los resultados de resistencia a la compresión en condiciones de curado aislado o húmedo.
6. El SRA tuvo un efecto positivo en las mezclas en los resultados de resistencia a la compresión en condiciones de curado aislado.
7. El SAP tuvo un efecto negativo en los resultados de resistencia a la compresión. Las mezclas SAP y SAP+SRA fueron las de peor desempeño en los especímenes de curado húmedo y aislado.
8. La mezcla de TODOS mantuvo la resistencia debido a los efectos positivos de los aditivos SRA y CNI.
9. La combinación de los 3 aditivos SRA, CNI y SAP influye de manera negativa en las propiedades mecánicas y de durabilidad realizadas en esta investigación. Por lo que no se recomiendan por la incompatibilidad que se analizó entre ellos.

Indicadores de durabilidad: Contracciones.

1. El inhibidor de la corrosión incrementa la contracción autógena por un factor de 2 con respecto a la referencia, sin embargo se es posible controlar este efecto con el uso del SAP y el SRA juntos o por separado.
2. El inhibidor de la corrosión no tiene influencia en la contracción por secado, obteniendo un valor muy cercano a la referencia.
3. Las mezclas que tuvieron el SRA tuvieron un valor de contracción por secado menor al de la referencia, por lo que el efecto del SRA no se ve mitigado ni por el SAP o el CNI cuando se añaden por separado. Sin embargo, cuando se usan los tres aditivos, el efecto del SRA disminuye, obteniendo valores muy similares al de la referencia.
4. La combinación del uso del SAP y el CNI incrementan la contracción por secado en un 30% con respecto a la referencia. Sin embargo cuando se adiciona SRA, la contracción por secado se controla hasta obtener un valor muy cercano a la referencia.

5. El uso del SAP con SRA mejora el desempeño del concreto en cuanto a las contracciones autógenas y por secado, sin embargo mayores pruebas de durabilidad deberá hacerse para recomendar su uso en concretos diseñados para alta durabilidad.
6. El aditivo SRA tiene un efecto positivo en la contracción autógena, disminuyendo las deformaciones en poco más de $120\mu\text{m}/\text{m}$.
7. En mezclas con una matriz cementante con humo de sílice y relaciones a/c debajo de 0.40 no se recomienda el uso del SAP con agua de curado interno para el control de las contracciones autógenas, por lo que el SRA puede sustituir a éste y al mismo tiempo controlar la contracción por secado.
8. El CNI incrementa la contracción autógena en un factor de 2. Sin embargo, puede ser mitigado este efecto con el SRA o con el SAP.

Indicadores de la durabilidad: Resistividad eléctrica, Coeficiente de difusión y Vida Útil.

1. La mezcla SRA y SRA+CNI tuvieron los mejores resultados en la prueba de resistividad eléctrica, siendo mayores a los de la referencia. Sin embargo, la diferencia no fue significativa, por lo que no se considera que hayan mejorado esta propiedad.
2. El CNI no afecta la resistividad eléctrica ni el CDC de manera significativa, sin embargo en la vida útil se calcula que tiene 26 años más que la referencia. Es importante considerar que en este cálculo sólo tomó en cuenta la zona que se encuentra sumergida en una solución en presencia de cloruros, y no la zona splash o atmosférica.
3. Las mezclas de relación a/c de 0.40 con un 9.5% de humo de sílice, sin ningún aditivo químico y un cemento tipo V tienen una vida útil aproximada de 82 años de acuerdo a la segunda Ley de Fick
4. El efecto sinérgico negativo de las mezclas SAP+CNI y TODOS se reflejan en la disminución de la resistividad eléctrica y el CDC en un 37% con respecto a la referencia aproximadamente. Aunado a una disminución de en la vida útil de 19 años en la de SAP+CNI y la de TODOS solamente 5 años mayor que la referencia, cuando se esperaba un efecto superior por el uso de los tres aditivos.
5. La mezcla SRA tuvo el mayor CDC con respecto a la referencia, incrementando la vida útil por 5 años con respecto a la referencia.
6. La mezcla SRA+CNI tuvo el mismo valor de CDC y una vida útil de 59 años mayor que la referencia, por lo que en cuestiones de durabilidad evidenciado en esta investigación, ambos

aditivos se consideran compatibles y recomendables para su uso en concretos diseñados por durabilidad.

7. La porosidad adicional que proporciona el SAP al desorber el agua de curado interno parece influir de manera negativa en las pruebas de durabilidad como la resistividad eléctrica, el CDC y la vida útil, y que el aparente incremento en el grado de hidratación no incrementa la durabilidad como se esperaba.
8. Los aditivos SAP y CNI son incompatibles para incrementar la durabilidad de los morteros con humo de sílice a pesar de mantener la resistencia a la compresión.
9. El uso de los aditivos SRA y CNI juntos mejoran las propiedades mecánicas, son estables volumétricamente con respecto a las pruebas de contracciones y mejoran la durabilidad del concreto de alto desempeño con humo de sílice. Por lo que para concretos en donde se necesita utilizar el CNI, el uso del aditivo SRA es una opción favorable para mitigar su efecto acelerante en el fraguado y su efecto en las contracciones.
10. Las pruebas de durabilidad como resistividad eléctrica, Coeficiente de Migración de Cloruros, vida útil y contracción por secado arrojaron resultados similares con respecto al comportamiento de las mezclas con los diferentes aditivos, por lo que se consideran confiables para el análisis de durabilidad de los morteros con humo de sílice.
11. La mezcla SRA fue la que mejor se desempeñó en 3 pruebas de durabilidad y mantuvo las propiedades mecánicas, por lo que este concreto se considera como una buena opción y se recomienda su uso cuando es necesario un control en las contracciones.
12. La mezcla SRA+CNI fue la que mejor desempeño tuvo en general, mejores propiedades mecánicas y mayor vida útil (de acuerdo a los cálculos realizados en esta investigación) que la referencia, contracciones y tiempos de fraguado dentro del rango de control, por lo que esta mezcla se recomienda en ambientes con presencia de cloruros y/o ambientes que necesiten un control de las contracciones moderado.

10. RECOMENDACIONES

Si se desea utilizar las mezclas de concreto elaboradas en esta investigación, se recomienda seguir las siguientes recomendaciones:

1. Respetar el orden y tiempos de mezclado de los morteros con sus respectivos aditivos.
2. Usar 9.5% de adición de humo de sílice por peso.
3. Calcular por diferentes métodos la absorción del polímero súper absorbente a usar debido a su susceptibilidad de cambio por diversas variables.
4. Se recomienda el uso del modelo de Powers-Jensen para el cálculo del agua de curado interno y la mitigación de las contracciones autógenas.
5. Si se desea controlar las contracciones autógenas y por secado al mismo tiempo se deberá incluir el aditivo reductor de la contracción.
6. No se recomienda el uso del SAP en concretos que requieran altas propiedades mecánicas o un mejoramiento de la durabilidad de acuerdo a las pruebas realizadas en esta investigación.
7. Se recomienda hacer estudios de resistencia a la polarización lineal en los concretos con nitrito de calcio para confirmar su desempeño.
8. Estudios complementarios en el proceso de hidratación como el cálculo del agua ligada físicamente y grado de hidratación de la pasta cemento portland-humo de sílice.
9. Estudios en la solución de poro con los aditivos químicos.
10. Estudios complementarios acerca del uso del polímero súper absorbente sin agua de curado interno en pastas de cemento portland-humo de sílice.
11. Verificación del desempeño de la mezcla SRA+CNI en la zona de contacto Splash y en la zona de contacto atmosférica.

11. REFERENCIAS

1. Normas Técnicas Complementarias del Reglamento de Construcción del Distrito Federal (2012).
2. Pendergrass B. y Darwin D. (2014), “Low-cracking High-Performance Concrete (LC-HPC) bridge decks: Shrinkage-Reducing Admixtures, Internal Curing, and cracking performance” Structural Engineering and Engineering Materials SM Report no. 107. The University of Kansas Center for Research, INC, Lawrence Kansas.
3. Norma Mexicana (NMX C-403-ONNCCE).
4. Gaidis J.M. (2004) “Chemistry of corrosion inhibitors” Cement and Concrete Composites, Vol. 26, pp. 181–189.
5. Plan Nacional de Desarrollo (2013-2018), Informe de Gobierno Federal de México.
6. Programa Nacional de Infraestructura (2014-2018), Informe de Gobierno Federal de México.
7. Zhutovsky S. and Kovler K. (2012) “Effect of internal curing on durability-related properties of high performance concrete” Cement and concrete research, vol. 42, 20-26.
8. Azfal S.et al. (2012) “Autogenous Shrinkage in High-Performance Concrete-A Review” International Journal of Advanced Structures and Geotechnical Engineering, ISSN 2319-5347, Vol. 01, No. 01.
9. Montes P. et al. (2004) “Influence of calcium nitrite inhibitor and crack width on corrosion of steel in high performance concrete subjected to a simulated marine environment”.
10. Sellevold E.J. et al. (1982) “Condensed silica fume in concrete” Report BML 82.610. Division of Building Materials. The Norwegian Institute of Technology & The University of Trondheim, Norway.
11. Dotto J.M.R. et al. (2004) “Influence of silica fume addition on concretes physical properties and on corrosion behavior of reinforcement bars” Cement and Concrete Composites, Vol.26, pp. 31-39.
12. Lothenbach et al (2011) “Supplementary cementitious materials” Cement and Concrete Research Num. 41 1244-1256
13. Hernández G. (2016) “Desarrollo de Concretos de Ultra Alto Desempeño con agregados calizos del área metropolitana de Monterrey, México” Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León.
14. Scrivener K. et al. (2016) “A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials” CRC Press, Taylor & Francis Group, US.

15. Aitcin P. (2008) "Binders for durable and sustainable concrete" Modern concrete Technology Series. Taylor and Francis group editorial.
16. Craeye B. et al (2011) "Super absorbing polymers as an internal curing agent for mitigation of early-age cracking of high-performance concrete bridge decks" Construction and building materials, num. 25, 1-13.
17. Wilson M.L. y Kosmatka S.H. (2004) "Design and Control of concrete Mixtures" Portland Cement Association.
18. Kaushal Kishore, "Visual Inspection of Concrete Structure" Civil Engineering Portal. www.engineeringcivil.com
19. Sant G. et al (2011) "Influence of shrinkage-reducing admixtures on plastic and long-term shrinkage" Cement and Concrete Research, num. 41, 218-229.
20. ACI 116R-00: Cement and Concrete Terminology (Reaprobada 2005), American Concrete Institute.
21. Liu Y. et al. (2015) "Determination of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete by Electrical Resistivity Method" Vol. 112, No. 5.
22. AASHTO TP95-11 (2011), Standard Method of Test for Surface Resistivity Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, AASHTO, Washington DC.
23. NT BUILD 492 (2011), Chloride Migration Coefficient from Non-Steady-State Migration Experiments, Nordtest Method, Finland.
24. Moreno E., Solís R. (2007). Durabilidad del concreto. Notas de curso, FIUADY.
25. Mangat, P. S., & Molloy, B. T. (1994). Prediction of long term chloride concentration in concrete. Materials and structures, 27(6), 338-346
26. Zhu Q. et al. (2014) "Effect of ionic crosslinking on the swelling and mechanical response of model superabsorbent polymer hydrogels for internally cured concrete" Materials and structures, pp. DOI 10.1617/s11527-014-0308-5
27. T.C. Powers y T.L. Brownyard (1948) "Studies of the physical properties of hardened Portland Cement pastes" Journal of the American Concrete Institute, USA.
28. Ole J. y Per H. (2000) "Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background" Cement and Concrete Research, num. 41, 647-654.
29. Ole J. y Per H. (2002) "Water-entrained cement-based materials II. Experimental observations" Cement and Concrete Research, num. 32, 973-978.

30. Ole M. Jensen (1993) "Autogen deformation og RF-ændring: Selvudtørring og selvudtørringssvind" Tesis Doctoral. Universidad Técnica de Dinamarca.
31. Lura P. et al. (2003) "Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms" *Cement and concrete research*, vol. 33, 223-232.
32. Ole J. (2012) "The pozzolanic reaction of Silica fume" Technical University of Denmark.
33. Roar Myrdal (2010) "Corrosion Inhibitors – State of the art FA 3.2 Service life. SP 3.2.5 Preventive measures" SINTEF Building and Infrastructure, COIN Project report 22.
34. Hansson C.M. et al. (1998) "Corrosion Inhibitors in concrete Part I - Principles" *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 12, pp. 1775–1781,
35. Meagher T. (2015) "Effects of chloride and chloride-free accelerators combined with typical admixtures on the early-age cracking risk of concrete repair slabs" *Construction and Building Materials*, Vol. 94, 270-279.
36. Ann K. Y. et al. (2006) "Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete" *Cement and concrete research*. Vol. 36, 530-535.
37. Quraishi M.A. et al. (2016) "Experimental Studies on Effects of Sodium Citrate, Calcium Nitrite and Hexamine as Corrosion Inhibitor in Concrete" *Journal of Steel Structures & Construction*. Volume 2, Issue 2, 1000117.
38. Sidderis K. y Savva A. (2005) "Durability of mixtures containing calcium nitrite based corrosion inhibitor" *Cement & Concrete Composites*. Vol. 27, 277–287.
39. Montes P. et al. (2004) "Influence of calcium nitrite inhibitor and crack width on corrosion of steel in high performance concrete subjected to a simulated marine environment".
40. Lianfang L. et al. (1999) "In situ leaching investigation of pH and nitrite concentration in concrete pore solution" *Cement and concrete research*, vol. 23, 315-321.
41. Kondratova I.L. (2003) "Natural marine exposure results for reinforced concrete slabs with corrosion inhibitors" *Cement and concrete composites*, vol. 25, 483–490.
42. Zhu Q. et al. (2014) "Effect of ionic crosslinking on the swelling and mechanical response of model superabsorbent polymer hydrogels for internally cured concrete" *Materials and structures*, pp. DOI 10.1617/s11527-014-0308-5
43. Mechtcherine V. y Reinhardt H. (2012) "Application of Superabsorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction" State of the Art Report Prepared by Technical Committee 225-SAP
44. Zohuriaan-Mehr M. y Kabiri K. (2008) "Superabsorbent Polymer Materials: A Review" *Irian Polymer Journal* 17, pp. 451-477.

45. Esteves L. (2014) “Recommended method for measurement of absorbency of superabsorbent polymers in cement-based materials” *Materials and structures*. RILEM.
46. Zohuriaan-Mehr MJ et al (2006), “Gum arabic acrylic superabsorbing hydrogel hybrids: Studies on swelling rate and environmental responsiveness” *Journal of Applied Polymer Science* 102, 5667-5674,
47. Technical Brochure of Superabsorbent Polymer, Research Lab, Nippon Shokubai Co, www.shokubai.co.jp
48. Ole J. (2011) “Water absorption of superabsorbent polymers in a cementitious environment” *International RILEM Conference on Advances in Construction Materials Through Science and Engineering*, ISBN 978-2-35158-116-2
49. Dubrovskii S. et al. (1990) “Comprehensive characterization of superabsorbent polymer hydrogels” *Polymer Bulletin* 24, pp. 107-113
50. Ole J. (2013) “Use of Super Absorbent Polymers in concrete” *Concrete International*, 48-52.
51. Craeye B. et al (2011) “Super absorbing polymers as an internal curing agent for mitigation of early-age cracking of high-performance concrete bridge decks” *Construction and building materials* 25, pp. 1-13.
52. Cusson D. et al (2010) “Benefits of internal curing on service life and life-cycle cost of high-performance concrete bridge decks – A case study” *Construction and building materials*, num. 32, 339-350.
53. ASTM 1698-09 (2014) “Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar”.
54. Gifita C. et al. (2013) “Study on Internal Curing of High Performance Concrete using super absorbent polymers and light weight aggregates” *Asian Journal of Civil Engineering (BHRC)* Vol. 14, no. 5, Pages 773-781.
55. Hasholt M y Jensen O. (2015) “Chloride Migration in concrete with superabsorbent polymers” *Cement and Concrete Composites*, Vol. 55, Pages 290–297.
56. Beshausen et al. (2014) “The influence of superabsorbent polymers on strength and durability properties of blended cement mortars” *Cement and concrete composites*, vol. 52, 73-80.
57. Rajabipour F. et al. (2008) ‘Interactions between shrinkage reducing admixtures and cement paste’s pore solution’, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, 606-615.
58. Sant G. et al. (2011) “The origin of early age expansions induced in cementitious materials containing shrinkage reducing admixtures” *Cement and concrete research*, vol. 41, 218-229.

59. Bentz et al. (2001) “Shrinkage-reducing admixtures and early-age desiccation in cement pastes and mortars” *Cement and concrete research*, vol. 31. 1075-1085.
60. Sung W. et al. (2012) “Analysis technique for autogenous shrinkage in high performance concrete with mineral and chemical admixtures” *Construction and Building Materials*, vol. 34, 1-10.
61. Pour Ghaz M. (2010) “Moisture profiles and diffusion coefficients in mortars containing shrinkage reducing admixtures” *International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete*.
62. Folliard K. y Berke N. (1997) “Properties OF High-Performance Concrete containing shrinkage-reducing admixture” *Cement and concrete research*, vol. 27, no. 9.
63. Zhang et al. (2013) “Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparision study of ASTM 1608 and an improved method” *Construction and building materials*, vol. 48.
64. Zhang J. y Scherer G. (2011) “Comparison of methods for arresting hydration of cement” *Cement and Concrete Research*. Vol. 41, 1024-1036.
65. Manera, M. et al. (2008). “Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume”, *Corrosion Science*, 50(2), 554-560.
66. Berke N. y Hicks M. (2004) “Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor” *Cement and concrete composites*, vol. 26, 191-198.
67. Bleszynski, R et al. (2002), “Durability of ternary blend concrete with silica fume and blast-furnace slag: laboratory and outdoor exposure site studies” *ACI Materials Journal*, 99 (5).
68. ACI 318.R- Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary.
69. Tritthart J. y Banfill P. (2001) “Nitrite binding in cement” *Cement and concrete research*, vol. 31, 1093-1100.
70. Balonis M. (2010) “The Influence of Inorganic Chemical Accelerators and Corrosion Inhibitors on the Mineralogy of Hydrated Portland Cement Systems” *University of Aberdeen*.
71. Zhutovsky S. and Kovler K. (2013) “Effect of hybrid curing on cracking potential of high-performance concrete” *Cement and concrete research*, vol. 54.
72. W.J. Weiss, P. Lura, F. Rajabipour, G. Sant, Performance of shrinkage reducing admixtures at different humidities and at early ages, *ACI Materials Journal* 105 (5) (September-October 2008) 478– 486.
73. Neal S. Berke (2003) “What is new in corrosion inhibitors?”, *Structure*, www.structuremag.org

74. Ozyildirim C. (1992) “Effect of Calcium Nitrite on the Properties of Concrete Used in Bridge Decks”, Virginia Department of Transportation.
75. Farzanian K. et al. (2016) “The mechanical strength, degree of hydration, and electrical resistivity of cement pastes modified with superabsorbent polymers” *Construction and Building Materials*, vol. 109, 156-165.
76. Sangoju B. et al. (2015) “Influence of PCE-SP and calcium nitrite inhibitor on mechanical and durability parameters of concrete, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol 74, pages 82-87.
77. Bentz D. (2006) “Influence of Shrinkage-Reducing Admixtures on Early-Age Properties of Cement Pastes, *Journal of Advanced Concrete Technology* Vol. 4, No. 3, 423-429.
78. ACI 222.r.- Protection of Metals in Concrete Against Corrosion. American Concrete Institute.
79. Xianwei (2017) “Effects of SAP on the properties and pore structure of high performance cement-based materials” *Construction and building materials*, vol. 131, 476-484.
80. Askeland D. y Pradeep P. (2003) “Ciencia e Ingeniería de los Materiales” 4ta edición, Thomson, USA