



Escola Politècnica Superior
d'Edificació de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Projecte Fi de Carrera
Arquitectura Tècnica

Desenvolupament experimental de
nous paviments amb ciments especials

Autor: Roger Roca Rubio
Director: Joan Ramon Rosell Amigó
Codirector: Joan Formosa Mitjans
Convocatòria: Març 2009

ÍNDEX

1.-SUMARI	5
2.-INTRODUCCIÓ.....	7
2.1.-PAVIMENTS PERCOLATS	8
2.1.1.-DEFINICIÓ DE PAVIMENT PERCOLAT.....	8
2.1.2.-CARACTERÍSTIQUES.....	9
2.1.3.-POSADA EN OBRA	10
2.2.-DESENVOLUPAMENT DE LES CERÀMIQUES	11
2.2.1.-FORMACIÓ DELS CBC	14
2.3.-DESENVOLUPAMENT DE LES CERÀMIQUES A BASE DE FOSFAT	15
2.3.1.-PRINCIPALS CARACTERÍSTIQUES DEL CBPC.....	16
2.3.2.-USOS ACTUALS DELS CBPC.....	18
2.3.3.-POSSIBLES MATERIALS PER REALITZAR CBPC.....	19
2.3.3.1.-Fosfats àcids.....	20
2.3.3.2.-Òxids i minerals d'òxid.....	21
2.3.3.3.-Conclusió.....	22
2.4.-CERÀMIQUES DE FOSFAT DE MAGNESI.....	23
2.4.1.-CERAMICRETE (FOSFAT DE POTASSI I MAGNESI).....	25
2.4.2.-CONTROL DE LA REACCIÓ.....	26
2.4.2.1.-Efectes de la calcinació en la solubilitat del MgO	26
2.4.2.2.-Efectes de l'àcid bòric en la solubilitat del MgO	27
3.-OBJECTIU	28
4.-PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	31
4.1.-MATERIALS DE PARTIDA I CARACTERITZACIÓ.....	33
4.1.1.-DIHIDROGENFOSFAT DE POTASSI (K).....	34
4.1.2.-ÒXIDS DE MAGNESI.....	35
4.1.2.1.-Òxid de magnesi de baix contingut. (LG)	35
4.1.2.2.-Òxid de magnesi (M).....	36
4.1.3.-AGREGATS.....	37
4.1.3.1.-Calcaris:	37
4.1.3.2.-Silícics:.....	37
4.1.4.-ADDITIUS.....	38
4.2.-PESADA DELS COMPONENTS	39
4.3.-NOMENCLATURA DE LES PROVETES	40
4.4.-PROVES PRELIMINARS.....	42
4.4.1.-PASTAT	43
4.4.2.-ORDRE DE BARREJA.....	44
4.4.3.-OPTIMITZACIÓ.....	45
4.4.4.-FUNCIONALITAT DELS ADDITIUS.....	46
4.5.-CARACTERITZACIÓ CIMENT	47
4.5.1.-PASTAT	47
4.5.2.-CARACTERITZACIÓ CIMENT FRESC	49
4.5.2.1.-Dosificacions	50
4.5.2.1.1.-MgO pur(M)	50
4.5.2.1.2.-LG.....	51
4.5.3.-CARACTERITZACIÓ DEL CIMENT ENDURIT	52
4.6.-CARACTERITZACIÓ MORTER.....	53
4.6.1.-PASTAT	54
4.6.2.-CARACTERITZACIÓ MORTER (FRESC).....	54
4.6.4.-DOSIFICACIONS	55
4.6.5.-MgO CALCINAT.....	59
4.7.-CARACTERITZACIÓ PAVIMENT	60
4.7.1.-ESTRUCTURA PRIMÀRIA.....	60
4.7.1.1.-Amassat	60
4.7.1.2.-Caracterització estat fresc	61
4.7.1.3.-Caracterització estat endurit	61

4.7.1.4.-Dosificacions	62
4.7.2.-Finalització del paviment	64
4.7.3.-Procediment	64
5.-RESULTATS I DISCUSIÓ	65
5.1.-CARACTERITZACIÓ MATERIALS	66
5.1.1.-DIHIDROGENFOSFAT DE POTASSI (K)	66
5.1.1.1.-Anàlisi química	66
5.1.1.2.-Anàlisi física	68
5.1.2.-ÒXIDS DE MAGNESI	70
5.1.2.1.-Òxid de magnesi pur (M)	70
5.1.2.1.1.-Anàlisi química	70
5.1.2.1.2.-Anàlisi física:	70
5.1.2.2.-Òxid de magnesi de baix contingut (LG)	71
5.1.2.2.1.-Anàlisi química:	71
5.1.2.2.2.-Anàlisi física:	72
5.1.3.-ÀRIDS	75
5.1.3.1.-Calcarí	75
5.1.3.1.1.-Granomar 350/3	75
5.1.3.2.-Silícies:	76
5.1.3.2.1.-ZF-VGR- 12-S	76
5.1.3.2.2.-ZF-V07-S	76
5.1.3.2.3.-70-80	77
5.1.3.2.4.-Quarzfin SE-06	77
5.1.3.4.-Mescles	78
5.2.-PROVES PRELIMINARS	79
5.2.1.-ORDRE DE BARREJA	79
5.2.2.-OPTIMITZACIÓ	80
5.2.3.-FUNCIONALITAT DELS ADDITIUS	81
5.3.-CARACTERITZACIÓ CIMENT	82
5.3.1.-CARACTERITZACIÓ CIMENT ESTAT FRESC	82
5.3.2.-CARACTERITZACIÓ CIMENT EN ESTAT ENDURIT	85
5.3.2.1.-Resistències mecàniques	85
5.3.2.2.-Difracció de Raigs X	88
5.3.2.3.-Microscopia electrònica (SEM)	92
5.4.-CARACTERITZACIÓ MORTER	93
5.4.1.-CARACTERITZACIÓ MORTER EN ESTAT FRESC	94
5.4.2.-CARACTERITZACIÓ MORTER ESTAT ENDURIT	98
5.4.2.1.-Resistències mecàniques	98
5.4.2.2.-Difracció de Raigs X	104
5.4.2.3.-Microscòpia electrònica (SEM)	105
5.4.3.-MgO CALCINAT	106
5.4.3.1.-Resistències mecàniques	106
5.4.2.2.-Microscòpia electrònica (SEM)	107
5.5.-PAVIMENT	108
5.5.1.-ESTRUCTURA PRIMÀRIA	108
5.5.1.1.-Caracterització en estat fresc	108
5.5.1.2.-Caracterització en estat endurit	109
6.-CONCLUSIONS	111
7.-ANNEXES	114
7.1.-BIBLIOGRAFIA	115
7.2.-ÍNDIX D'IL·LUSTRACIONS	116
7.3.-ÍNDIX DE TAULES	118
7.4.-AGRAÏMENTS	120

1.-SUMARI

El present projecte vol profunditzar en les propietats dels CBPC (Chemical Bonded Phosphate Ceramics) per tal de substituir en el procés de construcció d'un paviment percolat la resina epòxid per un CBPC.

Per tant aquest projecte tractarà d'explicar les cadenes químiques ceràmiques a base de fosfats així com l'estudi i desenvolupament d'una d'elles, en concret la de fosfat de potassi i òxid de magnesi. A partir d'estudis de temps de presa en esta fresc i del comportament mecànic i caracterització química dels productes un cop endurits. Amb la realització d'unes mostres finals del paviment.

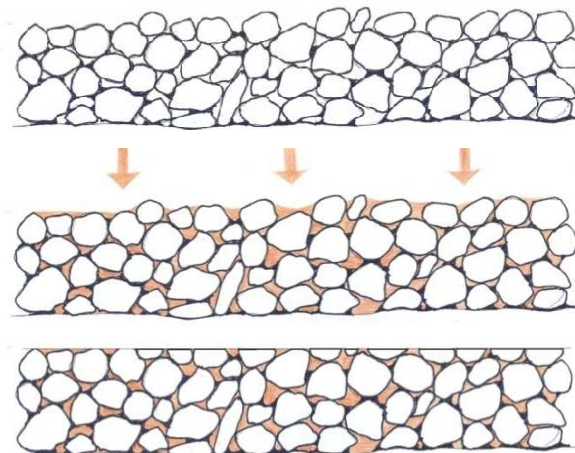
El desenvolupament d'aquest treball s'ha dividit en sis parts. La primera consisteix en una introducció i resum bibliogràfic sobre els CBPC. La segona explica els principals objectius buscats en aquest projecte. La tercera consisteix en l'explicació de la caracterització de tots els materials utilitzats. El quart apartat desenvolupa tot el procediment experimental realitzat. El cinquè punt està format per tots els resultats obtinguts en l'apartat anterior, així com les possibles discussions. I per acabar està l'apartat de conclusions.

2.-INTRODUCCIÓ

2.1.-PAVIMENTS PERCOLATS

2.1.1.-DEFINICIÓ DE PAVIMENT PERCOLAT

Un paviment percolat es realitza en dues etapes. Una primera de generació d'una estructura i la segona consisteix en omplir aquesta estructura percolant una pasta amb capacitat d'endurir. L'estructura primària està formada per una massa aglutinant i una o varies càrregues inertes; un cop endureix s'omplen les cavitats de la estructura amb una pasta de ciment o resina epòxid molt fluida, que un cop seca rep un tractament de rebaixat i polit (Il·lustració 1). L'aspecte final és similar a un terratzo però sense juntes de modulació de les peces. La massa aglutinant de l'estructura primària més utilitzada actualment és la resina epòxid, les càrregues utilitzades són molt variades, alguns exemples serien àrids silícics, vidre triturat, ... i la pasta de reomplert en el cas d'utilitzar ciment està formada a més a més per àrids fins i additius fluïdificants i colorants.



Il·lustració 1: Realització paviment percolat

Són paviments continus, per tant es realitzen a obra, sobre una superfície existent, normalment format per un conjunt de capes sobre el terreny o un forjat. Tenint en compte que el gruix d'aquests paviments se situa entre 2 i 3 cm., que treballen adequadament a compressió però no a flexió i que les càrregues realitzades sobre ell, no el poden deformar, les superfícies existents no han de ser deformables.

2.1.2.-CARACTERÍSTIQUES

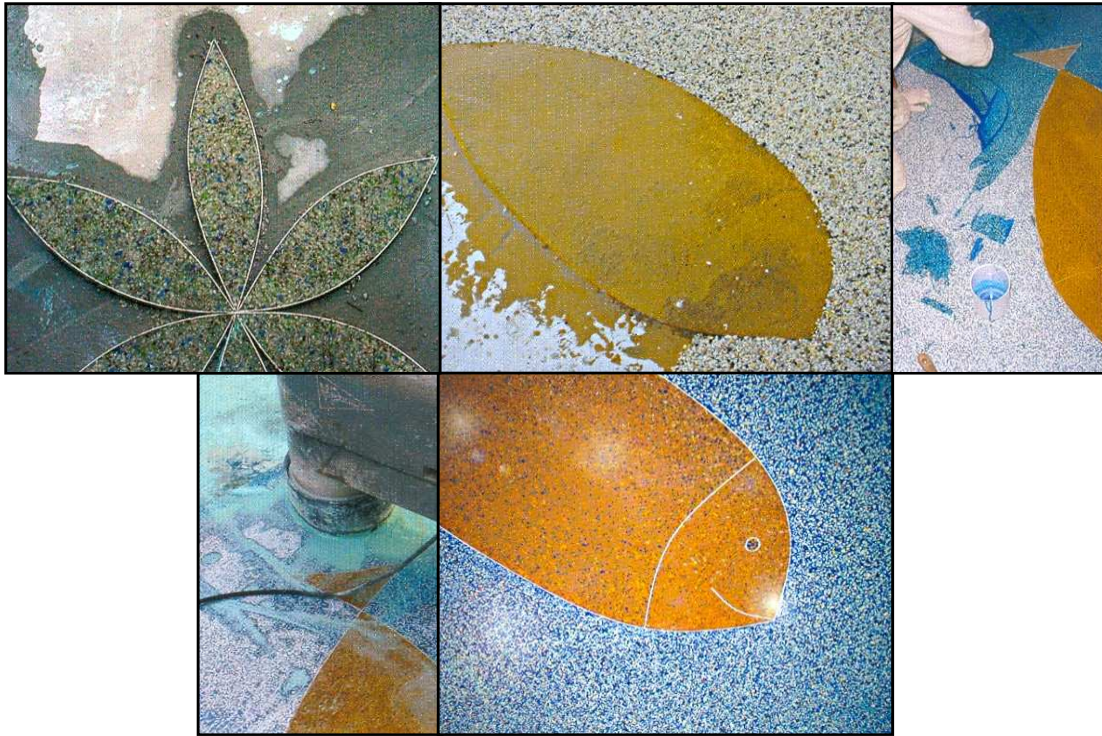
Els avantatges d'aquests paviments són la gran varietat que presenten en el seu disseny, permeten realitzar des de paviments amb un sol tipus d'acabat (color i textura) fins a infinitats d'acabats mitjançant formes, mides, colors i material per realitzar l'estructura primària, a més a més permetent dins del mateix disseny incorporar juntes de dilatació, necessàries en tot paviment continu.

El principal desavantatge es deu a la utilització de les resines epòxid, que necessiten materials secs per enganxar-los correctament, per tant el secat de la base i la utilització d'àrids secs encareix el producte final. Per això aquest projecte desenvolupa un paviment percolat on es pretén substituir la resina epòxid per un aglutinant format a partir d'una ceràmica química, la qual es forma amb la mescla de dos components principals amb aigua els quals reaccionen entre ells a temperatura ambient.

L'enduriment de les resines epòxid es produeix al cap d'unes hores, però no és fins al cap d'un dia que es pot percolar, ja que l'enduriment del ciment i la resina és incompatible al mateix temps. En el cas d'utilitzar una ceràmica química enlloc de la resina es converteix en compatible, ja que l'enduriment dels dos es basa en la pèrdua de l'aigua del pastat, a part de les reaccions internes, per tant es pot realitzar l'estructura primària i al cap d'unes hores es pot percolar acabant d'endurir tot conjuntament. Això suposa que aquesta tipologia de paviment permet la posada en obra en un mateix dia, i un cop completament endurida, al cap d'una setmana, es rebaixa i poleix.

2.1.3.-POSADA EN OBRA

El procediment d'execució d'aquests paviments bàsicament consta de quatre etapes:



Il·lustració 2: Posada en obra paviment percolat

- 1.-Disseny del paviment a realitzar: dibuixos, figures, colors... i la col·locació dels motllos necessaris per la seva realització.
- 2.-Estesa de l'estructura del paviment formada pels àrids o materials inerts del color escollit i la resina epòxid.
- 3.-Estesa i percolat de la pasta de ciment o resina epòxid del color triat sobre l'estructura del paviment.
- 4.-Realització de l'acabat amb un rebaixat, polit i abrillantat.

2.2.-DESENVOLUPAMENT DE LES CERÀMIQUES

Les ceràmiques estan associades a tractaments de calor a elevades temperatures, xoc tèrmic i estrès residual. Les ceràmiques tradicionals, com la terracotta, estan formades per aglomerats d'aigua i pols, que un cop secs, es couen en forns. Aquests tipus de ceràmica han estat utilitzades des dels inicis de la cultura humana. Actualment, degut al seu gran potencial inexplorat, les ceràmiques constitueixen un gran camp de recerca científica, ja que es poden formar materials ceràmics mitjançant reaccions químiques a temperatura ambient. Aquesta tipologia de ceràmica es coneix com "chemically bonded ceramics" (CBC).

Una de les primeres definicions realitzada per Rustom Roy de les CBC va ser que són sòlids inorgànics consolidats per reaccions químiques en contrapartida dels tractaments a altes temperatures (1).

Des dels inicis de la civilització humana s'han utilitzat compostos químics, com alternatives per produir materials ceràmics a altes temperatures. Exemples d'aquets CBC són ciments de l'antic Egipte i del període Mesopotàmic, l'arquitectura realitzada amb fangs pels Indis en el continent Americà i estructures construïdes a base de sorra laterítica al Sud d'Àsia (1). Els materials ceràmics i els ciments hidràulics són les dues classes de sòlids inorgànics que l'home ha utilitzat i continua utilitzant en més quantitat. Dins dels aglomerants hidràulics el ciment Pòrtland és el que més s'empra amb molta diferència respecte d'altres.

Els materials ceràmics es formen amb la compactació d'argila i la seva fusió a altes temperatures, entre 700 i 2000°C. Un cop fusionats resulten ser durs i densos, a part d'obtenir una gran resistència a la corrosió. Podem trobar aplicació en totxanes, en terrisseria, en productes refractaris a base d'alumini, zinc i magnesi, i en superconductors d'alta temperatura.

Els ciments hidràulics són una altra tipologia important de sòlids inorgànics desenvolupats. Un exemple clar serien els ciments pòrtland, que es tornen durs a temperatura ambient, pel simple fet d'afegir aigua al silicat bicàlcic i al tricàlcic (Ca_2SiO_4 i Ca_3SiO_5), a l'aluminat bicàlcic ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$) i als aluminats fèrrics de calci

($\text{Ca}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$). Quan aquest ciment és barrejat amb sorres i graves s'aconsegueix el morter o formigó utilitzat en la construcció. La creació d'unions estables (presa) comença al cap d'unes hores, però no és fins al cap d'unes setmanes que assoleix les característiques previstes. En el cas del ciment aluminós el procés és semblant, excepte que assoleix les característiques exigides en menor temps.

La diferència entre la ceràmica i el ciment, des d'un punt de vista estructural, consisteix en la unió que formen els seus elements per mantenir-se cohesionats i assolir resistències. Els ciments es formen, majoritàriament, per les forces de Van der Waals i les ceràmiques es formen per enllaços covalents o iònics entre les seves partícules. Ja que els enllaços covalents i iònics són més forts que els enllaços mitjançant les forces de Van der Waals, les ceràmiques poden aconseguir millors resistències que els ciments hidràulics (1). Aquests dos tipus de materials també es diferencien pel seu grau de porositat, així doncs, mentre que podem trobar una porositat de fins $< 1\%$ del seu volum pel cas d'una ceràmica de gran qualitat, pel ciment trobem valors de porositat entre un 15% i 20% del seu volum (1). Gràcies a aquests valors de porositat es pot entendre el comportament d'aquests materials en ambients de corrosió, on cal destacar la tolerància de la ceràmica a altes temperatures i la seva elevada resistència a la corrosió en una àmplia gamma de pH, en front el ciment que es fabrica segons l'ambient on s'aplicarà, però sense presentar tant bones prestacions a elevades temperatures ni a ambients àcids.

S'han desenvolupat altres productes, que es formen hidratant-los amb aigua i que donen lloc a una estructura cristal·lina final. Però, en la majoria dels casos, això és degut a un tractament previ de temperatura en algun dels seus components principals, després són tractats com els ciments, obtenint com a producte una estructura ceràmica. Aquesta estructura, com ja s'ha comentat abans, és possible degut a l'enllaç covalent i iònic que es produeix. El resultat és un material amb més resistència a la compressió en comparació amb els ciments comuns, fins i tot alguns d'ells assoleixen les característiques desitjades abans que el ciment. El ciment refractari en seria un bon exemple.

Molts dels materials que comparteixen atributs dels ciments i de les ceràmiques es formen per una reacció entre un àcid i una base en solució aquosa, a

temperatura ambient i donant com a producte un material d'estructura cristal·lina. Aquesta reacció és possible amb uns reactius en concret, els quals reaccionen entre ells fent unions coherents i neutralitzant el seu caràcter àcid i alcalí resultant elements finals neutres.

Molts dels primers avenços inicials en els CBC van ser en el camp de la medicina, més en concret en el desenvolupament de ciments dentals. Entre ells es troben els formats per fosfats “Chemically Bonded Phosphate Ceramics” (CBPC), que es formen fent reaccionar òxids, generalment de magnesi o zinc amb àcid fosfòric o fosfats àcids. Malgrat els seus inicis com ciments dentals, aquests productes estan trobant altres aplicacions, com ceràmiques estructurals (2), gestió de residus i bioceràmiques.

Els CBPC tenen grans avantatges respecte als CBC ja que són completament inorgànics i no tòxics (1). A diferència del ciment pòrtland, que es forma en una solució alcalina, els CBPC són ciments àcid base que un cop reaccionats resulten neutres. També són estables en un ampli grau de pH i els materials utilitzats per la seva producció són de fàcil obtenció, per tant resulten ser més barats que els CBC.

2.2.1.-FORMACIÓ DELS CBC

Els passos necessaris per formar ciments àcid base segons Wilson and Nicolson (3) són:

- 1.- Dissolució de les bases en una solució àcida rica en anions.
- 2.-Reacció entre els anions i cations en la solució per, formar elements finals neutres.
- 3.-Formació d'un gel amb aquests elements i saturació de la solució.
- 4.-Precipitació dels sòlids procedents del gel saturat els quals formen un xarxa connectada ja sigui cristal·lina, semicristal·lina o sòlids amorfs.

En la formació dels CBC el control de la dissolució de les bases és crucial. Les bases per formar els ciments àcids base són escassament solubles, és a dir es dissolen lentament en petites fraccions, per altra banda els àcids són altament solubles. Normalment es forma primer la solució àcida on lentament va reaccionant la base, després l'àcid i la base reaccionen formant un gel, que un cop ha cristal·litzat forma un sòlid. La cristal·lització d'aquest gel és lenta. Per això les bases que es dissolen amb massa velocitat saturaran ràpidament la solució formant estructures no ordenades o parcialment ordenades. Si la base es fa reaccionar massa lentament, la formació del CBC serà massa llarga, ja que la formació del gel i la seva cristal·lització serà molt lenta, havent de deixar la solució un llarg període de repòs per la total cristal·lització de la mescla. Per aquesta raó el control del grau de dissolució de la base és crucial per formar estructures coherents i sòlides (1).

2.3.-DESENVOLUPAMENT DE LES CERÀMIQUES A BASE DE FOSFAT

Els CBPC van ser creats i desenvolupats, en els seus inicis, com a ciments dentals durant el segle XIX. Aquest desenvolupament es va focalitzar en l'estudi dels formats a partir de fosfat de zinc i alguns silicofosfats, i no és fins els anys 1970 quan es comença a investigar les ceràmiques a partir de fosfat de magnesi, com a material de construcció. Gran part d'aquesta recerca estava destinada a trobar maneres de retardar la intensa reacció entre els seus components. La calcinació de l'òxid de zinc i la neutralització de l'àcid fosfòric amb hidròxid de zinc o d'alumini van ser mètodes utilitzats per retardar aquesta reacció. La combinació dels dos mètodes donava temps a pastar i aplicar els ciments (4). El material obtingut era un sòlid opac, que consistia en un excés d'òxid de zinc combinat amb gels de fosfat de zinc o fosfat d'alumini. Aquest sòlid resultava ser molt porós i amb la possibilitat de ser tintat (5). Tot i la seva porositat, assolia altes resistències a la compressió i tracció, aconseguint en alguns casos, més resistència que els ciments comuns, com el pòrtland (1).

Tot i el gran desenvolupament dels CBPC a base d'òxid de zinc, de magnesi o alumini amb àcid fosfòric, s'ha demostrat que existeix la possibilitat de formar CBPC amb altres òxids metàl·lics. En els diferents estudis per formar aquestes ceràmiques s'ha comprovat que, en tots els casos on s'ha format la correcte cristal·lització de la mescla, formant una ceràmica, els productes finals eren sempre mono o dihidrogen fosfat dels respectius àcids. Si es formaven amb alguns òxids metàl·lics, els materials eren solubles en aigua i el producte final no era ceràmic, per exemple, la formació d'una ceràmica a base de mercuri (Hg) o plom (Pb) forma $\text{Hg}(\text{PO}_4)_2$ o $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ que precipiten i no queden consolidats com a sòlids (1).

Com a conclusió de tots aquests estudis es pot concloure que la valència del catió metàl·lic de l'òxid bàsic emprat per a la formació de la ceràmica és un paràmetre de gran importància (1).

2.3.1.-PRINCIPALS CARACTERÍSTIQUES DEL CBPC

A part de la importància de la valència del catió de l'òxid utilitzat d'aquestes investigacions s'extreuen també les següents conclusions (1):

- 1.-La mescla d'àcid fosfòric i un òxid metàl·lic no sempre forma una ceràmica. El producte final pot ser un precipitat cristal·lí.
- 2.-Quan una solució d'àcid fosfòric es mescla amb un òxid metàl·lic, es forma una ceràmica amb la següent reacció $M_xB_y(PO_4)_{(x+y)/3}$, on M és el metall i la B pot ser hidrogen o algun altre metall com alumini. L'àcid fosfòric és parcialment neutralitzat per dissolució o per la reacció de l'òxid de B.
- 3.-Si B és hidrogen i $y > 1$, generalment el producte és soluble en aigua, per tant el producte pot reaccionar per si mateix amb l'òxid de M, formant-se una ceràmica soluble.
- 4.-En la majoria de CBPC la M és un metall divalent (les ceràmiques a base de Zn i Mg han estat altament desenvolupades), però també existeixen amb cations amb valència 3 i 4. Si M és un metall monovalent produeix un producte soluble i no pot ser utilitzat per formar una ceràmica, però B pot ser un metall monovalent quan M es divalent o té una valència > 2 .
- 5.-Els silicats i altres minerals contenen metalls divalents i poden ser utilitzats en lloc dels òxids. Els silicats produeixen estructura translúcida i l'alumini enforteix l'estructura.

Aquestes observacions impliquen la utilització d'àcid fosfòric diluït o fosfat parcialment neutralitzat per aportar anions i un òxid o mineral escassament soluble que porti cations per formar les ceràmiques. Totes aquestes ceràmiques es formen en un medi aquós. En general, segons es troba a la bibliografia, la següent combinació funciona millor:

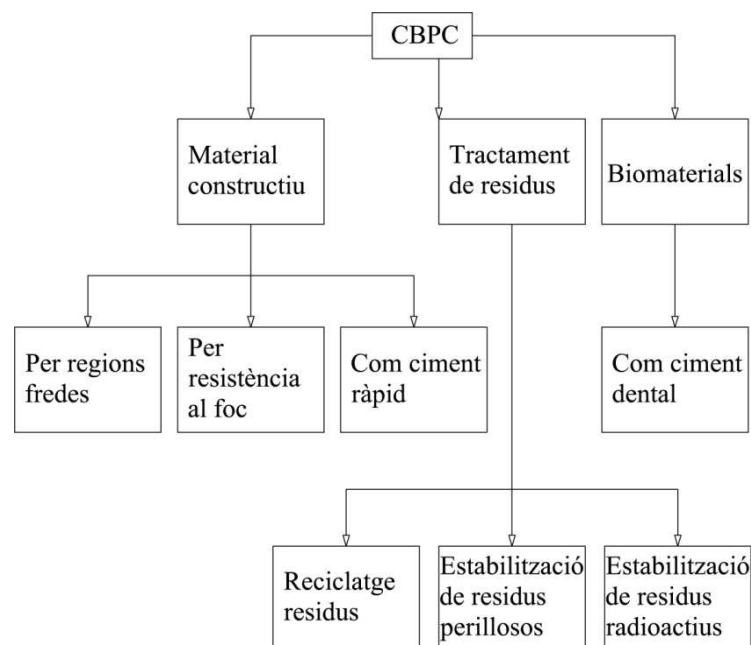
L'àcid fosfòric es dilueix en aigua, amb la quantitat d'aigua necessària per formar la ceràmica. Els òxids metàl·lics alcalins monovalents, amb la seva alta solubilitat en aigua, són utilitzats per tal de neutralitzar parcialment l'àcid, mentre els òxids divalents, escassament solubles, són bons candidats per aportar cations. En particular, els òxids de magnesi, calci i alumini són els més utilitzats pel seu baix cost comparats amb òxids similars com els òxids de plom, cadmi, crom, mercuri i níquel (1).

Com normalment els òxids metàl·lics trivalents tenen una solubilitat marginal i la majoria d'òxids quadrivalents presenten una dissolució massa lenta per formar una ceràmica, l'estudi d'aquests tipus d'òxids és escàs, essent l'òxid d'alumini l'únic òxid trivalent estudiat per a la formació de ceràmiques, però en aquets cas es fa necessari un tractament previ amb calor per a la seva utilització com a material de partida (1).

2.3.2.-USOS ACTUALS DELS CBPC

Els primers desenvolupaments de CBPC es realitzaren a base de ceràmiques de zinc i magnesi per formar ciments dentals i ciments ràpids, però actualment s'han trobat nous usos per aquesta tipologia de materials, com mostra la Il·lustració 3: Usos CBPC. Els usos actuals són com a: tractament de residus (6), estabilitzadors i solidificadors de residus radioactius (7) i perillosos (6), reciclatge de residus benignes (restes de materials de la construcció) (8) i cendres volants, ciments per petroleres i ciments dentals (1). També cal destacar el seu ús com adhesius no inflamables en substitució de polímers inflamables (9).

Els CBPC presenten propietats que es troben a mig camí entre els ciments i les ceràmiques tradicionals. Les seves resistències mecàniques poden ser més altes i la seva estabilitat en medis àcids i aquosos és més àmplia que qualsevol ciment comú, doncs com ja s'ha comentat en apartats anteriors, els ciments de tipus pòrtland destinats a ser emprats en medis àcids i aquosos han de presentar unes característiques especials, fent que no tots els ciments pòrtland puguin utilitzar-se en aquets ambients agressius (1). Per aquestes raons els CBPC es poden utilitzar en un gran ventall d'aplicacions en la construcció.



Il·lustració 3: Usos CBPC.

2.3.3.-POSSIBLES MATERIALS PER REALITZAR CBPC

La majoria de productes a base de CBPC es basen en la utilització d'un o més òxids de baixa solubilitat i d'una o més fonts de fosfat en forma d'oxoanions àcids en fase sòlida. Quan aquesta mescla es barreja amb aigua, com ja s'ha explicat en apartats anteriors, el fosfat àcid es dissol primer convertint la dissolució en àcida, llavors l'òxid alcalí de baixa solubilitat reacciona amb aquest medi àcid endurent-se, formant-se el material ceràmic. Si el fosfat àcid se substitueix per una dissolució d'àcid fosfòric el temps de presa és massa ràpid, a més a més la reacció és molt exotèrmica, fent-la bullir en alguns casos (1). Per tant el procés resulta ser inviable per a la creació de materials ceràmics de gran volum estructural .

En la majoria d'aplicacions sempre s'introdueix una certa càrrega de baix cost barrejada conjuntament amb aigua. Un clar exemple en el món de la construcció, és la introducció de sorres i graves en el ciment pòrtland per tal d'obtenir morters i formigons. La principal característica d'aquests agregats és la de mantenir-se inerts, sense participar en la reacció de l'àcid amb la base. Per que això succeeixi la càrrega introduïda en els CBPC dependrà totalment de la seva solubilitat en el fosfat àcid. Per tant l'àrid silícic, que és insoluble en aquest àcid, es pot considerar que no participarà en la reacció, però els àrids calcaris i alguns silicats com el silicat càlcic (CaSiO_3) són escassament solubles així com restes de cendres volants que també poden participar en la reacció (1).

2.3.3.1.-Fosfats àcids

Els fosfats utilitzats per formar CBPC són els hidrògens fosfats d'amoni, calci, sodi, potassi i alumini. Aquests hidrogenfosfats es formen fent reaccionar clorurs, nitrats, òxids (o hidròxids) o carbonats amb l'àcid fosfòric. Aquests hidrogenfosfats són utilitzats com a fertilitzants comercials. L'hidrogenfosfat de calci ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i d'amoni ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ i $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$) són els fertilitzants més emprats, mentre que el dihidrogen fosfat de potassi (KH_2PO_4) només s'utilitza quan el substrat necessita potassi (1).

La riquesa de fosfat en aquests materials es mesura amb la quantitat de P_2O_5 contingut en ells Taula 1. Per tant resultarà més econòmic utilitzar una petita quantitat de producte amb una gran concentració de P_2O_5 que una gran quantitat de producte amb baixa concentració. D'aquesta manera només una petita proporció de P_2O_5 és transportada al lloc de destí i els alts costos de transport són minimitzats. Per tant la puresa dels hidrogenfosfats amb màxim contingut de P_2O_5 és un dels factors a tenir en compte pel que fa al cost de producció del CBPC.

Contingut en P_2O_5 dels fosfats àcids					
% en pes	85% H_3PO_4	NaH_2PO_4	KH_2PO_4	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$
	61	59.2	52	61	54
de P_2O_5	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	TSP	
	56	60	60	40	

Taula 1:Quantitat P_2O_5 dels hidrogenfosfats (1)

Una conclusió que es pot treure de la Taula 1 és que tots els hidrogenfosfats purs i l'àcid fosfòric contenen entre un 50-60% del pes en contingut de P_2O_5 , per tant l'àcid fosfòric és el que té la màxima quantitat, al contrari que el KH_2PO_4 el qual té el contingut més baix de P_2O_5 . Per tant l'àcid fosfòric seria el més econòmic per fer servir en els CBPC, però com és líquid, amb les problemàtiques de transport, emmagatzemant i ús que comporta, és millor utilitzar els hidrogenfosfats, per produir CBPC.

Entre els fosfats àcids l'hidrogenfosfat d'amoni, alumini i sodi tenen la concentració més alta de P_2O_5 i per tant són materials de partida potencials per formar CBPC. L'hidrogenfosfat d'amoni i els seus CBPC alliberen amoni durant la seva reacció i enduriment, sent perjudicial per la salut. Mentre que les ceràmiques amb hidrogenfosfat de sodi formen un producte final que no presenta grans resistències mecàniques, a més a més tendeixen a microfissurar-se amb el temps, això succeeix perquè el sodi tendeix a dissoldre's en l'aigua. El fosfat àcid d'alumini és massa àcid, això el fa reaccionar massa ràpid i per tant, realitzar grans peces amb aquests material és difícil. Els hidrogenfosfats de calci tenen una problemàtica similar. Per tant, encara que el dihidrogenfosfat de potassi és el que té menys contingut de P_2O_5 , és el fosfat àcid més utilitzat, ja que no és massa àcid, produeix bones ceràmiques i com es tracta d'una pols és fàcil de transportar.

2.3.3.2.-Òxids i minerals d'òxid

Els millors candidats per formar CBPC, Taula 2, són l'òxid de calci, magnesi i zinc (CaO, MgO, ZnO), que presenten escassa solubilitat en una solució àcida.

Òxid Metà·lic	Solubilitat en aigua	CBPC formats	Temperatura de formació (°C)
MgO	Moderada	Productes de gran volum estructural i tractament de residus	Ambient i fred
CaO	Moderada	Petits volums en ciments dentals	Ambient
Al ₂ O ₃	Molt Baixa	Bons resultats a altes temperatures	Escalfar a 150°C
ZnO	Moderada	Petits volums en ciments dentals	Ambient
Fe ₂ O ₃	Insoluble	bons a temperatura ambient	Ambient

Taula 2: Resum òxids

El calci es troba a l'escorça terrestre principalment com carbonat càlcic i silicat càlcic, els dos en forma de pedra calcària. Amb l'escalfament de la pedra, el diòxid de carboni s'extreu per obtenir òxid càlcic, en ser un material molt abundant a la natura, resulta ser un material molt barat i molt utilitzat en diverses aplicacions, la seva comercialització es realitza segons la mida de partícula, grau de puresa i reactivitat. En contra seva té la solubilitat, doncs és el que presenta el valor més alt de tots els òxids candidats per formar CBCP i a més a més la reacció amb àcid

fosfòric és molt exotèrmica. Com a conseqüència d'això, és difícil utilitzar aquests òxid per formar ceràmiques (1).

El zinc no és un dels materials més comuns a la terra, es troba en minerals com a sulfur de zinc i com a carbonat de zinc. L'òxid de zinc ha estat utilitzat principalment com a material per a ciments dentals. És adequat a la fabricació a poca escala, ja que els fosfats realitzats amb òxid de zinc es formen en pocs minuts i tenen un alt cost (5).

L'òxid de magnesi s'extrau de minerals com la magnesita (carbonat de magnesi) i la dolomita (una barreja de carbonat càlcic i magnesi). Aquests són dos dels elements més abundants de la terra. És el material més utilitzat en la formació de CBPC, ja que presenta una solubilitat no tant alta com la de l'òxid de calci i no tant baixa com altres òxids comuns com els de sílice o ferro. A més a més, si es dissol en aigua no allibera excessiva calor. En conseqüència, s'ha utilitzat àmpliament en elements de grans dimensions i pel tractament de residus (1). Es comercialitza amb diferents reactivitats, modificables amb tractaments de calor.

2.3.3.3.-Conclusió

Un cop explicats els fosfats àcids i òxids per la realització de CBPC, s'optà per desenvolupar en aquests projecte les ceràmiques formades per òxid de magnesi i dihidrogen fosfat de potassi, ja que, segons bibliografia (1), la seva reacció pot produir ceràmiques de gran qualitat i grans volums, a temperatura ambient sense sotmetre la reacció a tractaments de calor durant el seu procés d'enduriment com les formades a base d'òxids d'alumini, ni desprenen gasos tòxics com les ceràmiques realitzades a base d'amoni. També cal destacar la comercialització en pols dels dos productes de partida, fet que abarateix i facilita molt el transport, sobretot en el cas del fosfat àcid, que tot i ser el fosfat més car per realitzar CBPC, el seu transport amb sacs el fa bastant més barat.

Per tant en els següent apartat s'aprofundeix sobre la reacció entre el MgO i el KH_2PO_4 amb els possibles elements finals i el control d'aquesta.

2.4.-CERÀMIQUES DE FOSFAT DE MAGNESI

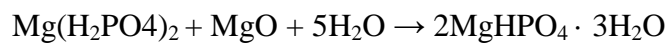
Molts dels ciments realitzats a base de fosfat i magnesi, en l'últim mig segle, han estat encarats a materials de caràcter estructural, per exemple, com a reparador ràpid per a carreteres en regions fredes, reparador de paviments industrials, pistes d'aterratge en els aeroports i com a envàs per a gestió de residus perillosos i de radioactivitat baixa (1).

Aquestes ceràmiques es realitzen fent reaccionar MgO amb H₃PO₄. La reacció produïda és ràpida i molt exotèrmica, a més a més forma una massa no homogènia, la qual és soluble en aigua, quedant un producte inestable en presència d'aigua. Com a conseqüència de l'alta solubilitat, s'han d'utilitzar productes menys àcids per formar CBPC amb MgO. Malgrat això els productes a base de magnesi i fosfat endureixen bastant ràpid, per tant deixen poc temps de treballabilitat amb el material. A més a més alguns d'ells són solubles en aigua, per tant no resulten ser adequats per materials de caràcter constructiu. Els materials obtinguts Taula 3 es poden resumir amb la fórmula, Mg(X₂PO₄)₂·nH₂O o MgXPO₄·nH₂O, on la X pot ser Hidrogen (H), amoni (NH₄), sodi (Na) o potassi (K). Els possibles productes obtinguts son:

Formula	Nom
Mg(H ₂ PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Fosfat de dihidrogen de magnesi
Mg(H ₂ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Fosfat de dihidrogen de magnesi
MgHPO ₄ ·3H ₂ O	Newbrite
MgHPO ₄ ·H ₂ O, MgHPO ₄ ·2H ₂ O	Haysite
Mg(NH ₄ PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Schertelite
Mg NH ₄ PO ₄ ·4H ₂ O	Struvite
Mg NH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	Dittmarite
MgK(PO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Fosfat de potassi i magnesi
Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Fosfat de magnesi

Taula 3:Materials obtinguts amb CBPC d'òxid de magnesi

La Newbrite, struvite, fosfat de potassi i magnesi, i fosfat de magnesi són els productes més estables. Els dos primers compostos de la taula són solubles en aigua, es formen quan l'òxid de magnesi reacciona directament amb l'àcid fosfòric. Malgrat això si la reacció és retardada amb àcid bòric, s'aconsegueix convertir-les durant el procés de curat en newbrite, més estable (1).



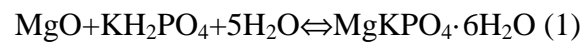
Aquesta reacció és normal en aquesta tipologia de ceràmiques. Per exemple, segons Abdelrazig i el seu grup (10), demostraren que la formació de struvite, en les ceràmiques de fosfat d'amoni o magnesi, succeïa d'una determinada manera. Inicialment, es crea schertelite, però durant el procés de curat, la reacció de la schertelite amb l'excés de MgO produeix struvite i dittmaritte. Si tenim suficient aigua disponible, la reacció continua i forma struvite hexahidratat. Aquestes reaccions indiquen que el curat d'aquests productes els proporciona més estabilitat i que disposar d'un excés de MgO i aigua determina la composició del producte final.

En el cas de reaccionar MgO amb KH_2PO_4 , el producte és invariable, $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tot i que si és neutralitzat parcialment el H_3PO_4 amb K_2CO_3 , i després reacciona amb MgO, trobem que newbrite i $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ coexisteixen (11). En el primer cas utilitzant una proporció estequiomètrica de MgO i KH_2PO_4 formant la fase més estable de $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En el segon cas, una part del K reacciona formant $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i l'excés de MgO reacciona amb H_3PO_4 lliure formant newbrite (1).

Per tant una gran varietat de les possibles reaccions produïdes, en el procés de curat, segueixen reaccionant formant fases més estables i resistents.

2.4.1.-CERAMICRETE (FOSFAT DE POTASSI I MAGNESI)

Amb l'esforç de desenvolupar materials per encapsular residus perillosos i radioactius més densos i forts, Wagh (11) va desenvolupar les ceràmiques de fosfats de potassi i magnesi, mitjançant la mescla d'òxid de magnesi calcinat i dihidrogen fosfat de potassi en una solució aquosa. La reacció entre aquests dos productes és la següent:



$$90\text{gMgO} \cdot \frac{1\text{molMgO}}{40.51\text{gMgO}} \cdot \frac{1\text{mol KH}_2\text{PO}_4}{1\text{molMgO}} \cdot \frac{136.07\text{g KH}_2\text{PO}_4}{1\text{mol KH}_2\text{PO}_4} = 303.80\text{g KH}_2\text{PO}_4$$

$$90\text{gMgO} \cdot \frac{1\text{molMgO}}{40.51\text{gMgO}} \cdot \frac{5\text{molH}_2\text{O}}{1\text{molMgO}} \cdot \frac{18\text{gH}_2\text{O}}{1\text{molH}_2\text{O}} = 200.94\text{g H}_2\text{O}$$

El producte es forma fent reaccionar una mescla d'1 mol de MgO i 1 mol de KH₂PO₄ amb 5 mol d'aigua (2). A petita escala, la pasta es barreja durant 25 minuts fins a formar una pasta densa, però treballable. El temps de presa és aproximament d'una hora a petita escala, però en treballar a gran escala aquest temps es redueix significativament (1). També s'han comprovat millores en el producte final quant s'incorporen cendres volants o silicat de calci (CaSiO₃) (12), assolint resistències a la compressió de 55 fins a 83 MPa. A part de la gran resistència assolida per aquest material el seu gran avantatge recau en poder formar peces de gran format.

2.4.2.-CONTROL DE LA REACCIÓ

Pels motius exposats anteriorment, la utilització del ceramcrete és adequada per fabricar petites peces ceràmiques, però per fabricar grans peces és necessari la incorporació d'additius o tractaments en algun dels seus components. Els principals tractaments realitzats per reduir el grau de solubilitat del MgO són la calcinació i la introducció d'àcid bòric en la mescla àcid-base (1).

2.4.2.1.-Efectes de la calcinació en la solubilitat del MgO

Eubank (13) ha demostrat que la calcinació del MgO a 1300°C redueix la porositat individual del gra i augmenta la mida de la partícula. Per tal de confirmar-ho, Wagh and Jeong (14) van explorar més a fons el procés de calcinació del MgO mitjançant el seu estudi microscòpic. Així van observar que les partícules d'aquest compost tenien una estructura porosa i que després de calcinar-lo durant tres hores a 1300°C la pols de MgO es tornava una massa compacte.

Segons bibliografia s'observen les grans diferències entre el MgO calcinat i el no calcinat, en primer terme s'observa que la superfície del gra de l'òxid no calcinat presenta una cobertura de pols o substància microcristal·lina, en front del calcinat on la superfície de la partícula és regular. A més en les partícules del calcinat la porositat és nul·la. També cal destacar l'augment de la mida de partícula produït durant la calcinació, produint un augment de la densitat de 3,36 a 3,57 g/cm³, en front de la superfície específica de partícula que disminueix de 33,73 a 0,34 m²/g (1). Aquesta disminució de la superfície es creu que és la culpable de la disminució de la solubilitat del MgO.

Aquestes observacions indiquen que l'òxid de magnesi redueix la seva solubilitat reduint la seva porositat, incrementant la mida de partícula i recristal·litzant les capes amorfes en partícules individuals.

Wagh i Jeong (14) realitzaren una comparació del grau de dissolució, abans i després de calcinar l'òxid de magnesi, que va consistir en mesurar el grau de pH resultant de la neutralització de l'àcid, en una mescla d'una petita quantitat de MgO

en una solució del 50% en pes de H_3PO_4 . Els resultats d'aquest estudi (3) mostren les corbes del grau de pH del MgO calcinat i cru, en elles denota l'augment ràpid del pH en el MgO cru i l'augment suau i contant que mostra el MgO calcinat. Aquest augment constant ajuda a produir ceràmiques a gran escala, fent el procés de fabricació viable.

2.4.2.2.-Efectes de l'àcid bòric en la solubilitat del MgO

La precalcinació redueix el grau de dissolució de l'òxid de magnesi, però segons literatura (1) les ceràmiques a base de fosfat de magnesi-potassi i magnesi-amoní utilitzen l'àcid bòric (H_3BO_3) i borats per retardar el temps de presa. Sarkar (14) va estudiar la velocitat de presa de la barreja de MgO i fosfat d'amoní amb àcid bòric, conclouent que l'àcid bòric forma un polímer amb les partícules del MgO, retardant això el temps de presa. Afegint només un 1% d'àcid bòric en pols a la barreja del MgO i KH_2PO_4 pot retardar el temps de barreja i presa de la pasta des de 1,5h a 4.5h.

Quant el MgO amb incorporació d'àcid bòric es mescla en una solució de fosfat, es forma la lünebergite en la superfície de les partícules del MgO, encapsulant les partícules. Aquest compost menys soluble retarda la reacció de les partícules en el medi àcid, però conforme va augmentant el pH de la dissolució, l'embolcall de les partícules es va dissolent lentament, fins exposar les partícules de MgO a la solució àcida (1).

3.-OBJECTIU

L'objectiu d'aquest treball és realitzar un paviment percolat, en el que enlloc d'utilitzar el conglomerant que s'empra generalment (resina epòxid) s'usarà una nova formulació d'un ciment de fosfat enllaçat químicament de forma covalent (*Chemically Bonded Phosphate Ceramic* "CBPC") a base d'òxid de magnesi i dihidrogenfosfat de potassi (MKP). Mitjançant aquesta substitució es pretén aconseguir un abaratiment en els costos del procés de fabricació dels paviments percolats.

Amb aquesta finalitat i per tal d'optimitzar el producte es realitzaran estudis d'aquells paràmetres més rellevants:

1.- Estudi de l'efecte de la calcinació sobre l'òxid de magnesi:

S'avaluaran la treballabilitat i les propietats mecàniques quan es calcina l'òxid de magnesi.

2.-Avaluació de l'efecte dels additius:

Mitjançant l'ús de dos tipus diferents d'additius s'estudiaran els efectes sobre el retard en el temps de presa dels ciments, la treballabilitat, les propietats mecàniques, etc.

3.-Interacció àrid-ciment a treballabilitat:

Mitjançant aquest estudi es podrà concloure com varien les propietats més rellevants del ciment en funció de la naturalesa de l'àrid (silícic o calcari) i de la seva granulometria.

D'acord amb els objectius exposats, l'estudi se centrarà bàsicament en la determinació dels temps de presa, propietats mecàniques i determinats estudis químics per morters a base de MKP i òxid de magnesi.

Segons els objectius descrits anteriorment, el treball consta de les següents etapes:

1. Estudis preliminars:
 - a. Caracterització dels materials de partida
 - b. Ordre de barreja dels productes
 - c. Sistema d'amasat
2. Caracterització del ciment:
 - a. Caracterització del ciment fresc
 - b. Caracterització del ciment endurit
3. Caracterització del morter:
 - a. Caracterització del morter fresc
 - b. Caracterització del morter endurit
4. Caracterització de l'aglomerant del paviment:

4.-PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

En aquesta part del treball es detalla la metodologia realitzada per desenvolupar l'estructura bàsica d'un paviment percolat, a base d'àrid gruixut i un conglomerant. Dins d'aquest desenvolupament es caracteritzaran els materials utilitzats, una explicació del procediment i equips utilitzats així com l'obtenció de resultats.

L'objectiu principal és aconseguir una massa conglomerant ceràmica, formada químicament, capaç d'actuar de manera similar a com ho fa la resina epòxid que s'empra en aquest tipus de paviment, però que a més a més presenti un temps de presa menor. Per tal d'obtenir aquesta estructura s'ha desenvolupat la mescla d'un fosfat de potassi amb dues tipologies d'òxid de magnesi, així com diferents àrids i additius.

Els òxids de magnesi utilitzats es diferencien, a part del percentatge en MgO, en la seva reactivitat, doncs es disposa d'un calcinat (*LG*), menys reactiu, i un MgO pur (*M*), més reactiu. Les càrregues utilitzades per desenvolupar aquest conglomerant han estat sorres tant d'origen calcari com silícic. I per últim els additius utilitzats han estat un fluidificant comercial i un àcid bòric.

El procediment s'ha dividit amb cinc parts bàsiques, una primera on es caracteritzen tots els materials utilitzats. La segona ha representat un primer contacte amb aquests materials, on s'ha buscat una proporció de dihidrogen fosfat de potassi amb cadascun dels dos òxids de magnesi. La tercera, un cop trobades aquestes proporcions s'han desenvolupat buscant temps de presa. La quarta ha consistit en el desenvolupament de morters de proporció 1:3, per tal d'estudiar aquest producte més profundament. Per últim està la part on finalment es desenvolupa l'estructura i paviment desitjats.

Dins d'aquests apartats s'expliquen el funcionament i caracterització dels aparells utilitzats. L'obtenció de dades dins de cadascun dels apartats. Les condicions i mètodes de pastat. El desenvolupament de les provetes.

4.1.-MATERIALS DE PARTIDA I CARACTERITZACIÓ

Dins d'aquest apartat s'explica la metodologia utilitzada per cadascuna de les caracteritzacions, així com la raó de la utilització de cadascun dels productes. Aquesta caracterització s'ha realitzat pel cas dels òxids de magnesi, fosfat de potassi i àrids, a part de les fitxes tècniques del fabricant, mitjançant estudis més específics, mentre que per la resta només s'ha utilitzat la fitxa tècnica del fabricant.

La caracterització físico-química del dihidrogen fosfat de potassi i de l'òxid de magnesi de baix contingut ha estat realitzada amb la col·laboració del departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica (CMEM) de la facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

4.1.1.-DIHIDROGENFOSFAT DE POTASSI (K)

Com a component àcid precursor en la reacció s'ha optat per dihidrogenfosfat de potassi, utilitzat normalment com a fertilitzant. Es presenta en format de pols blanca cristal·lina soluble en aigua, la seva distribució és mitjançant sacs, per tant el seu transport i emmagatzematge resulta senzill i de baix cost, com ja s'ha comentat en apartats anteriors.

La caracterització físico-química ha consistit en una difracció de raigs X (DRX) per determinar la presència de fases cristal·lines i fluorescència de raigs X (FRX) qualitativa per determinar la seva puresa, una distribució granulomètrica i la determinació de la densitat.

La difracció de raigs X és fonamentalment una tècnica de caracterització estructural de sòlids. Les longituds d'ona dels raigs X emprats són del mateix ordre que les distàncies interatòmiques dels cristalls, que actuen com a xarxes de difracció: difracten els raigs X en direccions i amb intensitats determinades. El senyal de difracció d'un sòlid és reflex de la seva estructura cristal·lina (2).

En les experiències de difracció, les mostres monocristal·lines o policristal·lines, normalment muntades en dispositius goniomètrics, s'analitzen en funció de la disposició dels cristalls respecte als feixos incident i difractat.

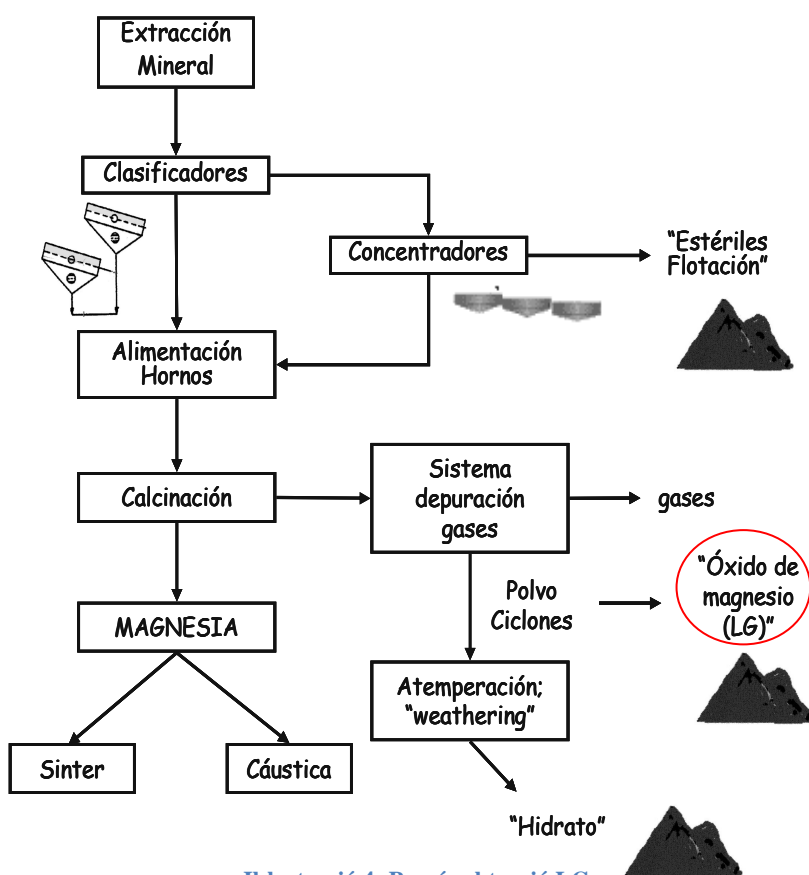
La fluorescència de raigs X (FRX) és una tècnica espectroscòpica que fa servir l'emissió secundària o fluorescent de radiació X generada en excitar una mostra amb una font de radiació X. La radiació X incident o primària expulsa electrons de capes interiors de l'àtom. Els electrons de capes més externes ocupen els llocs vacants, i l'excés energètic resultant d'aquesta transició es dissipa en forma de fotons, radiació X fluorescent o secundària, amb una longitud d'ona característica que depèn del gradient energètic entre els orbitals electrònics implicats, i una intensitat directament relacionada amb la concentració de l'element a la mostra (2).

4.1.2.-ÒXIDS DE MAGNESI

4.1.2.1.-Òxid de magnesi de baix contingut. (LG)

Aquest és un subproducte d'òxid de magnesi de baix contingut comercialitzat per l'empresa Magnesitas Navarra S.A., que s'obté del filtre de mànigues del sistema de depuració d'aire en forma de pols de cicló, i està constituït bàsicament per òxid de magnesi i carbonats que no han estat del tot calcinats durant el procés de calcinació de la magnèsita natural (carbonat de magnesi, $MgCO_3$) per a l'obtenció de magnèsia càustica (MgO) destinada al camp agropecuari com a corrector de terrenys àcids i com a additiu en l'alimentació animal (Il·lustració 4).

La caracterització físico-química ha consistit en una anàlisi elemental i una caracterització estructural determinades mitjançant DRX i FRX, així com la determinació de la densitat, de la mida de partícula i de la superfície específica, paràmetres que ens permeten avaluar la seva reactivitat.



Il·lustració 4: Procés obtenció LG

4.1.2.2.-Òxid de magnesi (M)

S'utilitza un òxid de magnesi comercialitzat per l'empresa ISMAF, de nom comercial MC5. En aquest cas, no ha estat sotmès a cap procés de calcinació, Per tant segons bibliografia tindrà una alta solubilitat en un medi àcid (1). La caracterització d'aquest material s'ha realitzat només a través del full de característiques tècniques del producte.

4.1.3.-AGREGATS

Els àrids silícics i calcaris són inerts en medis àcids a base de fosfat, per tant no participaran en la reacció del MgO i K. Per tant, dins dels diferents apartats de caracterització (de proves preliminars, ciment, morters i torrons) s'han utilitzat diferents sorres i graves fines, ja siguin d'origen calcari o silícic. Dels diferents àrids s'han estudiat les seves característiques físico-químiques; ja sigui al laboratori, buscant les seves corbes granulomètriques segons Norma UNE-EN 993-1(17), o fins i tot en alguns casos les dades han estat facilitades pel fabricant. La diferent naturalesa dels àrids emprats ens permetrà comparar quina tipologia d'àrid funciona millor mecànicament per formar els morters ceràmics. A continuació es detallen els àrids emprats.

4.1.3.1.-Calcari:

L'àrid calcari utilitzat és Granomar 350-3, procedent de l'empresa AYMAR S.A. situada a la població de Sant Celoni.

4.1.3.2.-Silícics:

Els àrids silícics procedeixen tots de l'empresa Sibelco Espanyola S.A. ja siguin de la delegació de València o de Barcelona. Les sorres silícies utilitzades són ZF-VGR12S, ZF-V07S, 70/80 i Quarzfin SE-6.

Les mescles silíciques utilitzades en el procés experimental són una corba ajustada a Fuller 3000 (21% de Quarzfin SE-06, 11% de 70/80, 28% ZF-V07S i 40% ZF-VGR12S) i l'altre ajustada a la corba granulomètrica del Granomar 350-3 (5% de Quarzfin SE-06, un 5% de 70/80, un 12% ZF-V07S i un 78% ZF-VGR12S). A més a més s'ha obtingut la quantitat d'aigua absorbida per cadascuna de les mescles.

4.1.4.-ADDITIUS

Els additius utilitzats amb la finalitat d'ajustar el temps de presa i la treballabilitat de les pastes pures han estat dos. S'ha utilitzat àcid bòric H_3BO_3 (*B*) de l'empresa Koch-Ligh Laboratories i un fluïdificant comercial *Mortard 79/5* de l'emprsa Grace S.A. (*F*) destinant a morters amb magnesi. En tractar-se de productes comercials no se'ls ha realitzat cap estudi fisicoquímic i només s'ha tingut en compte les especificacions del distribuïdor.

L'àcid bòric es presenta en forma de pols blanca molt fina i en una puresa del 99%, mentre que el fluïdificant es presenta en estat líquid de color marró fosc i se sap que conté formaldehid. Així doncs, la seva addició s'haurà de fer en funció de l'estat fàsic en que es disposen aquests additius.

4.2.-PESADA DELS COMPONENTS

El control del pes de les dosificacions s'ha realitzat mitjançant tres balances amb diferents capacitats màximes i sensibilitats, segons els productes i la quantitat amassada. La primera és una balança de precisió utilitzada per pesar magnituds entre 0 i 50g, de la marca Gram de la sèrie ST model 510 (II·lustració 5).



-Capacitat màxima: 400g
-sensibilitat: 0.001g

II·lustració 5: Bàscula 1

La segona és una balança de la marca “Gram Bàscules” de la sèrie HGS model 3000, en ella s'han realitzat les pesades dels materials entre 50 i 3000g (II·lustració 6):



-Capacitat màxima: 3000g
-sensibilitat: 0.1g

II·lustració 6: Bàscula 2

La tercera és una balança de la marca Gram de la sèrie HGM model 20K, en ella s'han realitzat les pesades dels materials de més de 3000g (II·lustració 7).



-Capacitat màxima: 20000g
-sensibilitat: 1g

II·lustració 7: Bàscula 3

4.3.-NOMENCLATURA DE LES PROVETES

Les provetes d'aquest projecte es denominen mitjançant quatre paràmetres, subdividits en dos, tal com mostra la Taula 4. Tres per anomenar la quantitat i materials utilitzats en la formació de la pasta aglomerant i el quart utilitzat només en la dosificació de morters.

Massa aglutinant				Àrid					
% MgO	Tipologia MgO	% aigua Pasta pura	Tipologia Additiu	% Additiu	Tipologia Àrid	Humit Sec			
1	A	-	2	-	B	3	-	C	D

Taula 4: Nomenclatura provetes

A la Taula 5 es mostra els diferents casos pels paràmetres on s'utilitzen lletres.

A	M	Òxid de magnesi pur
	LG	Òxid de Magnesi de baix contingut
	MC	Òxid de magnesi calcinat
B	B	Àcid bòric
	F	Fluidificant comercial
C	G	Granomar 350-3
	S	Barreja silícia ajustada a Fuller 3000
	SG	Barreja silícia ajustada a corba granulomètrica del Granomar 350-3
D	M	Incorporació d'aigua addicional variable segons àrid
		Àrid sec

Taula 5: Nomenclatura provetes.

Així doncs, segons la Taula 4, el primer paràmetre format per un número, indica el tant per cent d'òxid de magnesi, mentre que la lletra que el segueix indica la tipologia d'òxid de magnesi utilitzat en la massa aglutinant seguint la nomenclatura que s'indica a la Taula 5, per tant la resta fins a completar el 100% farà referència a la proporció de fosfat de potassi. El segon paràmetre, indicat com a 2 a la Taula 4, és el tant per cent d'aigua respecte el pes de la pasta pura. El tercer paràmetre com el primer està format per dos components (B i 3 a la Taula 4): una lletra que indica l'additiu utilitzat (veure Taula 5), i un número que indica el percentatge en pes d'additiu respecte a la pasta pura pel cas de l'àcid bòric, mentre que pel cas del fluidificant el percentatge està expressat respecte a la quantitat de

MgO. Finalment, només en la dosificació de morter, l'últim terme fa referència a l'àrid utilitzat, on segons la Taula 4, C fa referència al tipus d'àrid (Taula 5). Mentre que en cas que s'hagi incorporat a la mescla aigua per l'àrid, s'indica mitjançant la lletra M al final del nom (veure Taula 5).

Així doncs, per a les següents nomenclatures:

23M-70-B0.15

Aquesta nomenclatura ens indica que no és un morter ja que no porta àrid, per tant és una pasta pura, la qual està formada per un 23 % d'òxid de magnesi pur (*M*) i un 77 % de dihidrogenfosfat de potassi ja que és el complementari per arribar al 100 % dels components de la pasta. La quantitat d'aigua indicada és del 70 % referenciat sempre al percentatge A/C, considerant C la suma de l'òxid de magnesi i el dihidrogenfosfat de potassi. I per acabar ens indica que aquesta dosificació incorpora àcid bòric amb una proporció del 0.15 % respecte de C.

23M-70-B0.25-GM

El segon exemple ens indica que es tracta d'un morter amb àrid Granomar mullat, amb la mateixa dosificació entre l'òxid de magnesi pur, el dihidrogenfosfat de potassi i aigua que el cas anterior, però amb un 0,25 % d'àcid bòric respecte a C.

4.4.-PROVES PRELIMINARS

Les proves preliminars han consistit en l'estudi de diverses dosificacions, variant els percentatges d'òxid de magnesi, fosfat de potassi, aigua, additius. Per tal de comparar *LG* amb *M*, també es van afegir càrregues a *M* per simular la composició de *LG*. Amb aquestes primeres combinacions dels productes de partida s'ha volgut observar com afecta l'ordre d'incorporació a la mescla dels productes, observar si els additius funcionen i comprovar la proporció adequada entre els dos materials de partida, a l'estequiomètrica 1:1 entre *M* i *K* [1], (1). En les proves de *LG* i *K* les proporcions emprades parteixen de l'estudi d'aquests reactius com a precursors de CBPC per part de J. Formosa i col·laboradors (4).



$$90\text{gMgO} \cdot \frac{1\text{molMgO}}{40.51\text{gMgO}} \cdot \frac{1\text{molKH}_2\text{PO}_4}{1\text{molMgO}} \cdot \frac{136.07\text{g KH}_2\text{PO}_4}{1\text{mol KH}_2\text{PO}_4} = 303.80\text{g KH}_2\text{PO}_4$$

$$90\text{gMgO} \cdot \frac{1\text{molMgO}}{40.51\text{gMgO}} \cdot \frac{5\text{molH}_2\text{O}}{1\text{molMgO}} \cdot \frac{18\text{gH}_2\text{O}}{1\text{molH}_2\text{O}} = 200.94\text{g H}_2\text{O}$$

Això indica la necessitat d'una relació màssica $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{MgO}$ de 3.35 ($\cong 77/23$) en el cas de realitzar-ho amb *M*. Pel cas de *LG*, donada la seva puresa (al voltant del 68%), com es descriurà a l'apartat de resultats, aquesta relació estequiomètrica s'haurà d'invertir pràcticament. A més a més es va creure convenient augmentar la proporció de *LG* degut a la seva poca reactivitat (2).

4.4.1.-PASTAT

En aquesta primera fase els pastats de les dosificacions es realitzen inicialment mitjançant una pastadora electromecànica (Il·lustració 8) marca Matest. Adequada per la preparació de morters i posterior realització provetes segons Normes UNE-EN 196-3 (15) i UNE-EN 196-1 (16). El pastat ha consistit en pastar 30 segons el primer component amb l'aigua a velocitat lenta, després s'incorpora el segon component i es pasta durant 30 segons a velocitat lenta i 30 segons a velocitat ràpida, s'atura la pastadora i amb una espàtula s'extreu i es barreja la mescla adherida a les parets de la cubeta, es torna a posar la pastadora a velocitat ràpida durant un minut.



Il·lustració 8: Pastadora

Cal destacar que degut a la gran adherència presentada per aquesta tipologia de ceràmiques a l'acer, sobretot en el cas de les dosificacions amb òxid de magnesi pur (*M*) amb uns temps de presa, en molts casos, inferiors a 5 minuts, en front de les dosificacions amb *LG* que el temps de presa no és inferior a 15 minuts en cap cas, s'ha optat per pastar les dosificacions a base de *M* manualment, però seguint els mateixos passos i temps que amb la pastadora, i en el cas de les dosificacions amb *LG* es realitzen mitjançant la pastadora.

4.4.2.-ORDRE DE BARREJA

Segons amb l'exposat anteriorment i amb la finalitat d'optimitzar el procés d'incorporació dels materials en la mescla, es realitzen proves amb diferents ordres de mesclat tot seguint la recomanació bibliogràfica d'utilitzar la relació estequiomètrica de 1:1 (1) (Taula 6).

En el cas que s'empra *LG* per a l'obtenció de CBPC, es barregen prèviament en sec *LG* i *K*, tot seguit són amassats amb l'aigua desitjada, i pels casos que s'escau s'incorporen els additius a l'aigua d'amasat (2).

Mentre que pel cas de *M*, ha estat necessari l'estudi de diferents ordres d'amasat del producte per trobar-ne el correcte. Així, en primer lloc s'ha seguit el mateix procediment que quan s'empra *LG*. en segon lloc la dissolució de *K* amb aigua i posteriorment mesclar amb *M*, en no apreciar una certa millora es realitza primer la dissolució de *M* amb l'aigua i després s'incorpora el *K*, obtenint en aquest darrer cas una millora notable en el procés. Veure Taula 7.

Referència	LG (%)	M (%)	K (%)	A/S (%)
23M-50	0	23	77	0.5
55LG-26	55	0	45	0.26

Taula 6: Dosificacions de les pastes estudiades en les proves preliminars (ordre de barreja)

ORDRE

(K+H₂O)+M

K+(H₂O+M)

(K+M)+H₂O

(K+LG)+H₂O

Taula 7: Ordres de barreja estudiats.

4.4.3.-OPTIMITZACIÓ

Per obtenir una correcta dosificació dels productes base *M* i *K*, i d'acord amb l'exposat anteriorment, i partint de les quantitats estequiomètriques, s'ha realitzat una sèrie de provetes segons Taula 8 variant el percentatge de *M*, *K* i aigua, on el terme A/S és la relació aigua/sòlid en pes expressada en tant per cent. El mètode d'acceptació o rebuig de les proporcions ha estat segons el temps de presa, mesurat segons Norma UNE-EN 196-3 (15) i l'aspecte que presenten un cop endurit.

Referència	M (%)	K (%)	A/S (%)
17M-80	17	83	80
17M-70	17	83	70
17M-60	17	83	60
17M-50	17	83	50
20M-80	20	80	80
20M-70	20	80	70
20M-60	20	80	60
20M-50	20	80	50
23M-80	23	77	80
23M-70	23	77	70
23M-60	23	77	60
23M-50	23	77	50
25M-80	25	75	80
25M-70	25	75	70
25M-60	25	75	60
25M-50	25	75	50
32M-80	32	68	80
32M-70	32	68	70
32M-60	32	68	60
32M-50	32	68	50
40M-80	40	60	80
40M-70	40	60	70
40M-60	40	60	60
40M-50	40	60	50

Taula 8: Dosificacions proves preliminars (optimització)

En el cas de *LG* i *K* la dosificació utilitzada és 55% de *LG* i 45% de *K*, amb una relació aigua/sòlid de 0,24, ja que segons es pot trobar a la bibliografia és la formulació que dona millors resultats de resistència a compressió (2).

4.4.4.-FUNCIONALITAT DELS ADDITIUS

Per tal d'estudiar l'addició de l'àcid bòric *B* o del fluidificant *F*, s'han realitzat mesures de temps de presa segons norma UNE-EN: 196-3 (15). Les formulacions estudiades han estat realitzades amb la proporció estequiomètrica entre *K* i *M*, però amb una relació A/S del 70% i la variació de l'additiu segons la Taula 9, on el % de fluidificant està referit a la quantitat de MgO.

Referència	M (%)	K (%)	LG (%)	A/S (%)	Bòric (%)	Fluidificant (%)
23M-70	23	77	0	70	0	0
23M-70-B0.15	23	77	0	70	0.15	0
23M-70-B0.25	23	77	0	70	0.25	0
23M-70-B0.5	23	77	0	70	0.5	0
23M-70-F1.5	23	77	0	70	0	1.5
23M-70-F2	23	77	0	70	0	2

Taula 9: Dosificacions proves preliminars (Comprovació funcionament additiu)

4.5.-CARACTERITZACIÓ CIMENT

En aquest apartat es desenvolupen i estudien les dosificacions en estat fresc i endurit, tenint en compte l'explicat anteriorment, amb la finalitat de desenvolupar un ciment CBPC capaç de substituir a la resina epòxid que s'usa en paviments percolats, aprofitant així el seu curt temps de presa i enduriment.

4.5.1.-PASTAT

Degut al reduït temps de presa i a la forta adherència amb els metalls, observada durant les proves preliminars, per part dels fosfats produïts amb *M* a diferència dels de *LG*, s'ha pastat amb un procés diferent. Amb la utilització de *LG* s'ha seguit la Norma UNE-EN 196-1 (16), però amb la utilització de *M* s'ha creat un procés d'amasat específic, amb la màxima utilització d'elements plàstics o metàl·lics recoberts amb pintures, per evitar el deteriorament excessiu que això provocava als utensilis d'acer del laboratori, principalment a la pastadora. El procés utilitzat en aquest apartat és el següent:



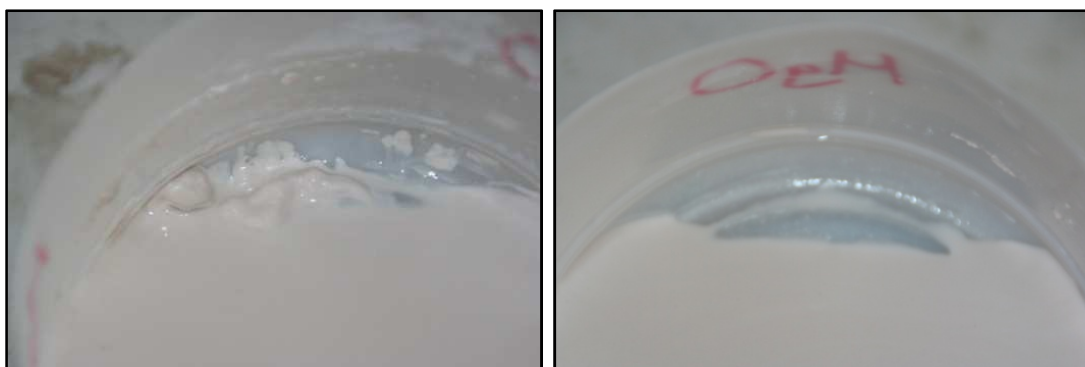
Il·lustració 9: Components pesats

- 1- Es pesen tots els components de la mescla amb una la balança segons la precisió requerida pel pes de cada producte (Il·lustració 9).



II·lustració 10:Dissolució del bòric

2.-Es dissol l'àcid bòric o fluidificant amb el 50% de l'aigua, si la dosificació incorpora additiu, i s'incorpora a *M*. Tot seguit s'introdueix el 50% restant d'aigua dins del recipient on s'ha dissol l'additiu, es dissolen les restes d'additiu que hagin pogut quedar (II·lustració 10) i s'incorpora la solució a *M*.



II·lustració 11:Dissolució MgO

3.-Es dissol el MgO en aigua o en la solució d'aigua i additiu, fins que tots els grumolls originats pel MgO estiguin dissolts (II·lustració 11).



II·lustració 12:Dissolució fosfat

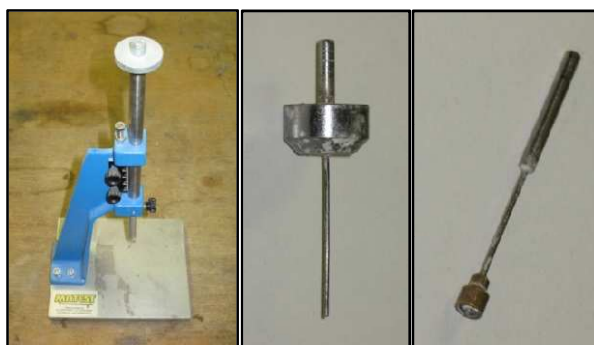
4.-S'afegeix K a la barreja i un cop es tenen tots els materials incorporats són amassats manualment mitjançant una espàtula de goma durant 2 minuts (II·lustració 12).

4.5.2.-CARACTERITZACIÓ CIMENT FRESC

El desenvolupament del ciment fresc ha consistit en l'optimització del temps de presa, entre 15 i 45 minuts, ja que és un temps raonable per amassar i realitzar la posada en obra de l'estructura del paviment. Per obtenir aquests temps de presa s'ha mantingut la proporció estequiomètrica entre K i òxid de magnesi (calcinat o pur), i s'ha variat la proporció d'additius (àcid bòric o fluidificant) i la quantitat d'aigua segons Taula 10, pel cas de M , i Taula 11, pel cas de LG . El temps de presa s'ha mesurat segons Norma UNE-EN:196-3 (15). La realització d'aquests assaigs comporta una gran quantitat de tests de presa, per això no s'han realitzat amb el motlle normatiu sinó que es van fer motllos a partir de tub de PVC ajustats a la profunditat normativa de 4 cm. per poder realitzar correctament el test de temps de presa.

El procediment realitzat ha consistit en pastar els components i traspasar directament la pasta al motlle, col·locat prèviament sobre una placa plana de vidre lleugerament greixada, i s'omple fins dalt de tot sense compactació ni vibració excessiva. Es treu l'excés de pasta amb un moviment de serrat suau amb una espàtula recta, de forma que la pasta ompli completament el motlle i tingui la superfície superior llisa.

La determinació del temps d'inici i final de presa s'ha realitzat mitjançant un aparell de Vicat amb els elements necessaris (Il·lustració 13).



Il·lustració 13: Elements test presa

4.5.2.1.-Dosificacions

La caracterització dels ciments s'ha dividit en dos grups, els formats amb *M* segons Taula 10 i els formats amb *LG* segons Taula 11.

4.5.2.1.1.-*MgO pur(M)*

Referència	M (%)	K (%)	A/S (%)	Bòric (%)	Fluidificant (%)
23M-80	23	77	80	0	0
23M-80-B0.15	23	77	80	0.15	0
23M-80-B0.25	23	77	80	0.25	0
23M-80-B0.5	23	77	80	0.5	0
23M-80-F1.5	23	77	80	0	1.5
23M-80-F2.5	23	77	80	0	2.5
23M-70	23	77	70	0	0
23M-70-B0.15	23	77	70	0.15	0
23M-70-B0.25	23	77	70	0.25	0
23M-70-B0.5	23	77	70	0.5	0
23M-70-F1.5	23	77	70	0	1.5
23M-70-F2.5	23	77	70	0	2.5
23M-60	23	77	60	0	0
23M-60-B0.15	23	77	60	0.15	0
23M-60-B0.25	23	77	60	0.25	0
23M-60-B0.5	23	77	60	0.5	0
23M-60-F1.5	23	77	60	0	1.5
23M-60-F2.5	23	77	60	0	2.5
23M-50	23	77	50	0	0
23M-50-B0.15	23	77	50	0.15	0
23M-50-B0.25	23	77	50	0.25	0
23M-50-B0.5	23	77	50	0.5	0
23M-50-F1.5	23	77	50	0	1.5
23M-50-F2.5	23	77	50	0	2.5
23M-40	23	77	40	0	0
23M-40-B0.15	23	77	40	0.15	0
23M-40-B0.25	23	77	40	0.25	0
23M-40-B0.5	23	77	40	0.5	0
23M-40-F1.5	23	77	40	0	1.5
23M-40-F2.5	23	77	40	0	2.5

Taula 10: Dosificacions caracterització ciment fresc (*M*)

4.5.2.1.2.-LG

Referència	LG (%)	K (%)	A/S (%)	Bòric (%)	Fluïdificant
55LG-28	55	45	28	0	0
55LG-28-B0.25	55	45	28	0.25	0
55LG-28-B0.5	55	45	28	0.5	0
55LG-28-B0.75	55	45	28	0.75	0
55LG-28-B1	55	45	28	1	0
55LG-28-F0.5	55	45	28	0	0.5
55LG-28-F1.5	55	45	28	0	1.5
55LG-28-F3	55	45	28	0	3
<hr/>					
55LG-26	55	45	26	0	0
55LG-26-B0.25	55	45	26	0.25	0
55LG-26-B0.5	55	45	26	0.5	0
55LG-26-B0.75	55	45	26	0.75	0
55LG-26-B1	55	45	26	1	0
55LG-26-F0.5	55	45	26	0	0.5
55LG-26-F1.5	55	45	26	0	1.5
55LG-26-F3	55	45	26	0	3
<hr/>					
55LG-24	55	45	24	0	0
55LG-24-B0.25	55	45	24	0.25	0
55LG-24-B0.5	55	45	24	0.5	0
55LG-24-B0.75	55	45	24	0.75	0
55LG-24-B1	55	45	24	1	0
55LG-24-F0.5	55	45	24	0	0.5
55LG-24-F1.5	55	45	24	0	1.5
55LG-24-F3	55	45	24	0	3

Taula 11: Dosificacions caracterització ciment fresc (LG)

4.5.3.-CARACTERITZACIÓ DEL CIMENT ENDURIT

Amb la finalitat d'estudiar i comparar les propietats mecàniques de les dues tipologies de ciments, segons l'òxid de magnesi utilitzat, s'han realitzat proves de flexo-tracció i compressió segons norma UNE-EN: 196-1 (16). Per cadascuna de les formulacions estudiades, segons Taula 12, s'han preparat dues sèries de 3 provetes de dimensions 40·40·160 mm. segons la norma UNE-EN 196-1 (16), per assajar a 1 i 7 dies.

Referència	M (%)	LG (%)	K (%)	A/S (%)
23M-80	23	0	77	80
23M-70	23	0	77	70
23M-60	23	0	77	60
23M-50	23	0	77	50
55LG-28	0	45	55	28
55LG-26	0	45	55	26
55LG-24	0	45	55	24

Taula 12: Dosificacions per a la caracterització mecànica del ciment endurit

Per estudiar més profundament les dosificacions realitzades en la caracterització del ciment fresc realitzat amb *M*, segons Taula 13, s'han realitzat assajos per caracteritzar les seves estructures cristal·lines formades en el procés d'enduriment, mitjançant Difracció de Raigs X (DRX). També s'ha estudiat la morfologia d'aquestes dosificacions mitjançant Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM), obtenint amb Microscòpia de Dispersió d'Energia (EDS) la composició fonamental de les diferents zones observades en las provetes recobertes de carbó.

Referència	M (%)	K (%)	LG (%)	A/S (%)	Bòric (&)	Fluïdificant (%)	DRX	SEM
23M-70	23	77	0	70	0	0	SI	NO
23M-70-B0.25	23	77	0	70	0.25	0	SI	NO
23M-70-F2.5	23	77	0	70	0.5	0	SI	NO
55LG-24	0	65	55	24	0	0	SI	SI

Taula 13: Dosificacions estudiades químicament

4.6.-CARACTERITZACIÓ MORTER

Les formulacions de partida utilitzades per desenvolupar aquest apartat són les que han obtingut un temps de presa entre 35 i 45 minuts, en l'apartat anterior de caracterització de la pasta pura en estat fresc. Tot i que finalment s'ha observat la necessitat d'utilitzar formulacions amb un temps de presa superior a 60 minuts.

Totes les dosificacions dels morters s'han realitzat amb proporció 1:3 (ciment:àrid), afegint l'aigua corresponent a cada dosificació. Per tant, la relació de proporcions fonamental, en pes, és la que es mostra a la Taula 14.

Conglomerant	Àrid	Aigua
MgO + KH ₂ PO ₄	Silícic o Calcari	Segons dosificació
1	3	Aigua/conglomerant

Taula 14: Dosificació bàsica dels morters

Els àrids escollits per realitzar els morters són tant d'origen calcari com silícic. Amb la utilització d'aquestes dos tipus d'àrids s'ha volgut observar quina tipologia d'àrid i corba granulomètrica afavoreix més el comportament mecànic de la barreja de *K* i *M*. Concretament, els àrids utilitzats són Granomar 350-3, d'origen calcari, i Quarzfin SE-06, 70-80, ZF-V07S i ZF-VGR12S, d'origen silícic.

4.6.1.-PASTAT

Degut a la problemàtica amb els metalls nombrada anteriorment, es desenvolupa un procés d'amasat estàndard per a la realització dels morters, que ha consistit en:



Il·lustració 14: Pastat morter

- 1.- Es forma la pasta pura com s'indica a l'apartat de caracterització del ciment.
- 2.- Un cop es té preparada la pasta pura es procedeix a la incorporació de l'àrid, amassant-ho tot durant 1 minut mitjançant un trepant elèctric i un mesclador de pintura (Il·lustració 14).

4.6.2.-CARACTERITZACIÓ MORTER (FRESC)

La caracterització del morter fresc s'ha basat en comprovar que el temps de presa segueix dins dels límits establerts, entre 15-45 minuts, amb la finalitat d'obtenir un període de treballabilitat suficient per realitzar la posada en obra de l'estructura primària que forma el paviment. La determinació del temps de presa s'ha realitzat segons Norma UNE-EN 196-3 (15).

4.6.3.-CARACTERITZACIÓ MORTER (ENDURIT)

Amb la finalitat d'estudiar les propietats mecàniques, de compressió i de flexotracció, de les diferents formulacions desenvolupades, s'han preparat provetes de 40·40·160 mm. segons la Norma UNE-EN 196-1 (16). Per cada formulació s'han realitzat inicialment tres sèries, per l'estudi a 3 edats diferents: 1 dia, 1 setmana i 21 dies, tot i que després d'observar els primers resultats, s'ha optat per realitzar només dues sèries, ja que les resistències obtingudes als 21 dies eren les mateixes que a 7 dies i molt semblants a les de 1 dia.

El curat de totes les provetes prismàtiques s'ha realitzat dins d'una cambra humida amb una humitat relativa del $95 \pm 5\%$ i una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, els dos primers dies emmotllades i la resta fora del motllo, fins dues hores abans de l'assaig de flexotracció que s'han deixat en les condicions ambientals de laboratori.

4.6.4.-DOSIFICACIONS

Els morters realitzats s'han dividit en 6 grups per tal de caracteritzar-los; segons Taula 15, diferenciats per la tipologia d'àrid utilitzat (calcari o silícic), per la corba granulomètrica utilitzada i per l'addició de més aigua per mullar l'àrid, per no absorbir l'aigua destinada a la reacció entre el MgO i K.

Pastes amb àrid silícic				Pastes amb àrid calcari	
1	2	3	4	5	6
Fuller (3000) àrid mullat	Fuller (3000) àrid sec	Àrid silícic seguint corba granulomètrica igual a Granomar 350-3" mullat	Àrid silícic seguint corba granulomètrica igual a Granomar 350-3" sec	Granomar 350-3 àrid mullat	Granomar 350-3 àrid sec

Taula 15:Àrids utilitzats

En les Taula 16 a Taula 21 es mostren les diferents dosificacions dels morters estudiades. Com es pot observar hi ha un total de 46 dosificacions de morters diferents.

Dosificació 1

Referència	M (%)	K (%)	A/S (%)	Aigua àrid (%)	B (%)	F (%)	Àrid
23M-70-B0.25-SM	23	77	70	4.5	0.25	0	SI
23M-70-B0.5-SM	23	77	70	4.5	0.5	0	SI
23M-70-B1-SM	23	77	70	4.5	1	0	SI
23M-70-F2-SM	23	77	70	4.5	0	2	SI
23M-60-0.25-SM	23	77	60	4.5	0.25	0	SI
23M-60-B0.75-SM	23	77	60	4.5	0.75	0	SI
23M-60-B1-SM	23	77	60	4.5	1	0	SI
23M-60-F2.5-SM	23	77	60	4.5	0	2.5	SI
23M-50-B0.75-SM	23	77	50	4.5	0.75	0	SI
23M-50-B1-SM	23	77	50	4.5	1	0	SI
23M-50-F2.5-SM	23	77	50	4.5	0	2.5	SI

Taula 16:Caracterització morter Dosificació 1

Dosificació 2

Referència	M (%)	K (%)	A/S (%)	Aigua àrid (%)	B (%)	F (%)	Àrid
23M-70-S	23	77	70	0	0	0	SI
23M-70-B0.15-S	23	77	70	0	0.15	0	SI
23M-70-B1-S	23	77	70	0	1	0	SI
23M-70-B0.25-S	23	77	70	0	0.25	0	SI
23M-70-F2-S	23	77	70	0	0	2	SI

Taula 17:Caracterització morter Dosificació 2

Dosificació 3

Referència	M (%)	K (%)	A/S (%)	Aigua àrid (%)	B (%)	F (%)	Àrid
23M-70-B0.25-SGM	23	77	70	6	0.25	0	SI-G
23M-70-B1-SM	23	77	70	6	1	0	SI-G
23M-70-F2-SM	23	77	70	6	0	2	SI-G
23M-60-B1-SM	23	77	60	6	1	0	SI-G
23M-60-F2.5-SM	23	77	60	6	0	2.5	SI-G
23M-50-B1-SM	23	77	50	6	1	0	SI-G
23M-50-F2.5-SM	23	77	50	6	0	2.5	SI-G

Taula 18:Caracterització morter Dosificació 3

Dosificació 4

Referència	M (%)	K (%)	A/S (%)	Aigua àrid (%)	B (%)	F (%)	Àrid
23M-70-SG	23	77	70	0	0	0	SI-G
23M-70-B0.15-SG	23	77	70	0	0.15	0	SI-G
23M-70-B0.25-SG	23	77	70	0	0.25	0	SI-G
23M-70-B1-SG	23	77	70	0	1	0	SI-G
23M-70-F2-SG	23	77	70	0	0	2	SI-G

Taula 19:Caracterització morter Dosificació 4

Dosificació 5

Referència	M (%)	K (%)	A/S (%)	Aigua àrid (%)	B (%)	F (%)	Àrid
23M-70-GM	23	77	70	4	0	0	Granomar
23M-70-B0.25-GM	23	77	70	4	0.25	0	Granomar
23M-70-B0.5-GM	23	77	70	4	0.5	0	Granomar
23M-70-B1-GM	23	77	70	4	1	0	Granomar
23M-70-F2-GM	23	77	70	4	0	2	Granomar
23M-60-B1-GM	23	77	60	4	1	0	Granomar
23M-60-F2.5-GM	23	77	60	4	0	2.5	Granomar
23M-50-B1-GM	23	77	50	4	1	0	Granomar
23M-50-F2.5-GM	23	77	50	4	0	2.5	Granomar

Taula 20:Caracterització morter Dosificació 5

Dosificació 6

Referència	M (%)	K (%)	A/S (%)	Aigua àrid (%)	B (%)	F (%)	Àrid
23M-70-G	23	77	70	0	0	0	Granomar
23M-70-B0.15-G	23	77	70	0	0.15	0	Granomar
23M-70-B0.25-G	23	77	70	0	0.25	0	Granomar
23M-70-B1-G	23	77	70	0	1	0	Granomar
23M-70-F2-G	23	77	70	0	0	2	Granomar
23M-60-G	23	77	60	0	0	0	Granomar
23M-60-F2.5-G	23	77	60	0	0	2.5	Granomar
23M-50-B0.25-G	23	77	50	0	0.25	0	Granomar
23M-50-F2.5-G	23	77	50	0	0	2.5	Granomar

Taula 21: Caracterització morter Dosificació 6

4.6.5.-MgO CALCINAT

Degut als resultats de temps de presa de les dosificacions anteriors, s'ha decidit realitzar una prova baixant la reactivitat de *M* mitjançant la seva calcinació (1), que ha consistit en calcinar en una mufla, marca Naber model D-2804, durant 1 hora a 1100°C. Això ens permetrà un augment de la mida de partícula de *M*, que fa disminuir la reactivitat i per tant fa augmentar el temps de presa (1).

En aquest apartat només s'ha estudiat una sola dosificació degut a l'elevat cost del producte final i al molt baix volum de producció que es pot calcinar en el laboratori, pels recursos disponibles.

Malgrat això i tenint en compte els resultats de les dosificacions s'ha optat per formular un morter de dosificació 1:3 (ciment:àrid), amb una mescla d'àrid silícic amb una corba granulomètrica ajustada a Fuller 3000. La formulació del ciment ha consistit en utilitzar una relació A/S del 60%, a la que cal afegir el 4,5 % del pes de l'àrid en aigua i amb la incorporació de bòric en un 0.75% segons Taula 22.

La caracterització d'aquest morter ha consistit en mesurar el temps de presa, segons Norma UNE-EN 196-3 (15), i assajar mecànicament a compressió i flexotracció a 1 i 7 dies, segons Norma UNE-EN 196-1 (16). A més a més ha estat analitzat més profundament la seva morfologia mitjançant SEM.

Referència	M (%)	K (%)	A/S (%)	B (%)	F (%)	Àrid	Aigua àrid(%)
23MC-60-SM	23	77	60	0.75	-	SI	4.5

Taula 22:Caracterització morter Dosificació MgO calcinat

4.7.-CARACTERITZACIÓ PAVIMENT

En aquest apartat s'explica la metodologia seguida per desenvolupar el paviment continu mitjançant dues etapes. En la primera etapa es desenvolupa la formació de l'estructura primària i en la segona s'explica el tractament final d'aquest paviment.

S'han realitzat dos paviments, un amb *M* i l'altre amb *LG*. Per la realització de les provetes a base de *M* el ciment utilitzat és el 23M amb variacions d'aigua i àcid bòric i totes les provetes formades amb *LG* són 55LG. L'àrid utilitzat per formar aquestes estructures és Garbanzillo de mida 8-12 o Crema Marfil 4-8.

4.7.1.-ESTRUCTURA PRIMÀRIA

La realització de l'estructura primària del paviment ha consistit en substituir l'aglutinant clàssic de resina epòxid per una ceràmica química, amb un temps final de presa entre 15 i 45 minuts i certa resistència a la compressió un cop endurida. Per caracteritzar aquest apartat s'han realitzat provetes de 15·25 cm amb 2 cm de gruix, mitjançant motllos de silicona.

4.7.1.1.-Amassat

El procés d'amassat ha consistit en realitzar, en un primer pas la barreja del ciment manualment, com a l'apartat de caracterització del ciment; posteriorment s'ha introduït l'àrid i pastat mecànicament com a l'apartat de caracterització de morters, i finalment s'ha barrejat amb 2 Kg de Garbanzillo o Crema Marfil manualment mitjançant una espàtula.

4.7.1.2.-Caracterització estat fresc

Per caracteritzar aquesta estructura en estat fresc s'ha mesurat el temps inicial de presa, considerant el temps inicial de presa com el moment en que la pasta dipositada entre la grava ha endurit i en arrencar una mostra de grava no es torna a enganxar.

4.7.1.3.-Caracterització estat endurit

El mètode d'acceptació o rebuig en estat endurit s'ha basat en les sol·licitacions reals rebudes per aquesta estructura temporal, suportant només els esforços originats per una persona en realitzar el reomplert del paviment amb una pasta de ciment. Per tant, un cop endurida l'estructura, s'ha comprovat si la proveta suportava el pes d'una persona. A més a més dins d'aquest apartat també s'ha buscat la quantitat d'aglutinant justa per realitzar l'estructura, obtenint una estructura homogènia sense dipòsits de ceràmica en el fons del motlle, deixant una estructura que permeti ser percolada posteriorment.

4.7.1.4.-Dosificacions

Les dosificacions estudiades inicialment han estat dos morters pel cas de les formulacions amb *M*, el 23M-60-B0.75-SM i el 23M-60-B1-SM, i pel cas de *LG* s'ha utilitzat el ciment 55LG-24-B0.25, tot i que finalment s'ha hagut d'utilitzar formulacions de l'apartat de ciments amb petites incorporacions d'àrid 70-80. A la Taula 23 es mostra la nomenclatura rebuda per cada estructura, el conglomerant utilitzat, l'àrid incorporat al ciment, la quantitat d'àrid afegida del pes del ciment, l'aigua afegida a la mescla per mullar l'àrid, la quantitat de pasta utilitzada per formar l'estructura i a la Taula 24 es mostren les dosificacions dels ciments utilitzats.

Nomenclatura	Ciment	Àrid	ÀRID (%)	AIGUA ÀRID (%)	PASTA (%)	GRAVA
TM-A-1	23M-60-B0.75-SM	SM	75	4.5	20	garvanzillo
TM-A-2	23M-60-B0.75-SM	SM	75	4.5	17	garvanzillo
TM-A-3	23M-60-B0.75-SM	SM	75	4.5	16	garvanzillo
TM-A-4	23M-60-B0.75-SM	SM	75	4.5	14	garvanzillo
TM-B-1	23M-50-B1-SM	SM	75	4.5	22	garvanzillo
TM-B-2	23M-60-B1-SM	SM	75	4.5	19	garvanzillo
TM-B-3	23M-60-B1-SM	SM	75	4.5	15	garvanzillo
TM-B-4	23M-60-B1-SM	SM	75	4.5	13	garvanzillo
TM-C-1	23M-60	70/80	33	10	12.1	garvanzillo
TM-C-2	23M-60	70/80	33	10	14.5	garvanzillo
TM-D-1	23M-60-B0.75	70/80	22.5	10	13.4	garvanzillo
TM-D-2	23M-60-B0.75	70/80	25	10	13.6	garvanzillo
TM-D-3	23M-60-B0.75	70/80	20	10	12	garvanzillo
TM-D-4	23M-60-B0.75	70/80	20	10	10.5	garvanzillo
TM-E	23M-50	70/80	21	10	14.9	garvanzillo
TM-F-1	23M-50-B1	70/80	21	10	16.1	Crema marfil
TM-F-2	23M-50-B1	70/80	13	10	16.5	Crema marfil
TM-F-3	23M-50-B1	70/80	16	10	18.5	Crema marfil
TM-F-4	23M-50-B1	70/80	19	10	16.8	Crema marfil
TM-G	23M-50-B2	70/80	21	10	15	Crema marfil
TLG-1	55LG-24-B0.25	70/80	23	10	16	garvanzillo
TLG-2	55LG-24-B0.25	70/80	23	10	14	garvanzillo
TLG-3	55LG-24-B0.25	70/80	23	10	11	garvanzillo

Taula 23: Caracterització paviment. Dosificacions estructures primàries.

Nomenclatura	Morter-Ciment	M (%)	LG (%)	K (%)	A/C (%)	B (%)	ÀRID
TM-A	23M-60-B0.75-SM	23	0	77	60	0.75	SM
TM-B	23M-60-B1-SM	23	0	77	60	1	SM
TM-C	23M-60	23	0	77	60	0	0
TM-D	23M-60-B0.75	23	0	77	60	0.75	0
TM-E	23M-50	23	0	77	50	0	0
TM-F	23M-50-B1	23	0	77	50	1	0
TM-G	23M-50-B2	23	0	77	50	2	0
TLG	55LG-24-B0.25	0	55	77	50	0.25	0

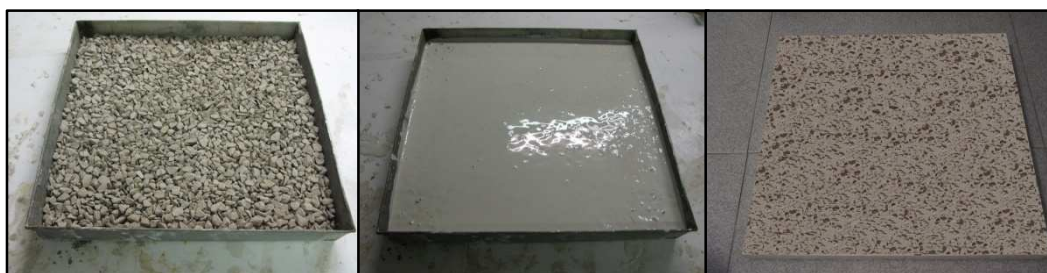
Taula 24: Caracterització paviments. Dosificacions ciments i morters utilitzats

4.7.2.-Finalització del paviment

L'obtenció final del paviment ha consistit en reomplir una estructura primària amb una colada de ciment i el seu posterior polit. Aquesta fase s'ha realitzat mitjançant la col·laboració de l'empresa Pavindus S.A. la qual ha facilitat el material de reomplert final (Grout).

En aquests apartat no s'ha caracteritzat el material final, ja que el material de reomplert és comercial i compleix amb requisits sol·licitats per un paviment. Per tant només s'explicarà els processos seguits per l'obtenció final del paviment.

4.7.3.-Procediment



Il·lustració 15: Reomplert estructura primària.

- 1.-Es mesclen els components per formar la massa aglomerant.
- 2.-La massa aglomerant es barreja amb la proporció adequada amb un àrid de mida gruixuda (Garbanzillo) i es forma l'estructura primària, es deixa endurir una hora i posteriorment s'extén fins que colmati el material de reomplert.
- 3.-Un cop s'ha endurit el material de reomplert es poleix el material per la capa superior, quedant així el paviment finalitzat.

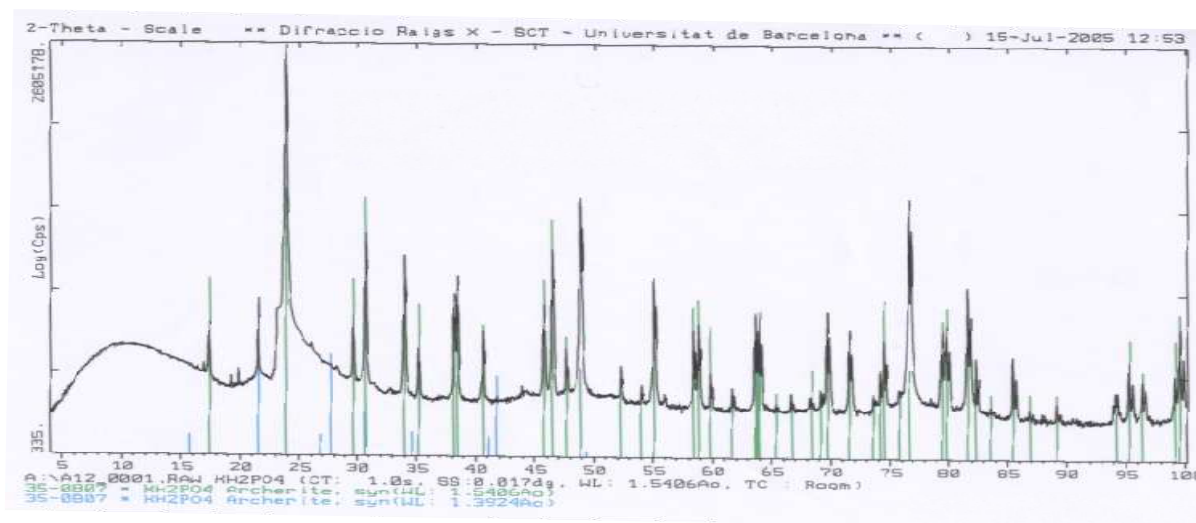
5.-RESULTATS I DISCUSIÓ

5.1.-CARACTERITZACIÓ MATERIALS

5.1.1.-DIHIDROGENFOSFAT DE POTASSI (K)

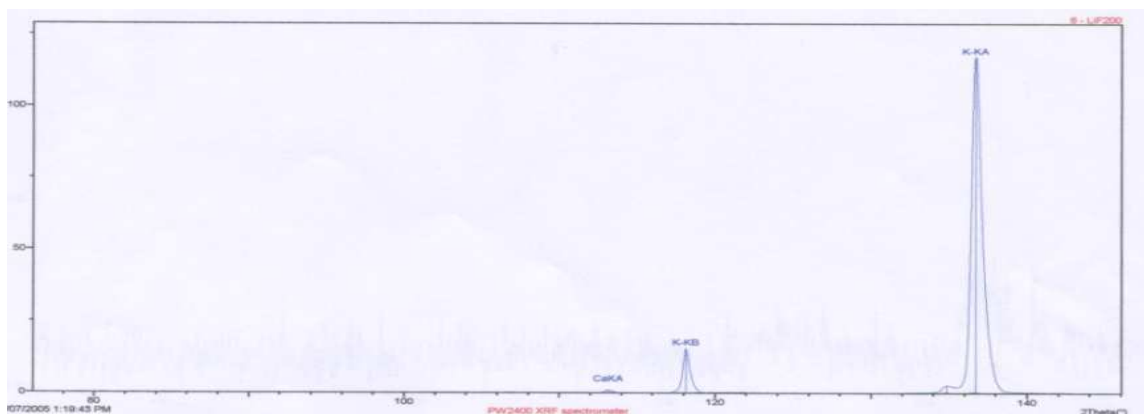
5.1.1.1.-Anàlisi química

El resultat obtingut en la caracterització estructural per la tècnica de difracció de raigs X, realitzat mitjançant un difractòmetre de pols de geometria Bragg-Brentano Siemens D-500 als serveis Científico-Tècnics de la U.B., es mostra a la Il·lustració 16, on s'observa la presència d'arquerita (KH_2PO_4) com a única fase cristal·lina present en el sòlid.

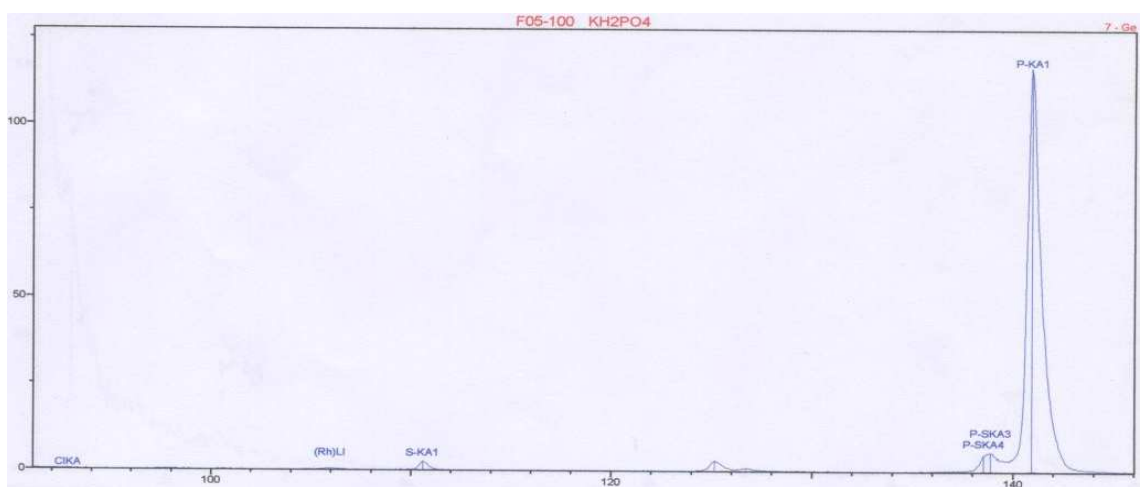


Il·lustració 16: Difractograma del dihidrogenfosfat de potassi.

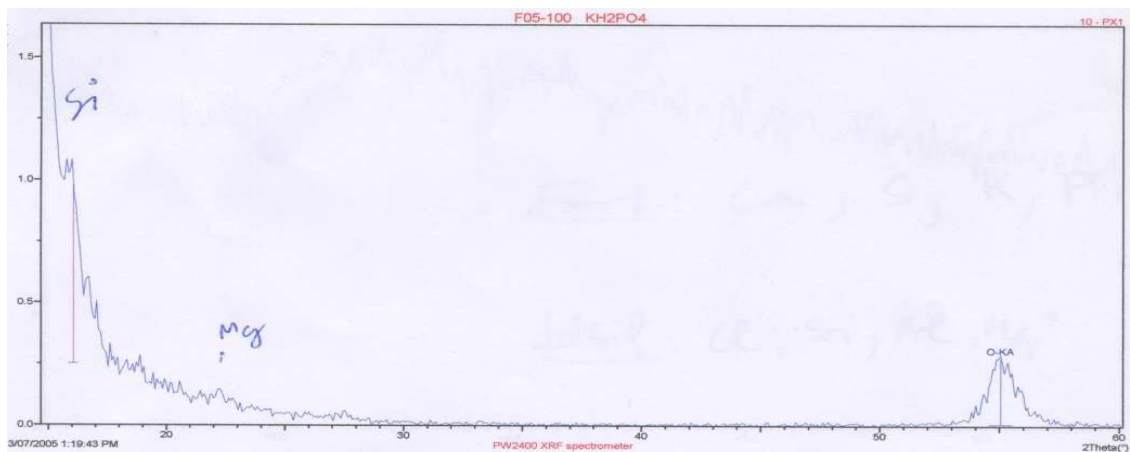
La fluorescència de raigs X qualitativa, realitzada als serveis Científico-Tècnics de la U.B. amb un espectròmetre seqüencial de raigs X per dispersió de longituds d'ona (WDXRF) Philips PW2400, denota que es tracta d'un compost d'alta puresa, amb un valor superior al 99%, tal com mostren als espectres de les Il·lustració 17, Il·lustració 18 i Il·lustració 19.



Il·lustració 17:Espectre de fluorescència de rajos X qualitatiu.



Il·lustració 18:Espectre qualitatiu del KH₂PO₄.

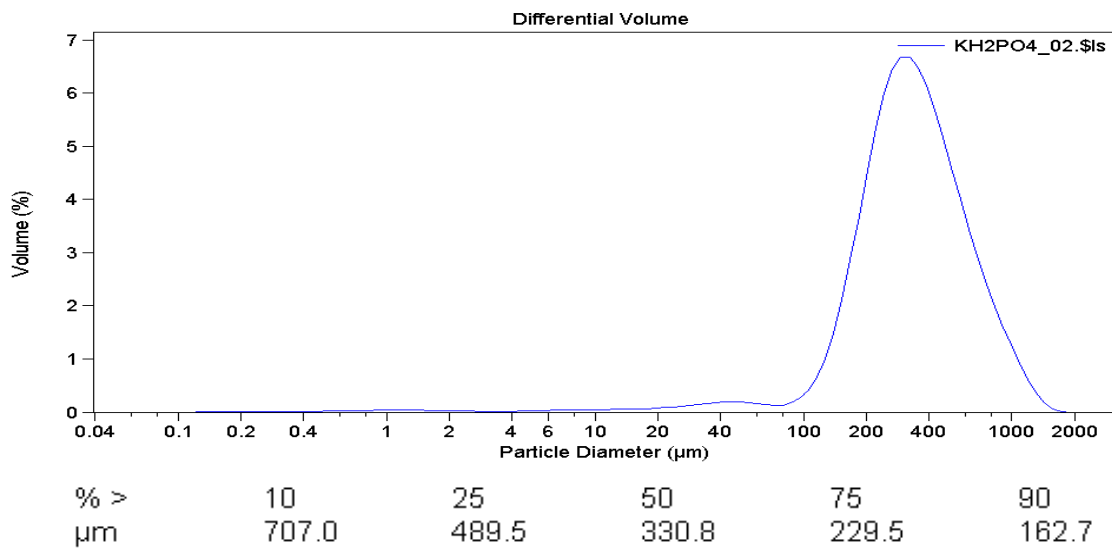


Il·lustració 19:Espectre obtingut per fluorescència de raigs X.

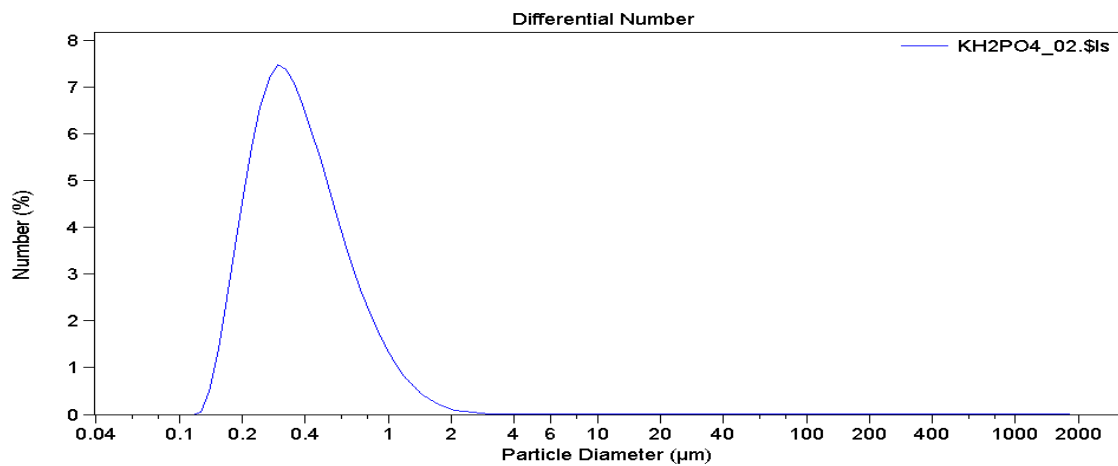
A la Il·lustració 17 es pot observar unes senyals més intenses que corresponen al potassi i un pic pràcticament inapreciable de calci. Per altra banda, la Il·lustració 18 fa referència a la presència de fosfat, senyal més intensa de l'espectre, i alguna traça de sofre. A la Il·lustració 19 es mostren les traces existents en el compost, essent aquestes el silici i el magnesi.

5.1.1.2.-Anàlisi física

Els resultats dels estudis relacionats amb la mida de partícula es mostren a la Il·lustració 20 i Il·lustració 21. A la Il·lustració 20 es mostra la distribució en volum en front de la mida de partícula, i a la Il·lustració 21 es mostra la distribució en nombre en front de la mida de partícula. A la Il·lustració 21 es mostra que el 90% de les partícules són inferiors a $0,230\mu\text{m}$. Comparant ambdues figures es pot afirmar que tot i que el *K* té molt poques partícules de mida superior a $1\mu\text{m}$ (menys d'un 10%), que aquestes són les que més volum ocupen havent-ne moltes menys. Això posa de manifest l'heterogeneïtat d'aquest reactiu, que malgrat obtenir un valor mitjà en quant a nombre de partícules de $0,355\mu\text{m}$, en volum trobem un valor mitjà de $330,8\mu\text{m}$. Així doncs podem concloure que disposem d'un reactiu amb molts fins i amb una mida màxima de partícula de gairebé $2000\mu\text{m}$.



Il·lustració 20: Distribució de la mida de partícula en volum.



% >	10	25	50	75	90
µm	0.767	0.522	0.355	0.258	0.203

Il·lustració 21: Corba de distribució en número.

Per a la determinació de la densitat s'ha utilitzat un picnòmetre d'heli, obtenint com a resultat un valor de 2.33 g/cm^3 .

5.1.2.-ÒXIDS DE MAGNESI

5.1.2.1.-Òxid de magnesi pur (M)

En tractar-se d'un producte comercial i en disposar de la seva fitxa tècnica, no s'han realitzat proves de caracterització en aquest òxid de magnesi distribuït per l'empresa ISMAF S.A., concretament el producte es comercialitza amb el nom d'*òxid de magnesi MC5*.

5.1.2.1.1.-Anàlisi química

Els resultats de la composició química de *M* es mostren a la Taula 25, on el terme LOI fa referència a la pèrdua per calcinació (*Loss Of Ignition*). El full de característiques del MC5 també fa referència a la quantitat en parts per milió (ppm) de metalls pesats que incorpora: <0.5ppm d'As, <0.1ppm de Cd, <0.01ppm de Hg i <0.5ppm de Pb.

Element	%
MgO	97,70
CaO	1,10
SiO ₂	0,90
Fe ₂ O ₃	0,10
Al ₂ O ₃	0,20
LOI	4,40

Taula 25: Anàlisi químic de *M*.

També es disposa del resultat de reactivitat mitjançant el test de l'àcid cítric, on s'especifica que el temps que triga en estabilitzar-se és de 10 segons.

5.1.2.1.2.-Anàlisi física:

La caracterització física també ha estat proporcionada per part de l'empresa ISMAF S.A., on el 98% de les partícules és més petit a 45 µm, amb una mida de partícula mitja de 5 µm, una densitat de 0.5 g/cm³ i amb una superfície específica de 70 m²/g.

5.1.2.2.-Òxid de magnesi de baix contingut (LG)

5.1.2.2.1.-Anàlisi química:

La fluorescència de raig X ens ha permès determinar semi-quantitativament la presència dels elements majoritaris continguts en la mostra estudiada. L'anàlisi s'ha realitzat als serveis Científico-Tècnics de la U.B. amb un espectròmetre seqüencial de raigs X per dispersió de longituds d'ona (WDXRF) Philips PW2400. En la Taula 26 s'indiquen els percentatges en pes dels elements identificats en el LG utilitzat en l'estudi, tots ells expressats en forma d'òxids.

Òxid	% en pes
MgO	68.090
CaO	8.460
SiO ₂	4.840
Fe ₂ O ₃	3.030
SO ₃	1.200
Al ₂ O ₃	0.830
K ₂ O	0.221
V ₂ O ₅	0.186
MnO	0.169
Cl	0.101
LOI	0.080

Taula 26:FRX del LG.

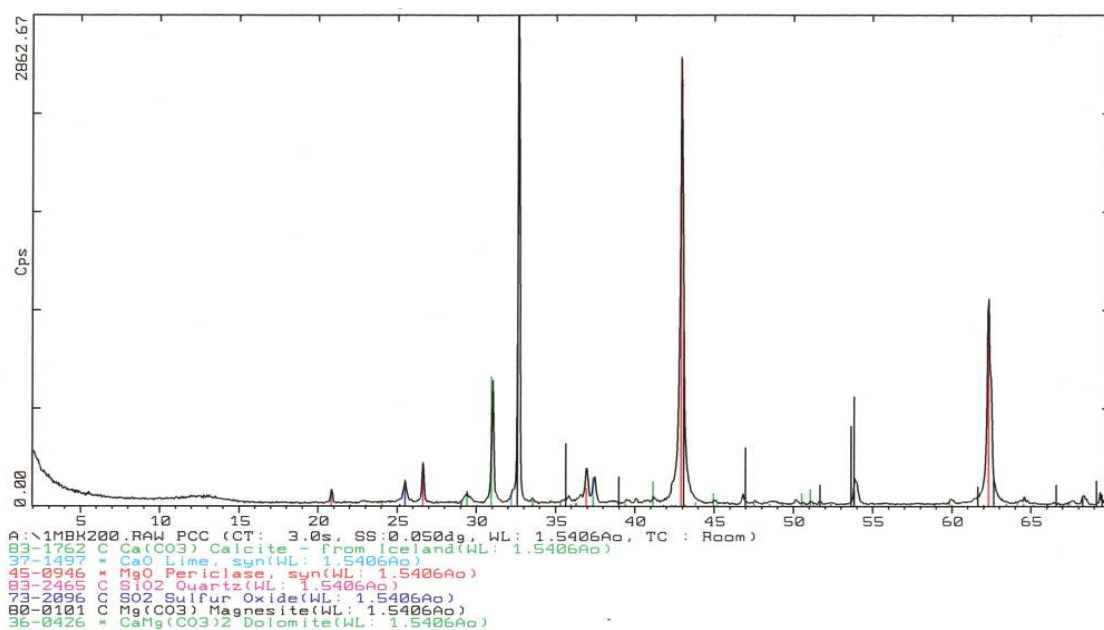
Els components majoritaris del LG són la magnèsia i la calç, però també es pot identificar la presència d'òxids de silici, sofre, ferro i alumini en la mostra. El percentatge restant, aproximadament un 12.8%, no inclòs en la taula anterior, correspon a la pèrdua per volatilització d'aigua i diòxid de carboni procedents de la descomposició dels carbonats.

La difracció de raigs X s'ha realitzat mitjançant un difractòmetre de pols de geometria Bragg-Brentano Siemens D-500 als serveis Científico-Tècnics de la U.B. El difractograma obtingut es mostra en la II·lustració 22.

El difractograma verifica la composició obtinguda mitjançant fluorescència de raigs X. En la II·lustració 22 es poden observar diferents fases cristal·lines

corresponents a la periclasa (MgO), magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcita (CaCO_3), calç (CaO), quars (SiO_2) i diòxid de sofre (SO_2).

Aquesta composició es deu a que *LG*, com ja s'ha comentat en l'apartat de materials de partida, és un subproducte resultat de la no total calcinació de la magnesita, així doncs, és d'esperar que a més a més d'òxid de magnesi pur, trobem materials que no han calcinat o en part i que són precursors del MgO , com són la magnesita, la dolomita, la calcita, etc. Altres compostos poden provenir de part del combustible, com l'òxid de sofre.



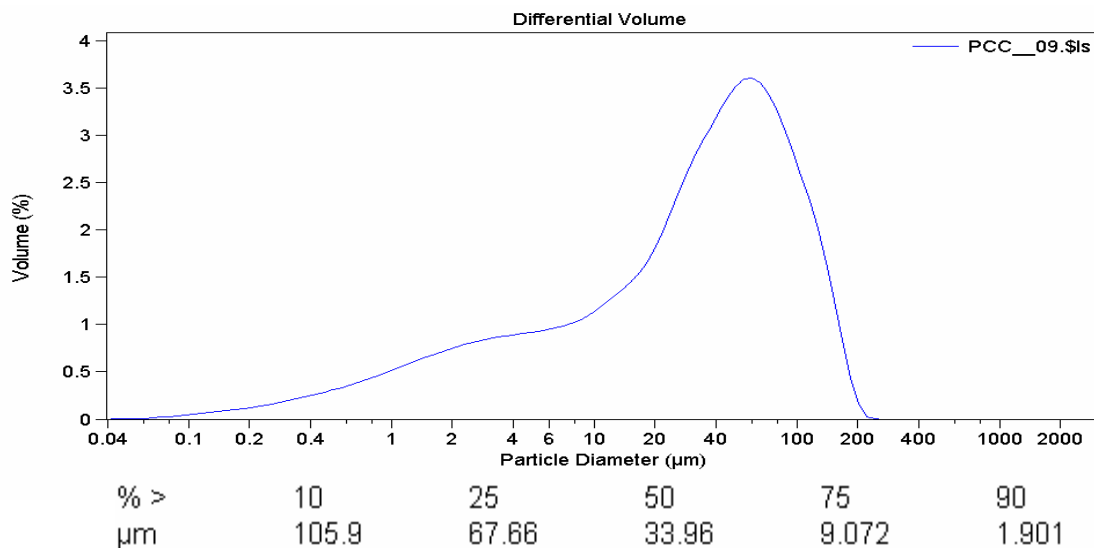
II·lustració 22:Difractograma del *LG*.

5.1.2.2.2.-Anàlisi física:

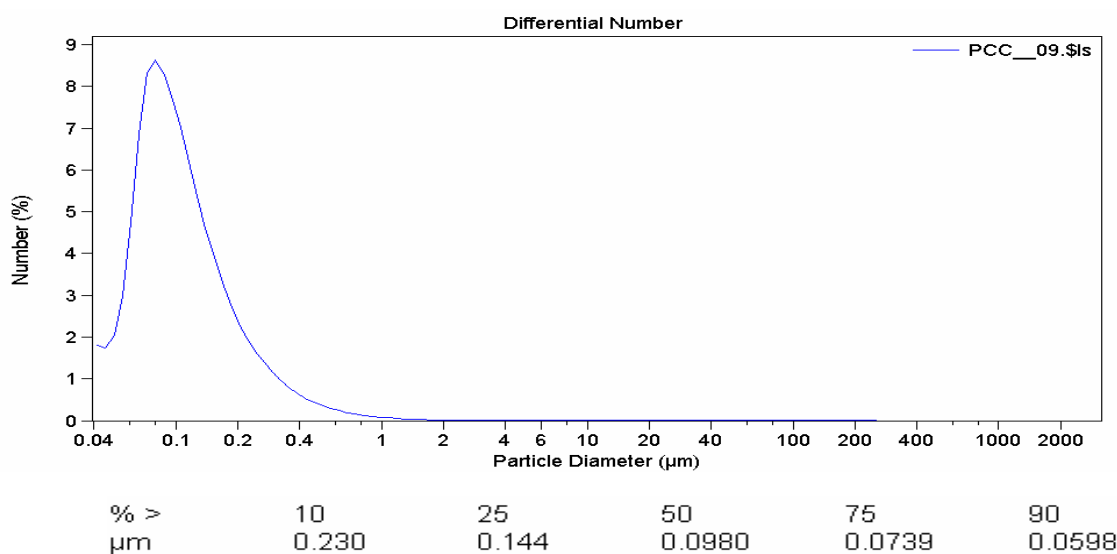
La distribució granulomètrica s'ha realitzat; com la resta de tècniques aquí esmentades, als serveis Científico-Tècnics de la U.B., mitjançant la utilització d'un analitzador de mides de partícula per dispersió de raigs làser, Beckman Coulter LS 13 320 Les corbes de distribució de mides obtingudes en volum i nombre es mostren en la

II·lustració 23 i la II·lustració 24. La distribució de mides en volum mostra una major dispersió que l'obtinguda en la distribució numèrica. Això es deu a l'heterogeneïtat de les mides de las partícules presents en el sòlid. La contribució de les partícules d'elevada mida és molt pronunciada en el cas de la distribució volumètrica, en canvi, en la distribució numèrica totes las partícules tenen el mateix

pes independentment de la seva mida. Cal destacar una mida mitja volumètrica de 33,96 μm .



Il·lustració 23: Distribució de la mida de partícula en volum del LG.



Il·lustració 24: Distribució de mida de partícula en nombre del LG.

La determinació de la densitat s'ha realitzat amb un picnòmetre d'heli, donant com a resultat 3.2 g/cm^3 .

Finalment, com mesura addicional de la reactivitat que presenta l'òxid de magnesi de baix contingut (LG), s'ha determinat la superfície específica mitjançant la isoterma de BET, donant un resultat de la mostra inferior a 10.4 m^2/g . En el cas del

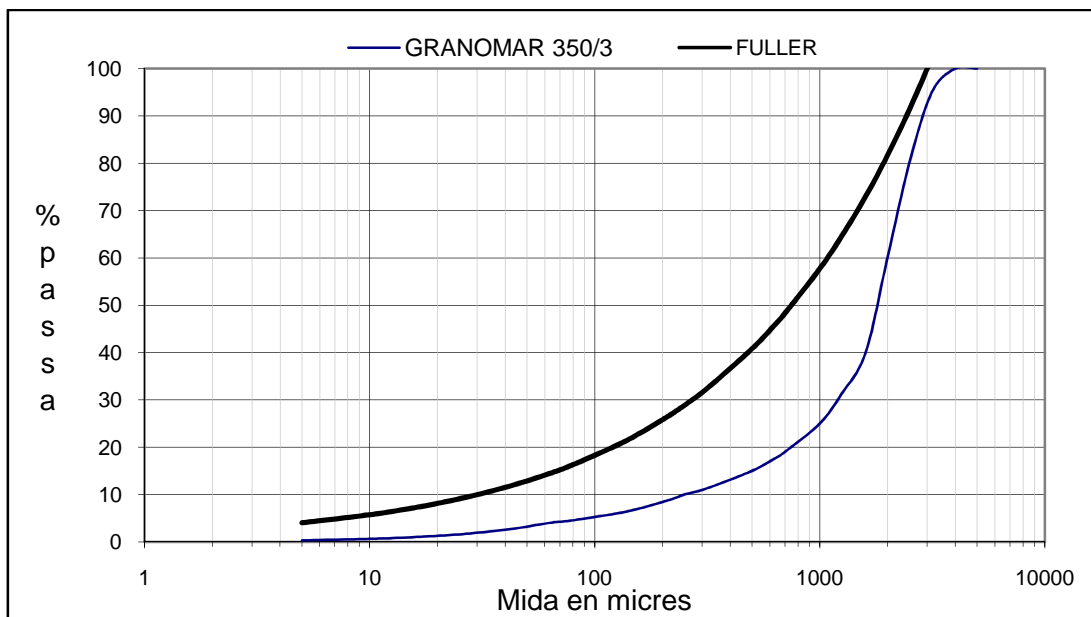
LG, i en general, de qualsevol producte obtingut per calcinació, la magnitud d'aquest paràmetre depèn principalment de factors com la temperatura i el temps de permanència dins del forn de calcinació. En aquest cas, es pot concloure que l'òxid de magnesi utilitzat en l'estudi presenta molt baixa reactivitat si es compara amb els valors que presenta un MgO d'elevada puresa com el *M*, el que pot condicionar la seva formulació posterior per a la formació del corresponent fosfat de magnesi i potassi.

5.1.3.-ÀRIDS

La caracterització dels àrids ha consistit en realitzar un tamisat per saber la seva granulometria, segons Norma UNE-EN 883-1 (17).

5.1.3.1.-Calcari

5.1.3.1.1.-Granomar 350/3



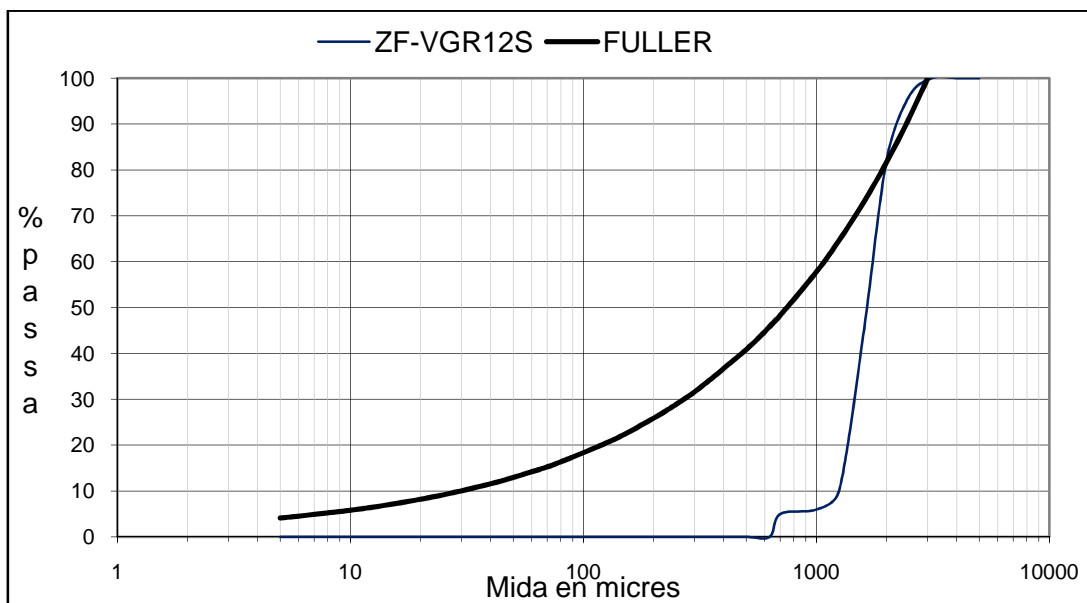
Il·lustració 25: Corba granulomètrica Granomar 350/3 front la corba de Fuller per a una MMG 3000.

Mida màxima del gra: 3150µm.

5.1.3.2.-Silícies:

Els àrids silícics procedeixen tots de l'empresa Sibelco Espanyola S.A. ja siguin de la delegació de València o de Barcelona. Les sorres silícies utilitzades són ZF-VGR12S, ZF-V07S, 70/80 i Quarzfin SE-6.

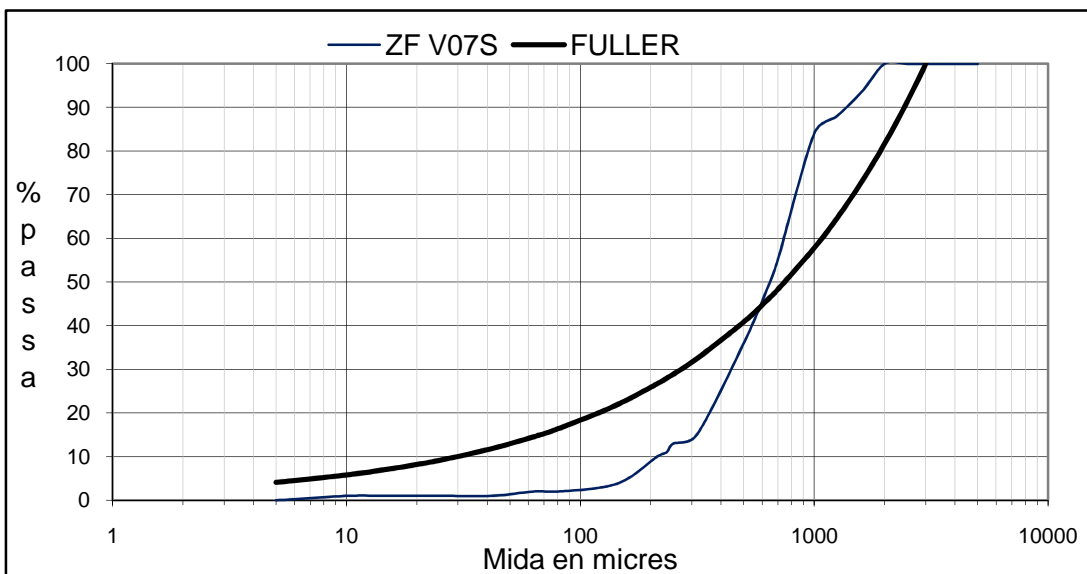
5.1.3.2.1.-ZF-VGR- 12-S



Il·lustració 26: Corba granulomètrica ZF-VGR 12.-S front la corba de Fuller per a una MMG 3000.

Mida màxima del gra: 2500µm.

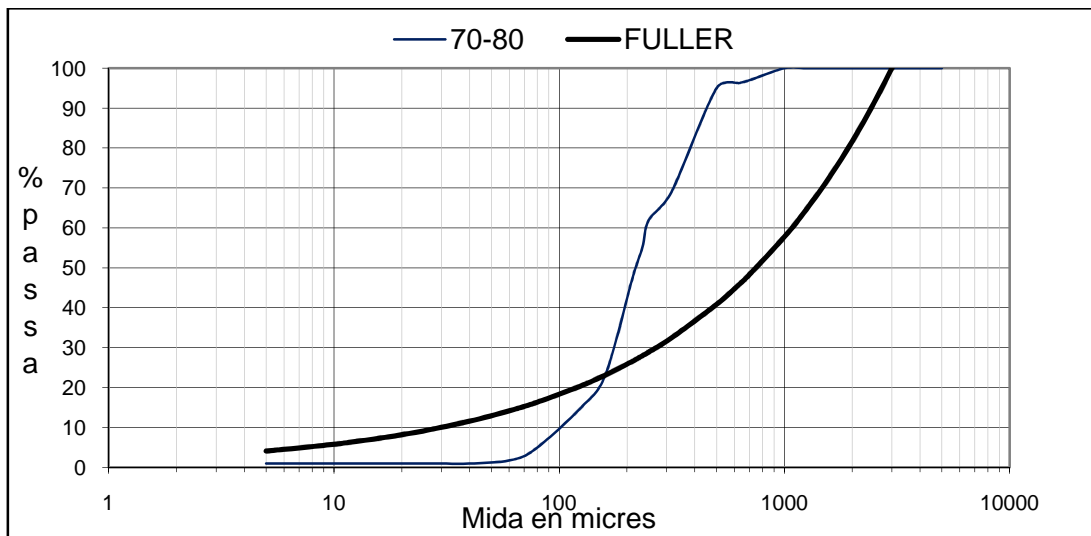
5.1.3.2.2.-ZF-V07-S



Il·lustració 27: Corba granulomètrica ZF-V07-s front la corba de Fuller per a una MMG 3000.

Mida màxima del gra: 1600µm.

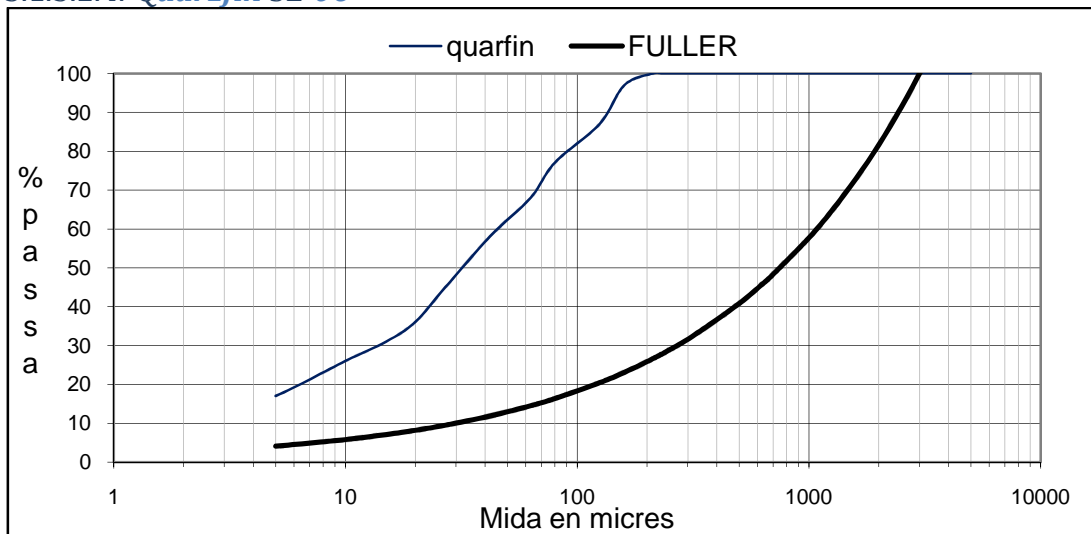
5.1.3.2.3.-70-80



Il·lustració 28: Corba granulomètrica 70-80 vs la corba de Fuller per a una MMG 3000.

Mida màxima del gra: 700 μ m.

5.1.3.2.4.-Quarzfín SE-06

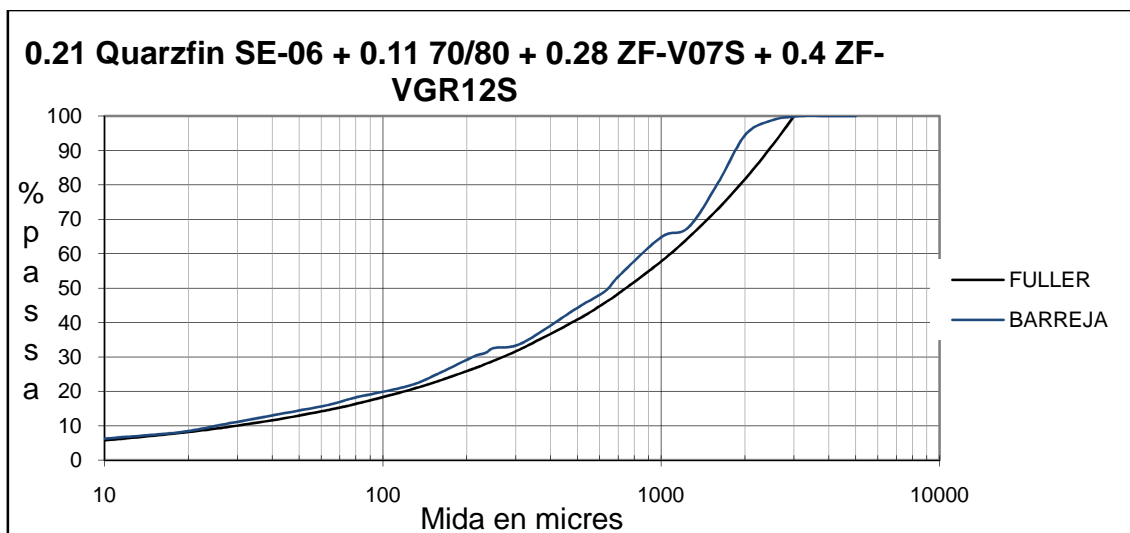


Il·lustració 29: Corba granulomètrica Quarzfín SE-06 vs la corba de Fuller per a una MMG 3000.

Mida màxima del gra: 160 μ m.

5.1.3.4.-Mescles

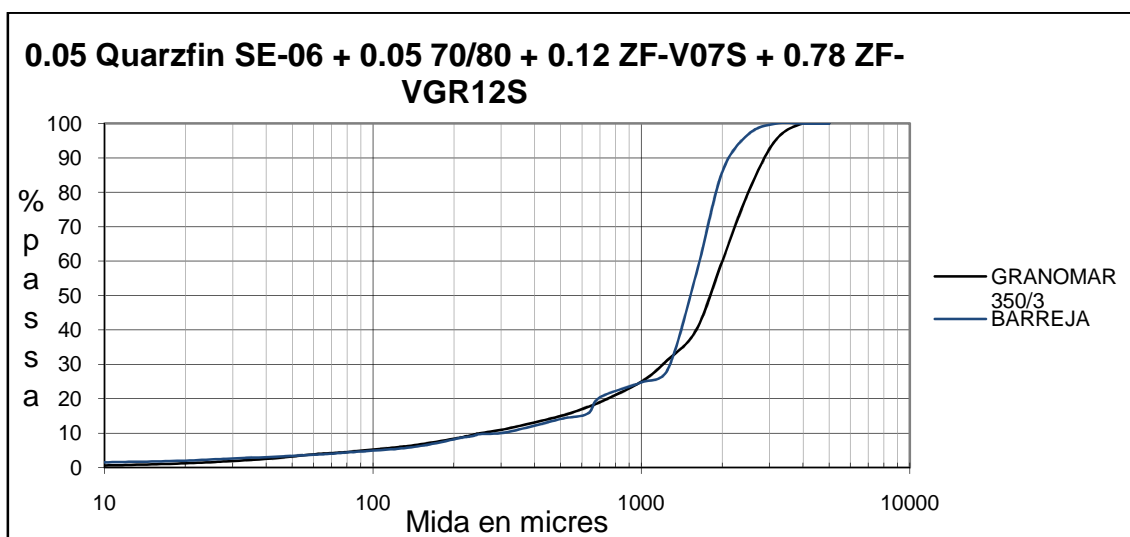
Fuller 3000 silícic



II-Il·lustració 30: Corba granulomètrica silícica ajustada a Fuller 3000

Mida màxima del gra:2500

Barreja silícica imitació corba granulomètrica Granomar



II-Il·lustració 31: Corba granulomètrica silícica imitació Granomar 350/3

Mida màxima del gra:2500

5.2.-PROVES PRELIMINARS

5.2.1.-ORDRE DE BARREJA

Segons amb l'exposat anteriorment i amb la finalitat d'optimitzar el procés d'incorporació dels materials en la mescla, es realitzen proves amb diferents ordres de mescla tot seguint la relació estequiomètrica de 1:1 (1) Taula 27.

En el cas que s'empra *LG* per a l'obtenció de CBPC, es barregen prèviament en sec *LG* i *K*, tot seguit són amassats amb l'aigua desitjada, i pels casos que s'escau s'incorporen els additius a l'aigua d'amasat (2).

Mentre que pel cas de *M*, ha estat necessari l'estudi de diferents ordres d'amasat del producte per trobar-ne el correcte, Taula 28. En primer lloc s'ha seguit el mateix procediment que quan s'empra *LG*. en segon lloc la dissolució de *K* amb aigua i posteriorment mesclar amb *M*, en no apreciar una certa millora es realitza primer la dissolució de *M* en l'aigua i després s'incorpora el *K*, obtenint en aquets darrer cas una millora notable en el procés.

Referència	LG (%)	M (%)	K (%)	A/S (%)
23M-50	0	23	77	50
55LG-26	55	0	45	26

Taula 27: Dosificacions de les pastes estudiades en les proves preliminars (ordre de barreja)

ORDRE

(K+H₂O)+M

K+(H₂O+M)

(K+M)+H₂O

(K+LG)+H₂O

Taula 28: Ordre de barreja estudiats.

5.2.2.-OPTIMITZACIÓ

La taula 29 mostra els resultats en minuts de l'estudi dels temps de presa inicial (TIP) i final (TFP), realitzats mitjançant un aparell de Vicat segons Norma UNE EN 196-3 (2), per les mescles en que s'empra *M*. Com es pot apreciar el temps inicial i final de presa és molt semblant i en la majoria de casos és el mateix, degut a la creació d'una capa superficial, on l'agulla per realitzar el temps inicial de presa, en menys de 2 minuts, passa d'introduir-se fins el fons del material a no penetrar la capa superficial, a més a més l'agulla del temps final de presa només marca el punt central i no la circumferència exterior, per tant això indica el temps final de presa. També s'observa que un excés d'un 4% de *M* o *K* provoca la disminució dels temps de presa. Per tant, ens queden dues dosificacions; l'estequiomètrica, d'acord amb el que diu bibliografia (1) i una amb un petit excés de *M*, que durant el pastat augmenta el seu volum al doble, mitjançant bombolles de 3 mm. de diàmetre, i un cop torna al seu volum original s'observen grumolls de 3 a 4 mm. de diàmetre i per aquests motius serà descartada. S'observa que a mesura que s'augmenta la quantitat d'aigua pel pastat els TIP/TFP augmenten, excepte pel cas de la formulació 23M-80, en que es disminueixen molt els temps de presa. Això es pot atribuir a que les partícules de *M* s'han dissolt totalment, provocant una reacció més ràpida amb el *K*.

Referència	TIP	TFP
17M-80	<4	<4
17M-70	<4	<4
17M-60	<4	<4
17M-50	<4	<4
20M-80	47	50
20M-70	45	47
20M-60	43	45
20M-50	41	44
23M-80	22	24
23M-70	38	39
23M-60	36	36
23M-50	25	25
25M-80	13	15
25M-70	8	10
25M-60	<4	<4
25M-50	<4	<4

32M-80	<4	<4
32M-70	<4	<4
32M-60	<4	<4
32M-50	<4	<4
40M-80	<4	<4
40M-70	<4	<4
40M-60	<4	<4
40M-50	<4	<4

Taula 29: Resultats proves prèvies. Optimització pasta.

5.2.3.-FUNCIONALITAT DELS ADDITIUS

El correcte funcionament dels additius queda demostrat amb els resultats que es mostren a la Taula 30, on es mostren els resultats en minuts dels temps de presa mesurats amb un aparell de Vicat segons Norma UNE-EN 196-3 (2), tal com s'ha explicat anteriorment. Observant els resultats en minuts es pot afirmar que els dos additius retarden el temps de presa i que succeeix el mateix de l'apartat anterior on el temps inicial (TIP) i final (TFP) de presa són gairebé iguals. Així s'observa que addicions de 0,15% de *B* dupliquen el temps de presa, mentre que un augment d'aquest percentatge no augmenta significativament aquests temps. L'addició de fluïdificant augmenta significativament els temps, però dóna com a resultat unes estructures més poroses.

Referència	TIP	TFP
23M-70	38	39
23M-70-B0.15	91	94
23M-70-B0.25	103	105
23M-70-B0.5	118	120
23M-70-F1.5	107	110
23M-70-F2	119	123

Taula 30: Resultats proves preliminars (Comprovació funcionament additius)

5.3.-CARACTERITZACIÓ CIMENT

5.3.1.-CARACTERITZACIÓ CIMENT ESTAT FRESC

En aquest apartat s'ha buscat un ciment amb un temps de presa entre 15 i 45 minuts, així doncs de les formulacions anteriors es considera que són les adequades per aquest estudi les de referència 23M.

S'ha considerat oportú indicar només el temps de presa inicial en els resultats de la Taula 31, ja que en tots els casos els TIP i TFP es diferencien en menys de 4 minuts. En tots els casos s'observa que l'addició de *B* i *F* augmenten considerablement els TIP, mentre que les dosificacions amb un 40% d'aigua són les úniques que presenten temps al voltant de 45minuts. Malgrat tot aquestes dosificacions amb un 40% d'aigua queden descartades pel seu elevat caràcter exotèrmic en el pastat i la no homogeneïtat del ciment, formant grumolls de gran mida (>5 mm).

Els resultats de les dosificacions amb *LG* es mostren a la Taula 32 on s'observa que les dosificacions sense additiu i les que incorporen un 0.25% d'àcid bòric estan dins dels paràmetres establerts.

Referència	TIP
23M-80	24
23M-80-B0.15	55
23M-80-B0.25	>60
23M-80-B0.5	>60
23M-80-F1.5	>60
23M-80-F2.5	>60
23M-70	39
23M-70-B0.15	>60
23M-70-B0.25	>60
23M-70-B0.5	>60
23M-70-F1.5	>60
23M-70-F2.5	>60
23M-60	36
23M-60-B0.15	>60
23M-60-B0.25	>60
23M-60-B0.5	>60
23M-60-F1.5	>60
23M-60-F2.5	>60
23M-50	25
23M-50-B0.15	>60
23M-50-B0.25	>60
23M-50-B0.5	>60
23M-50-F1.5	>60
23M-50-F2.5	>60
23M-40	11
23M-40-B0.15	24
23M-40-B0.25	33
23M-40-B0.5	55
23M-40-F1.5	>60
23M-40-F2.5	>60

Taula 31:Resultats. Caracterització ciment fresc temps de presa(M)

Referència	TIP	TFP
55LG-28	21	40
55LG-28-B0.25	25	45
55LG-28-B0.5	29	105
55LG-28-B0.75	65	<130
55LG-28-B1	66	<130
55LG-28-F0.5	54	62
55LG-28-F1.5	53	65
55LG-28-F3	89	95
55LG-26	30	50
55LG-26-B0.25	36	60
55LG-26-B0.5	43	67
55LG-26-B0.75	57	90
55LG-26-B1	78	110
55LG-26-F0.5	45	52
55LG-26-F1.5	32	44
55LG-26-F3	38	47
55LG-24	10	18
55LG-24-B0.25	38	48
55LG-24-B0.5	46	90
55LG-24-B0.75	41	85
55LG-24-B1	70	90
55LG-24-F0.5	25	33
55LG-24-F1.5	45	50
55LG-24-F3	29	38

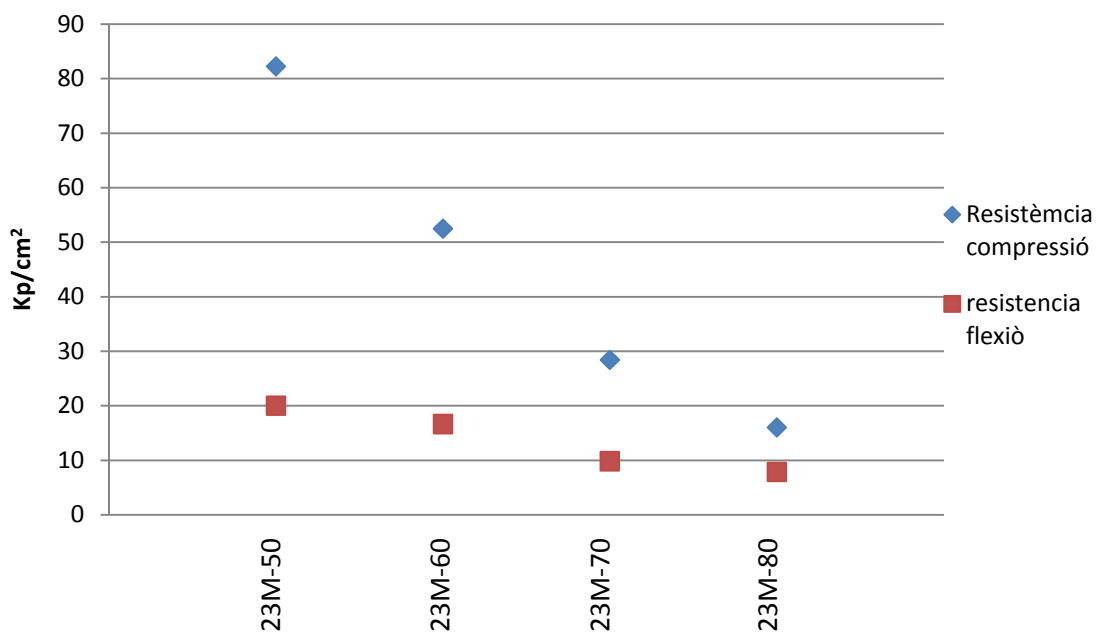
Taula 32:Resultats. Dosificacions caracterització ciment fresc (LG)

5.3.2.-CARACTERITZACIÓ CIMENT EN ESTAT ENDURIT

5.3.2.1.-Resistències mecàniques

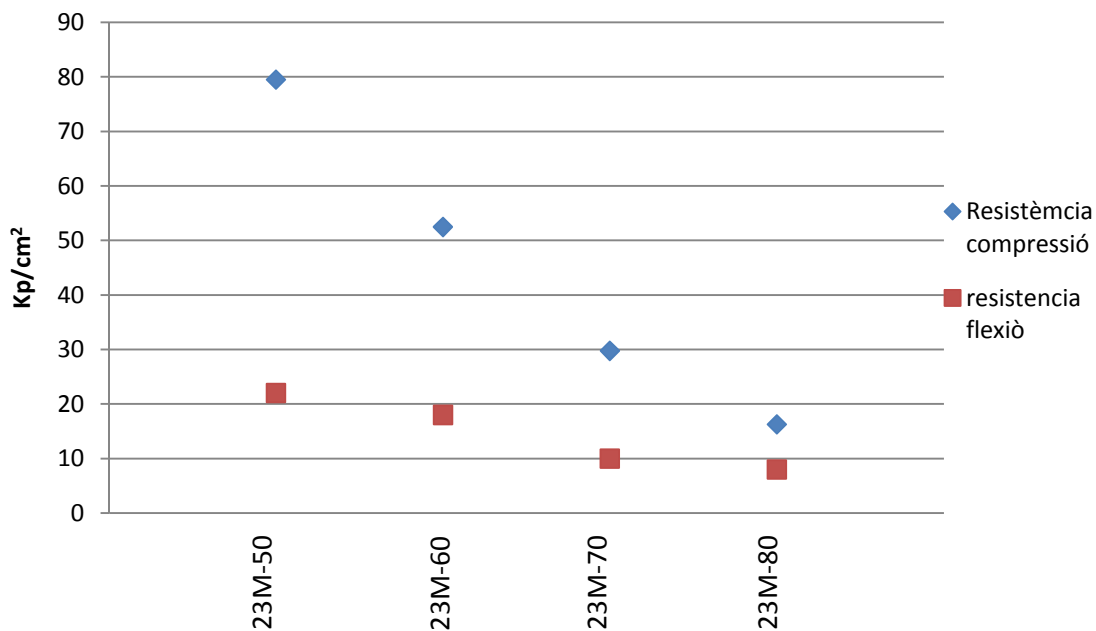
Les següents il·lustracions 32, 33, 34 i 35 mostren els resultats obtinguts pels assajos de compressió i flexotracció, realitzats segons Norma UNE-EN 196-3 (15), a l'edat de 1 i 7 dies de les dosificacions dels ciments estudiats. Els resultats corresponents a les dosificacions a base de *M* són molt baixos en comparació amb els del *LG*, per tant es decideix que les dosificacions a base de *LG* obtenen resultats adequats per formar la estructura primària del paviment pel que fa a les seves propietats mecàniques. Les dosificacions a base de *M* se segueixen desenvolupant en el pròxim apartat amb la introducció d'àrids per formar morters i comprovar si es poden augmentar les seves característiques mecàniques. Malgrat això totes dues mostren el mateix comportament, és a dir, per un augment d'aigua es forma una disminució de les resistències mecàniques, això es deu principalment a que en augmentar l'aigua es produeix un augment de la porositat de la peça un cop endurida. A més a més es pot concloure que un augment en el temps de curat no suposa una millora en les propietats mecàniques, tant per les formulacions amb *M* com per les que s'empra *LG*.

Ciments M 1 dia

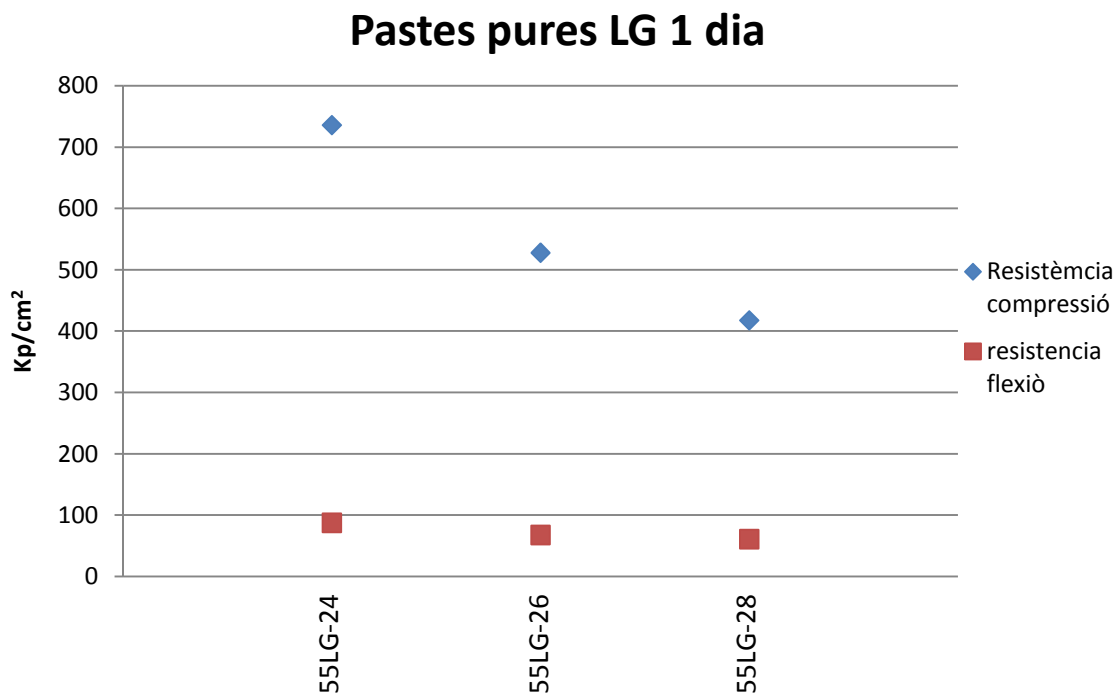


Il·lustració 32: Resistència flexió i compressió ciments a base de *M* a 1 dia

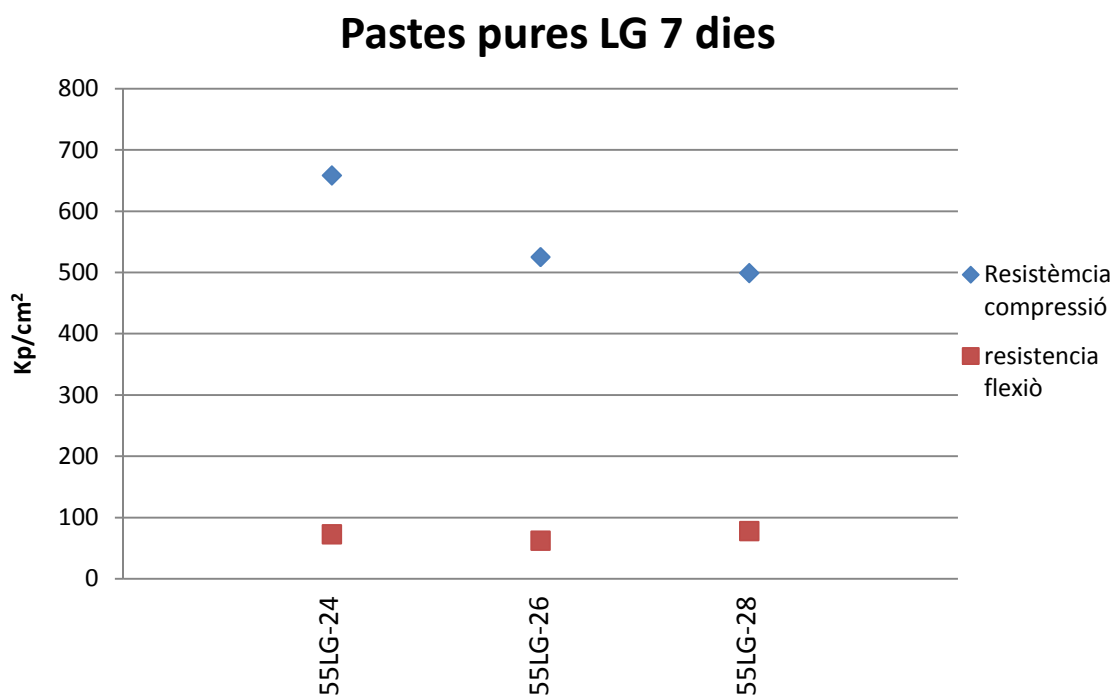
Ciments M 7 dies



Il·lustració 33: Resistència flexió i compressió ciments a base de *M* a 7 dies



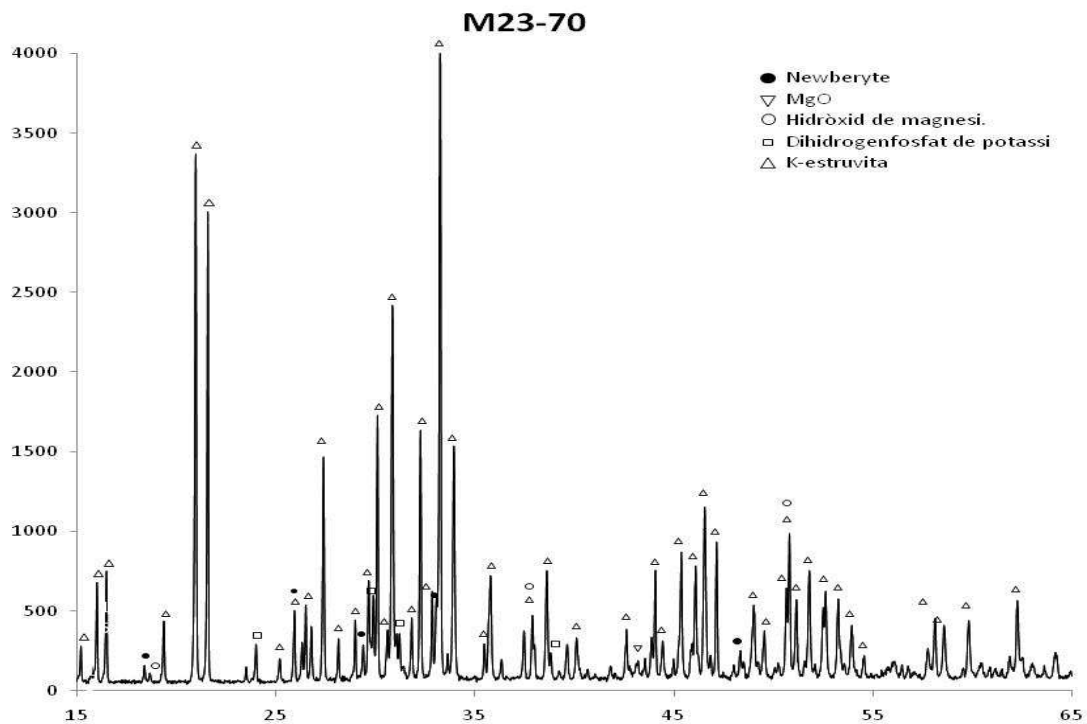
Il·lustració 34: Resistència flexió i compressió ciments a base de LG a 1 dia.



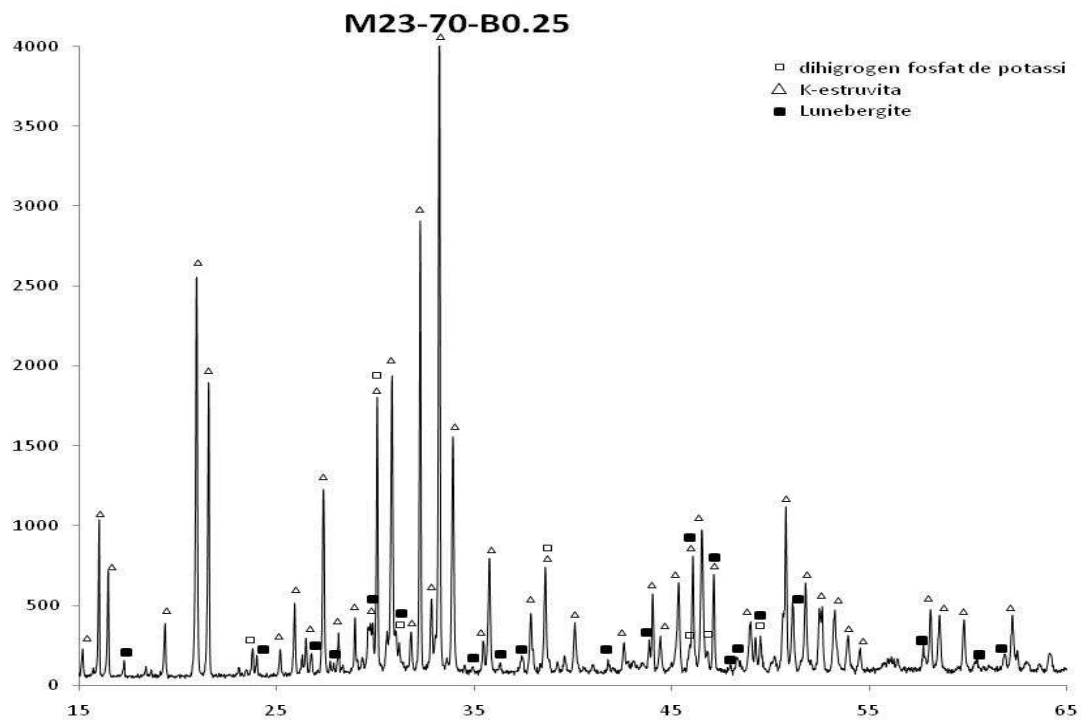
Il·lustració 35: Resistència flexió i compressió ciments a base de LG a 7 dies

5.3.2.2.-Difracció de Raigs X

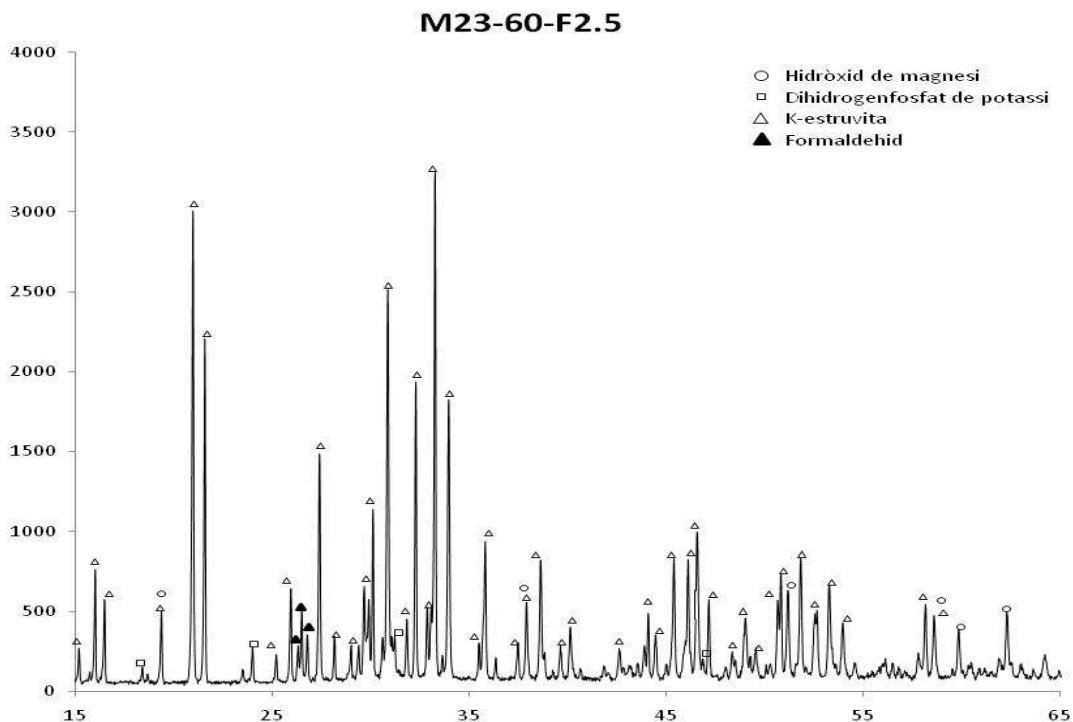
De les Il·lustracions 36 a la 40 es mostren els resultats obtinguts en l'estudi mitjançant DRX realitzat mitjançant un difractòmetre de pols de geometria Bragg-Brentano Siemens D-500 als serveis Científico-Tècnics de la U.B., de les pastes pures M23-70, M23-70-B0.25 i M23-60-F2.5. La Il·lustracions 36 mostra la formació de K-estruvita, de Newberyite i Hidròxid de magnesi, a més a més denota la presència d'òxid de magnesi i de dihidrogenfosfat de potassi sense reaccionar. La Il·lustració 37 ens mostra la presència de K-estruvita, de dihidrogenfosfat de potassi sense reaccionar i la formació de la Lunebergite, substància que es forma en introduir àcid bòric a les ceràmiques de fosfat de magnesi (3). La Il·lustració 38 mostra la formació d'hidròxid de magnesi, Formaldehid associat al fluïdificant i com en els casos anteriors la presència de K-estruvita i dihidrogenfosfat de potassi sense reaccionar. Per tant es pot afirmar que la incorporació d'additius retardadors del temps de presa afavoreix la completa reacció de *M* i la no formació de Newberyite. També cal destacar que en totes les mostres existeix dihidrogenfosfat de potassi sense reaccionar. La Il·lustració 40 mostra la comparativa de totes les pastes estudiades a DRX on s'observa la gran igualtat dels materials obtinguts. La Il·lustració 39 mostra la presència de dolomita, K-estruvita, magnesita, quars, i la de MgO i *K* sense reaccionar.



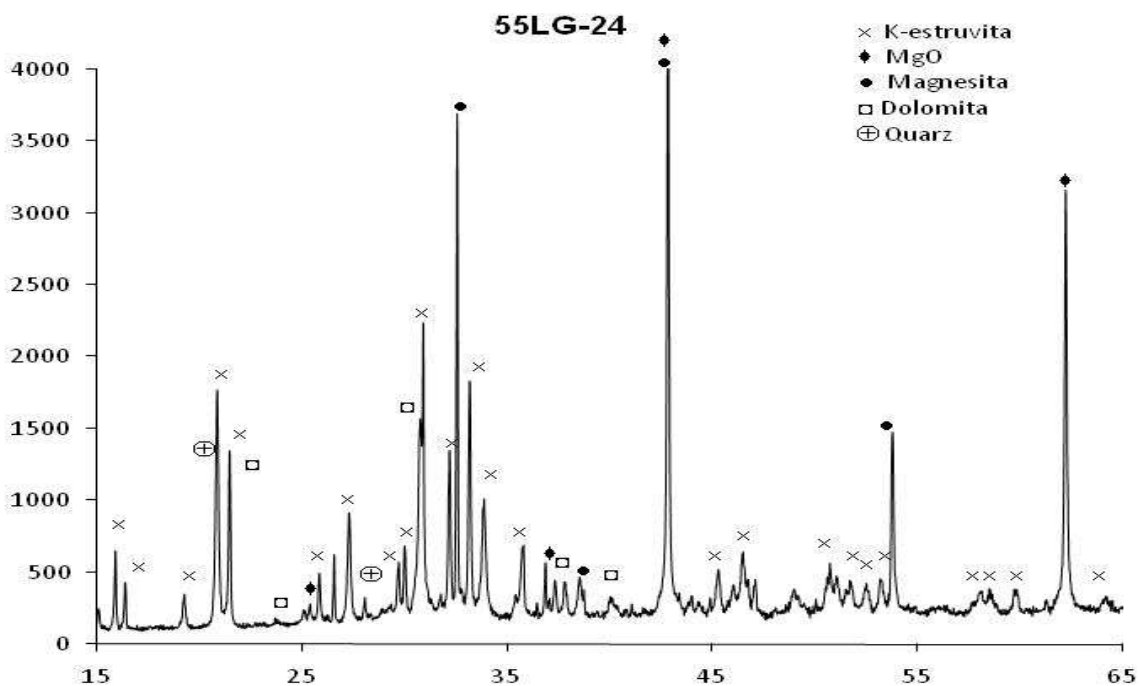
Il·lustracions 36: DRX M23-70



Il·lustració 37: DRX M23-70-B0.25

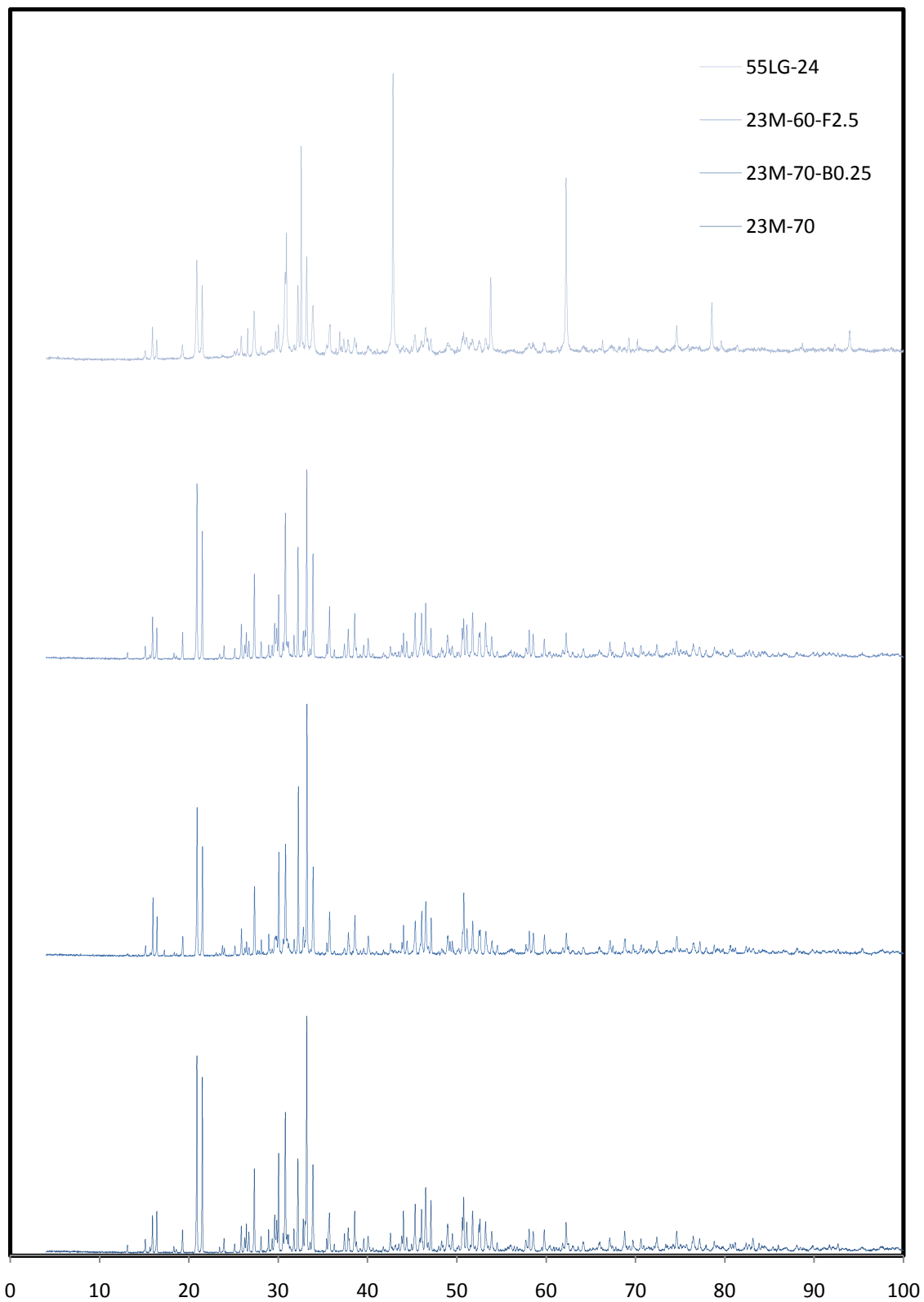


Il·lustració 38: Caracterització DRX M23-60-F2.5



Il·lustració 39: DRX 55LG-24

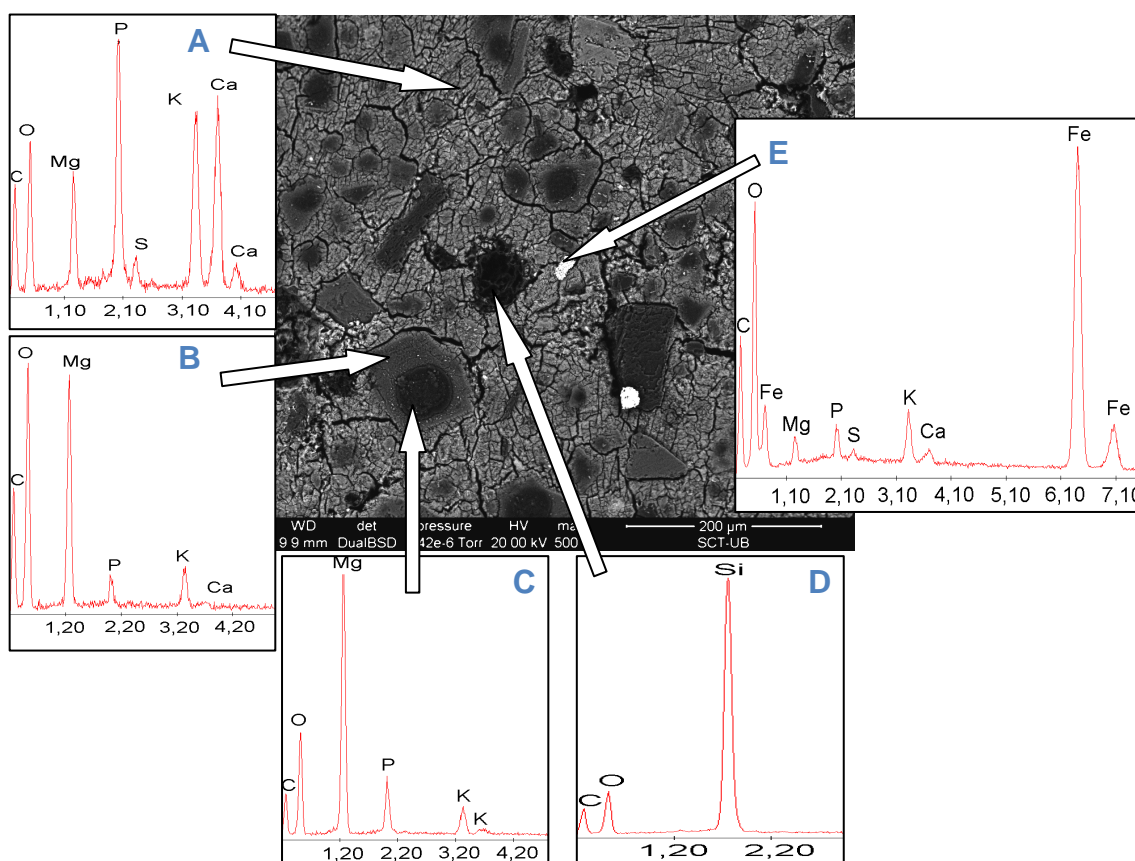
Comparativa DRX ciments



Il·lustració 40: Comparativa pastes estudiades a DRX.

5.3.2.3.-Microscopia electrònica (SEM)

L'estudi mitjançant SEM-EDS en mode (BSD) del ciment 55LG-24 endurit (Il·lustració 41) mostra en la zona A una matriu formada per P, Ca, K, Mg, O, S i C. També s'han observat grans amb composició diferent (zona B i C), determinant per la zona B la presència de O, Mg, C, P, K i Ca i per la zona C la presència de Mg, O, P, C i K. Per la zona D s'observa la presència de Si, O i C i per la zona E la presència de Fe. Tenint en compte les fases cristal·lines obtingudes per l'assaig de DRX (Il·lustració 39) i les composicions obtinguda mitjançant l'estudi de SEM-EDS, es podria afirmar que la zona A es correspon majoritàriament a $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la zona B es compon majoritàriament per MgCO_3 , tot i que la zona C correspon als nuclis de MgO sense reaccionar. En les zones D i E es confirma la presència de quars i òxid de ferro, fases que podem trobar a *LG*.



Il·lustració 41:SEM 55LG-24 (2)

5.4.-CARACTERITZACIÓ MORTER

En aquest apartat es descriuen els resultats obtinguts d'assajar en estat fresc el temps de presa segons Norma UNE-EN 196-3 (15) i en estat endurit la resistència a flexotracció i compressió, segons Norma UNE-EN 196-1 (16), a 1 i 7 dies. Per facilitar la comparació dels diferents morters amb els seus resultats a la Taula 33 es resumeixen tots els morters amassats segons la dosificació del ciment utilitzat i el tipus d'àrid incorporat. Cal destacar que no s'han pogut realitzar provetes de tots els morters per assajar mecànicament degut al reduït temps de presa que presenen certes dosificacions.

H2O (%)	Additiu	Additiu (%)	Pastes amb àrid silícic				Pastes amb àrid calcari	
			Granulometria				Granulometria	
			Fuller (3000) àrid mullat	Fuller (3000) àrid sec	Àrid silícic seguint corba granulomètrica igual a Granomar 350-3 mullat	Àrid silícic seguint corba granulomètrica igual a Granomar 350-3 sec	Granomar 350-3 àrid mullat	Granomar 350-3 àrid sec
70	Àcid bòric	0		x		x		x
	Àcid bòric	0,15		x		x		x
	Àcid bòric	0,25	x	x	x	x	x	x
	Àcid bòric	0,5	x				x	
	Àcid bòric	0,75						
	Àcid bòric	1	x	x	x	x	x	x
	Fluidificant	2% del MgO	x	x	x	x	x	x
60	Àcid bòric	0						x
	Àcid bòric	0,15						
	Àcid bòric	0,25	x					
	Àcid bòric	0,5						
	Àcid bòric	0,75	x					
	Àcid bòric	1	x		x		x	
Fluidificant	2.5% del MgO	x		x		x	x	
50	Àcid bòric	0						
	Àcid bòric	0,15						
	Àcid bòric	0,25						x
	Àcid bòric	0,5						
	Àcid bòric	0,75	x					
	Àcid bòric	1	x		x		x	
Fluidificant	2.5% del MgO	x		x		x	x	

Taula 33: Resum morters realitzats

5.4.1.-CARACTERITZACIÓ MORTER EN ESTAT FRESC

De la Taula 34 a la Taula 39 s'expressen els resultats en minuts dels assaigs dels temps inicials de presa (TIP), segons Norma UNE en 196-3 (16), per cada dosificació realitzada. En aquest apartat també s'ha optat per donar només el temps de presa final pels mateixos motius de l'apartat anterior, on el temps inicial i final de presa varien entre 0 i 2 minuts, en tots els casos.

Comparant els temps de presa de les pastes pures amb els resultats dels morters s'observa una gran disminució del temps de presa respecte a les mateixes dosificacions del ciment, en tots els casos, molt més significativa en el cas d'utilitzar àrids secs, que en cap cas ha superat els 15 minuts de temps inicial de presa. Per tant s'ha estudiat més profundament les dosificacions amb l'àrid humit i amb l'àrid sec només s'ha aprofundit amb una relació A/C de 0.7.

Com es pot observar, en augmentar la quantitat d'aigua s'obtenen TFP cada cop més grans coincidint amb la bibliografia (1). En augmentar la quantitat d'aigua, el morter es torna cada cop més fluid, baixant la seva consistència inicial. En augmentar la quantitat d'àcid bòric també es retarda el temps de presa del morter, al contrari que en augmentar el fluidificant, que en l'apartat de ciments retarda el temps de presa, però pels morters no.

Per obtenir uns temps de presa entre els paràmetres establerts, de 15 a 45 minuts, s'han realitzat dosificacions dels ciments que han donat resultats pel temps de presa final superiors a una hora. A més s'ha optat per introduir a la mescla del ciment la proporció d'aigua que absorbeix l'àrid segons les proves preliminars, fet que abarateix el producte final, ja que l'àrid humit és més barat que el sec.

Dosificació 1

Referència	TIP
23M-70-B0.25-SM	10
23M-70-B0.5-SM	12
23M-70-B1-SM	24
23M-70-F2-SM	15
23M-60-0.25-SM	7
23M-60-B0.75-SM	23
23M-60-B1-SM	25
23M-60-F2.5-SM	7
23M-50-B0.75-SM	7
23M-50-B1-SM	10
23M-50-F2.5-SM	<5

Taula 34: Temps de presa morters. Dosificació 1

Dosificació 2

Referència	TIP
23M-70-S	<5
23M-70-B0.15-S	<5
23M-70-B0.25-S	<5
23M-70-B1-S	10
23M-70-F2-S	<5

Taula 35: Temps de presa morters. Dosificació 2

Dosificació 3

Referència	TIP
23M-70-B0.25-SGM	15
23M-70-B1-SGM	23
23M-70-F2-SGM	12
23M-60-B1-SGM	17
23M-60-F2.5-SGM	<5
23M-50-B1-SGM	14
23M-50-F2.5-SGM	<5

Taula 36: Temps de presa morters. Dosificació 3

Dosificació 4

Referència	TIP
23M-70-SG	7
23M-70-B0.15-SG	10
23M-70-B0.25-SG	12
23M-70-B1-SG	9
23M-70-F2-SG	10

Taula 37: Temps de presa morters. Dosificació 4

Dosificació 5

Referència	TIP
23M-70-GM	<5
23M-70-B0.25-GM	<5
23M-70-B0.5-GM	6
23M-70-B1-GM	20
23M-70-F2-GM	<5
23M-60-B1-GM	15
23M-60-F2.5-GM	<5
23M-50-B1-GM	<5
23M-50-F2.5-GM	<5

Taula 38: Temps de presa morters. Dosificació 5

Dosificació 6

Referència	TIP
23M-70-G	<5
23M-70-B0.15-G	<5
23M-70-B0.25-G	<5
23M-70-B1-G	7
23M-70-F2-G	6
23M-60-G	<5
23M-60-F2.5-G	6
23M-50-B0.25-G	<5
23M-50-F2.5-G	<5

Taula 39: Temps de presa morters. Dosificació 6

5.4.2.-CARACTERITZACIÓ MORTER ESTAT ENDURIT

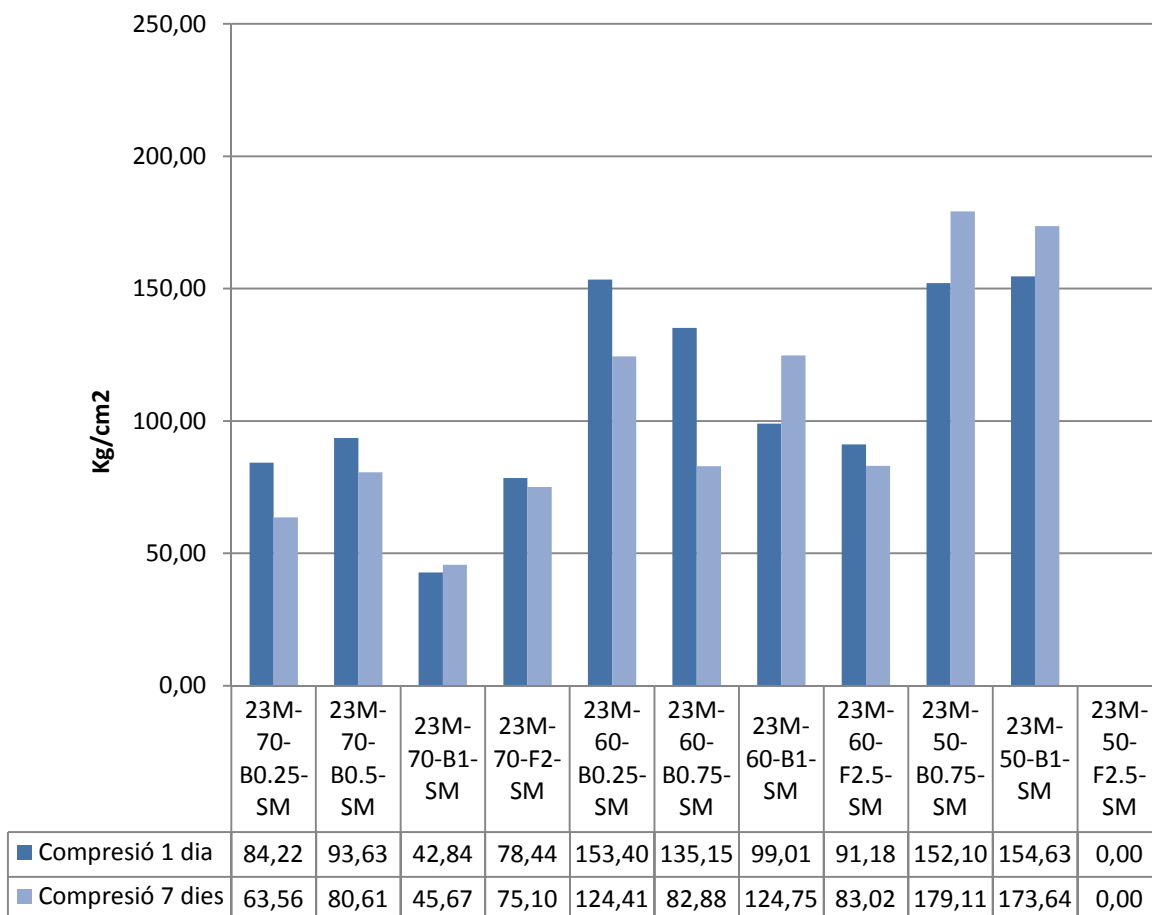
5.4.2.1.-Resistències mecàniques

De la Il·lustració 42 a la Il·lustració 51 es mostren els resultats obtinguts d'assajar a compressió i flexotracció, segons Norma UNE EN 196-3 (15), a l'edat de 1 dia i 7 dies. Les mostres sense resultat són les que pel seu reduït temps de presa, no s'han pogut realitzar provetes per ser assajades mecànicament.

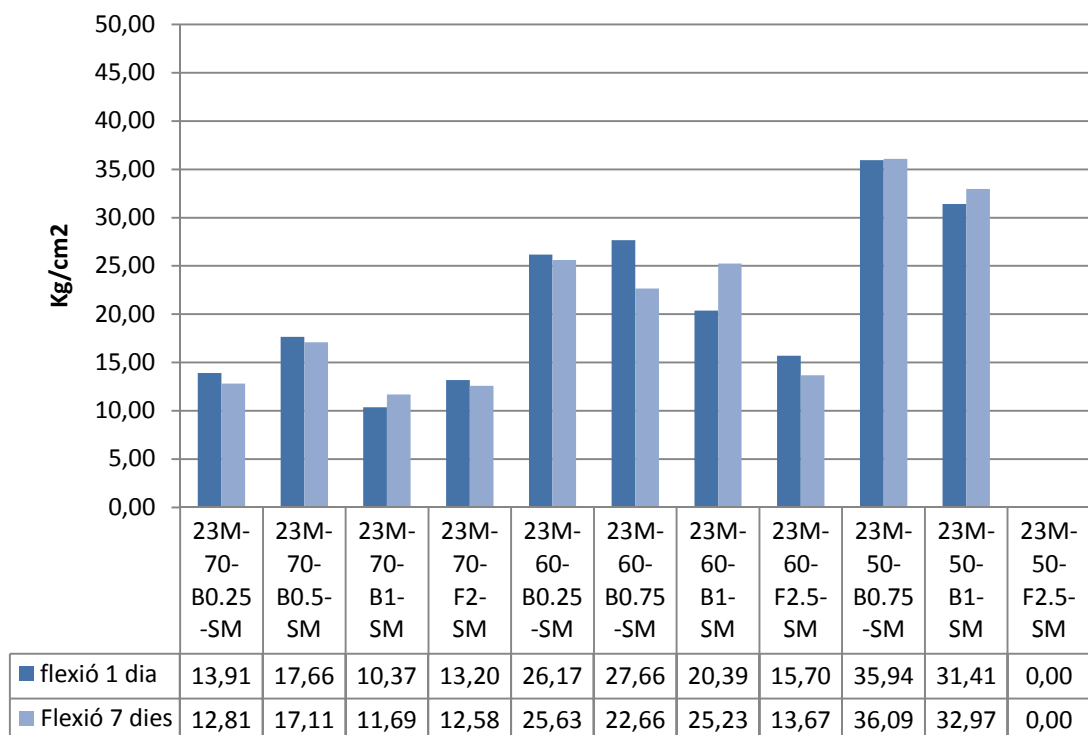
Els resultats mostren millors resistències mecàniques en les dosificacions on no s'utilitza la incorporació d'aigua a la mescla per mullar l'àrid, per tant la incorporació de més aigua en els morters comporta un descens de les resistències mecàniques tal i com era d'esperar. Malgrat les majors resistències d'aquests morters s'han de descartar pel seu reduït temps de presa. Succeeix el mateix amb la incorporació de l'àcid bòric o fluidificant. On un augment d'àcid bòric o fluidificant genera disminució de les resistències mecàniques.

També cal destacar la dosificació amb una relació A/C de 0.5 per la seva gran reacció exotèrmica, aquestes gairebé no es poden pastar, a més a més s'endureixen de manera extremadament ràpida. Per aquests motius totes aquestes queden descartades, però malgrat això són les que han donat majors resistències mecàniques.

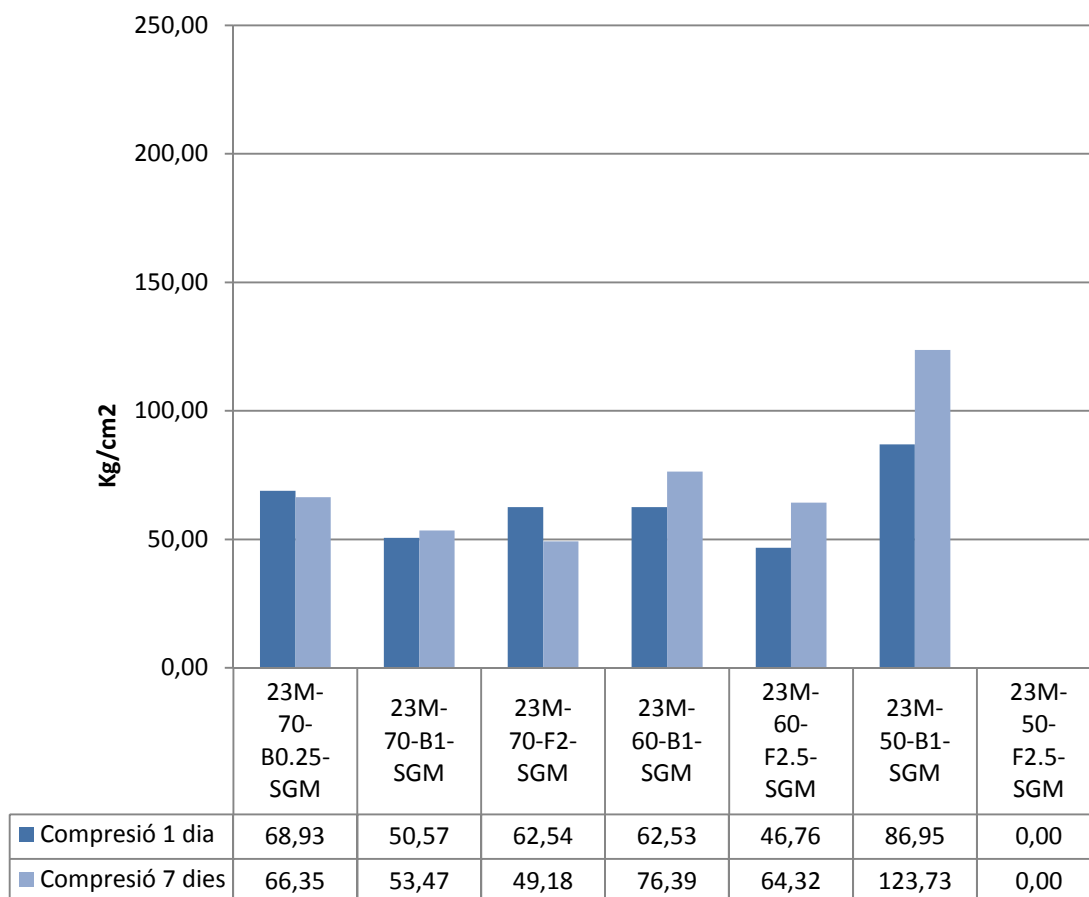
Alguns resultats mostren menys resistència a 1 setmana que a un dia, això es deu a que els assaigs s'han realitzat de pastades diferents per realitzar les provetes.



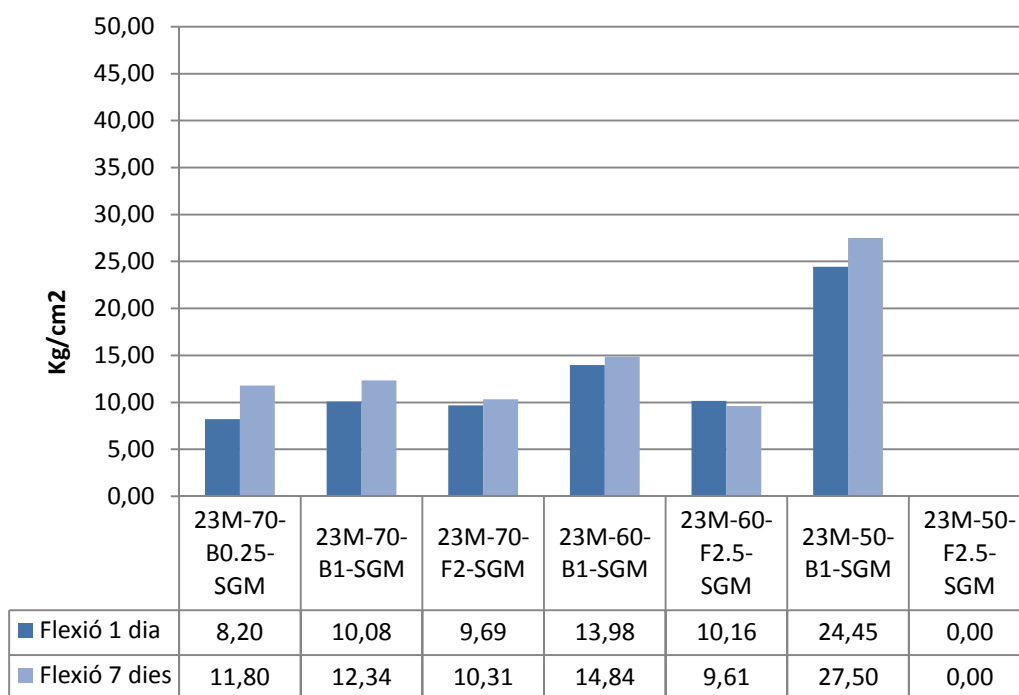
II-lustració 42: Resistències compressió. Dosificació 1



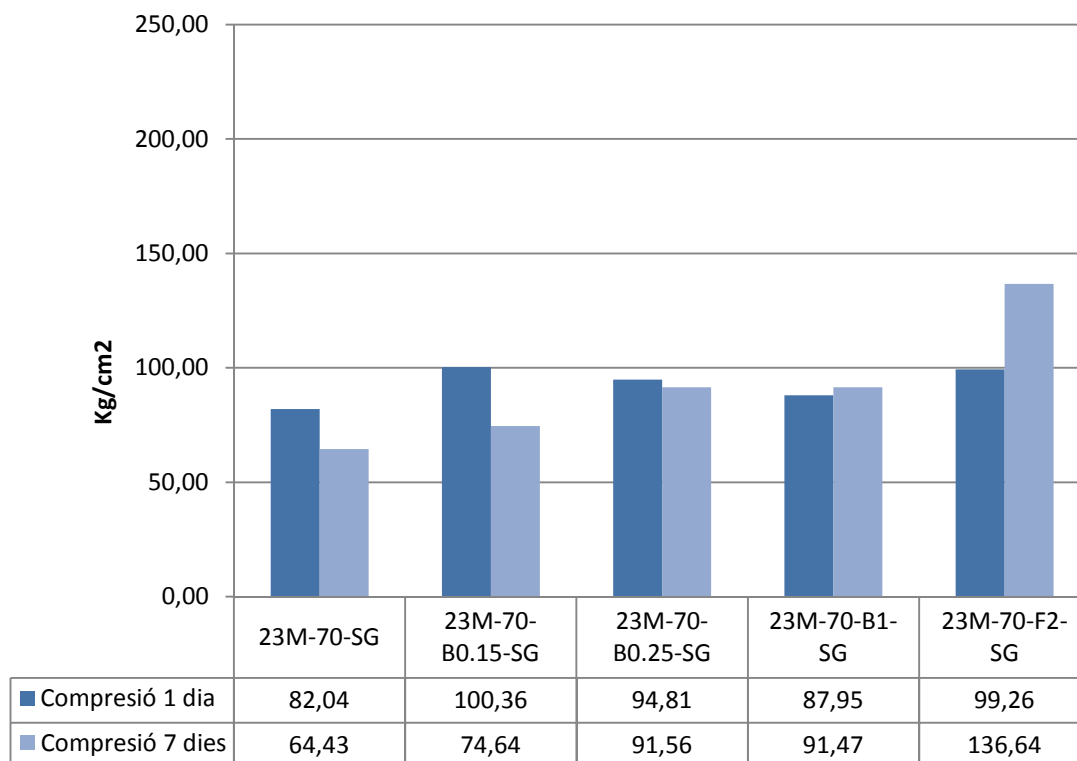
II-lustració 43: Resistències flexotracció. Dosificació 1



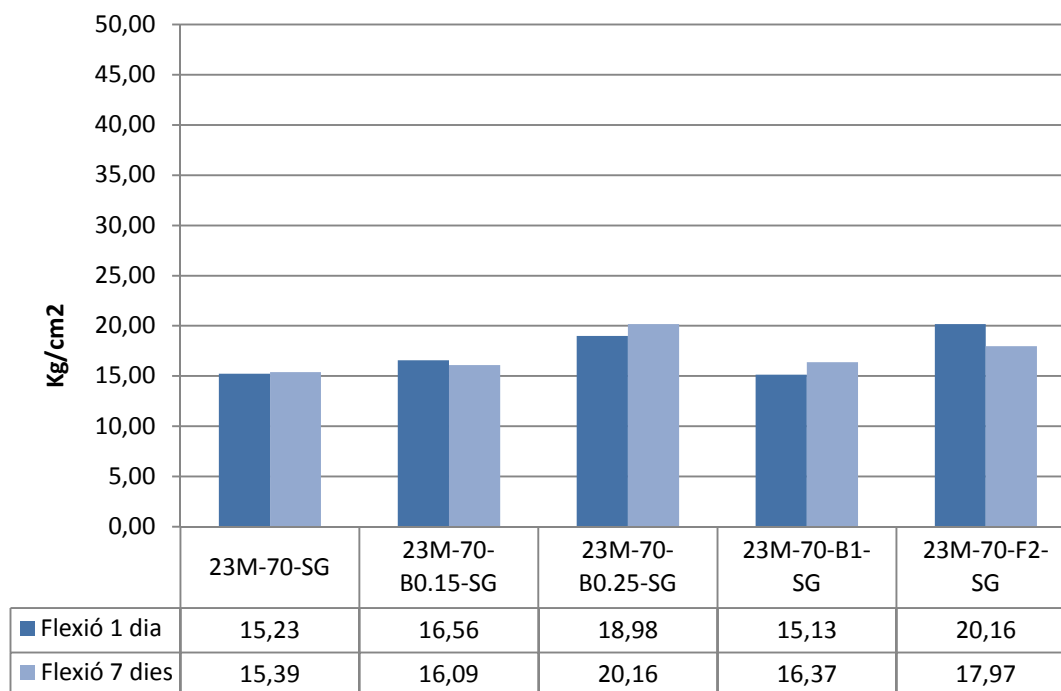
Il·lustració 44: Resistències compressió. Dosificació 3



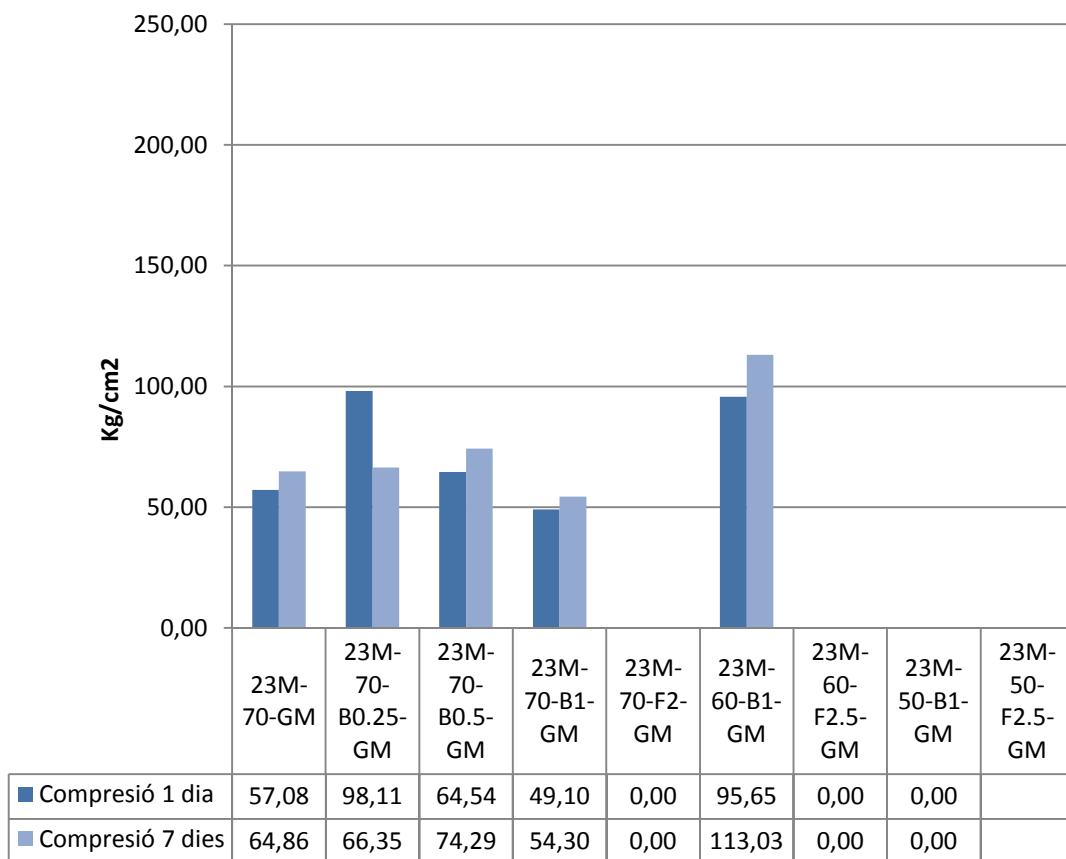
Il·lustració 45: Resistències flexotracció. Dosificació 3



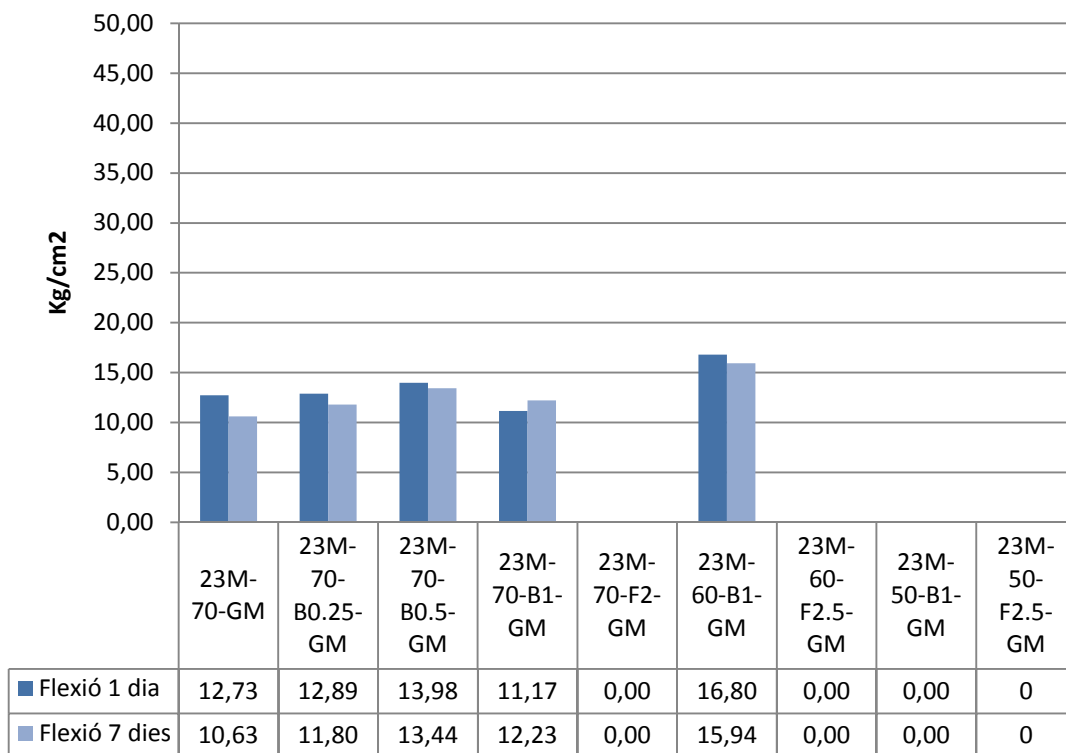
II-lustració 46: Resistències compresió. Dosificació 4



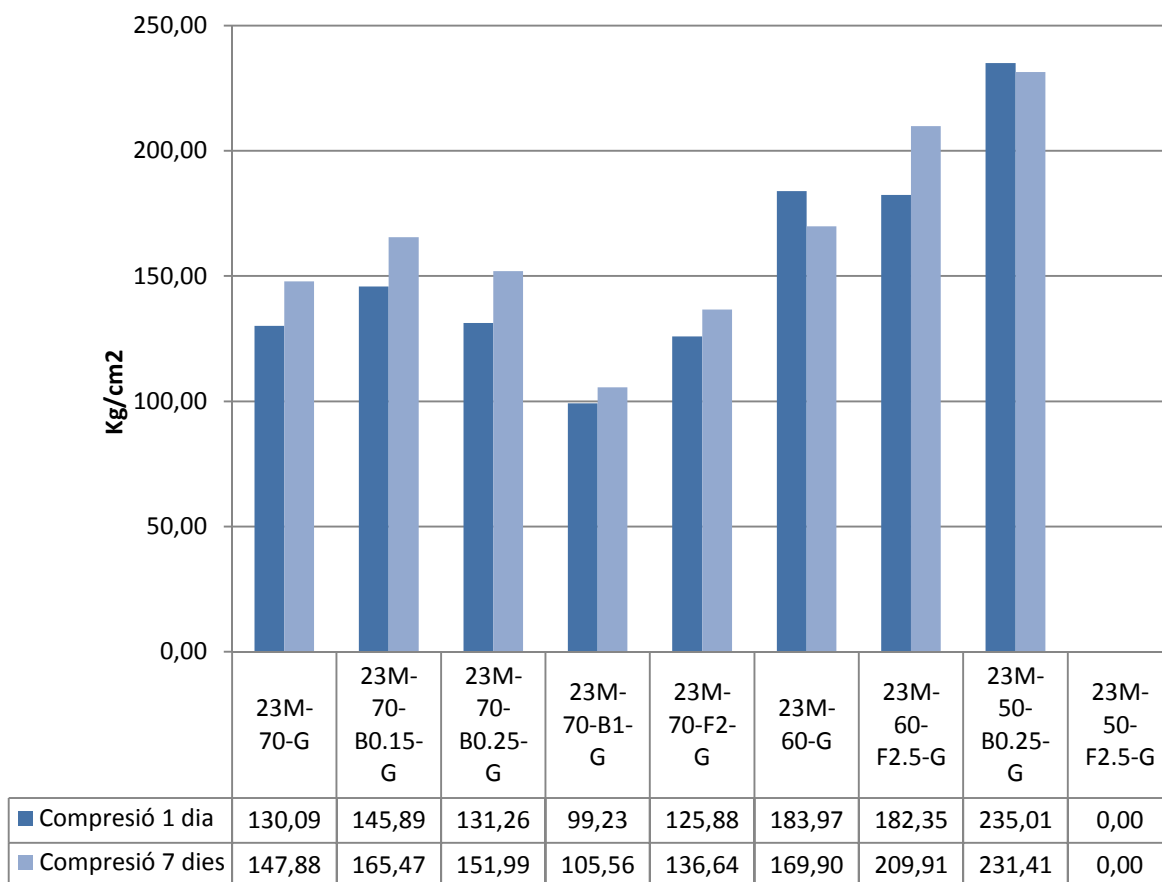
II-lustració 47: Resistències flexotracció. Dosificació 4



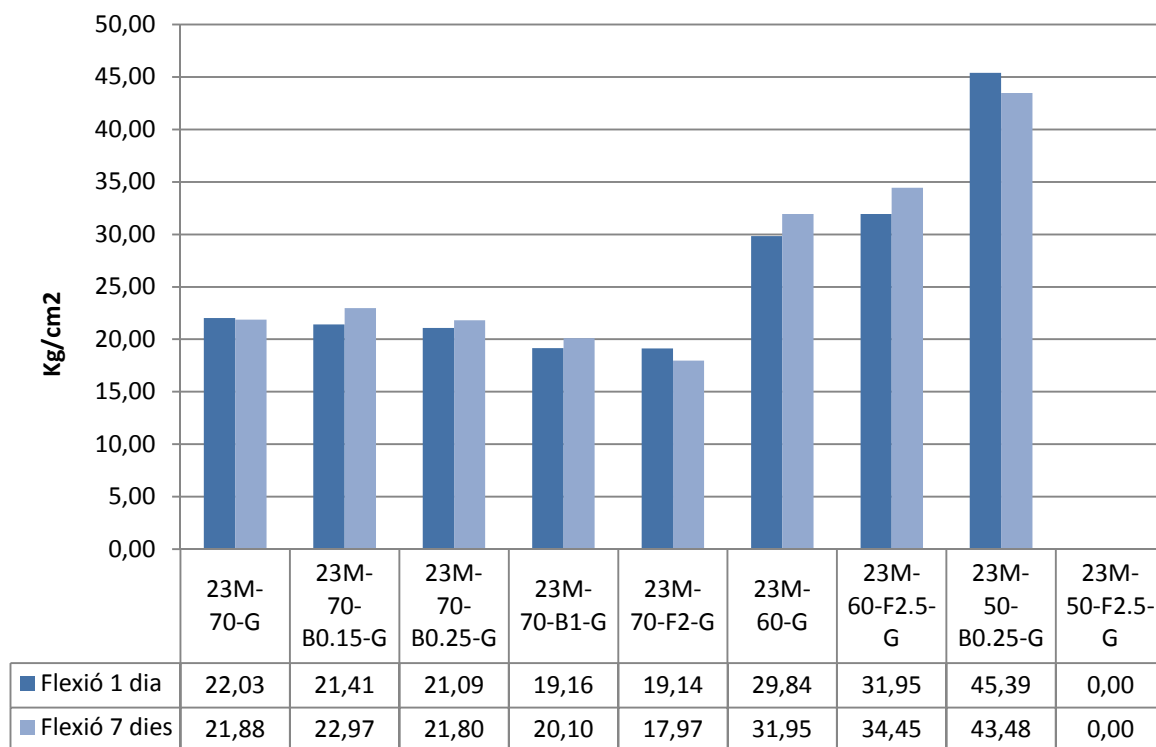
Il·lustració 48: Resistències compressió. Dosificació 5



Il·lustració 49: Resistències flexotracció. Dosificació 5



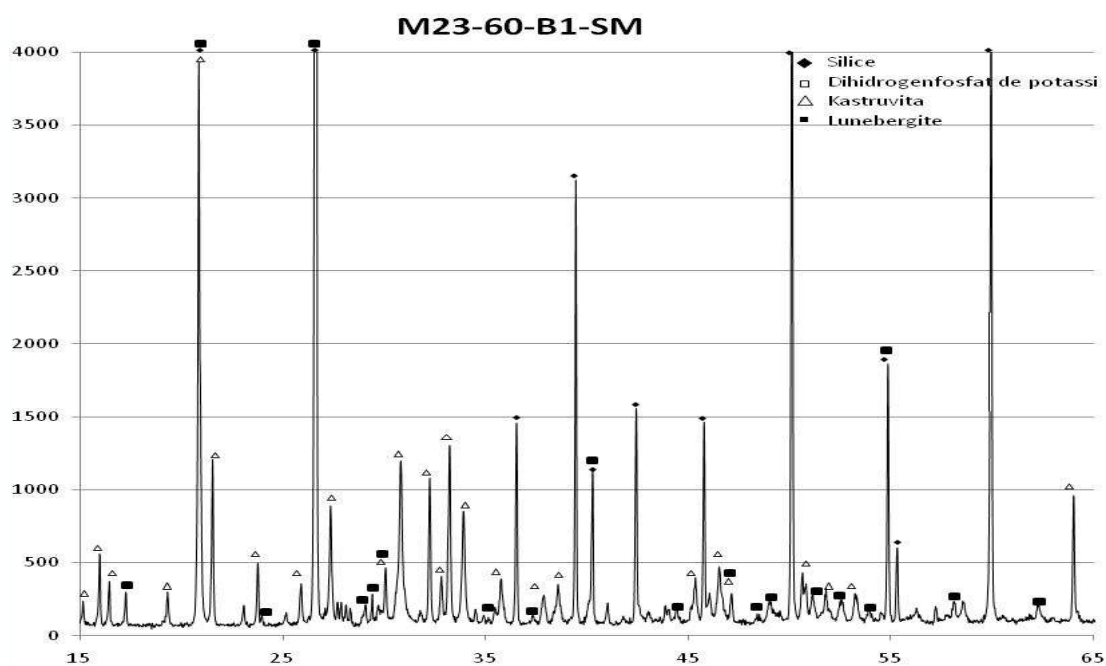
Il·lustració 50 : Resistències compressió. Dosificació 6



Il·lustració 51: Resistències flexotracció. Dosificació 6

5.4.2.2.-Difracció de Raigs X

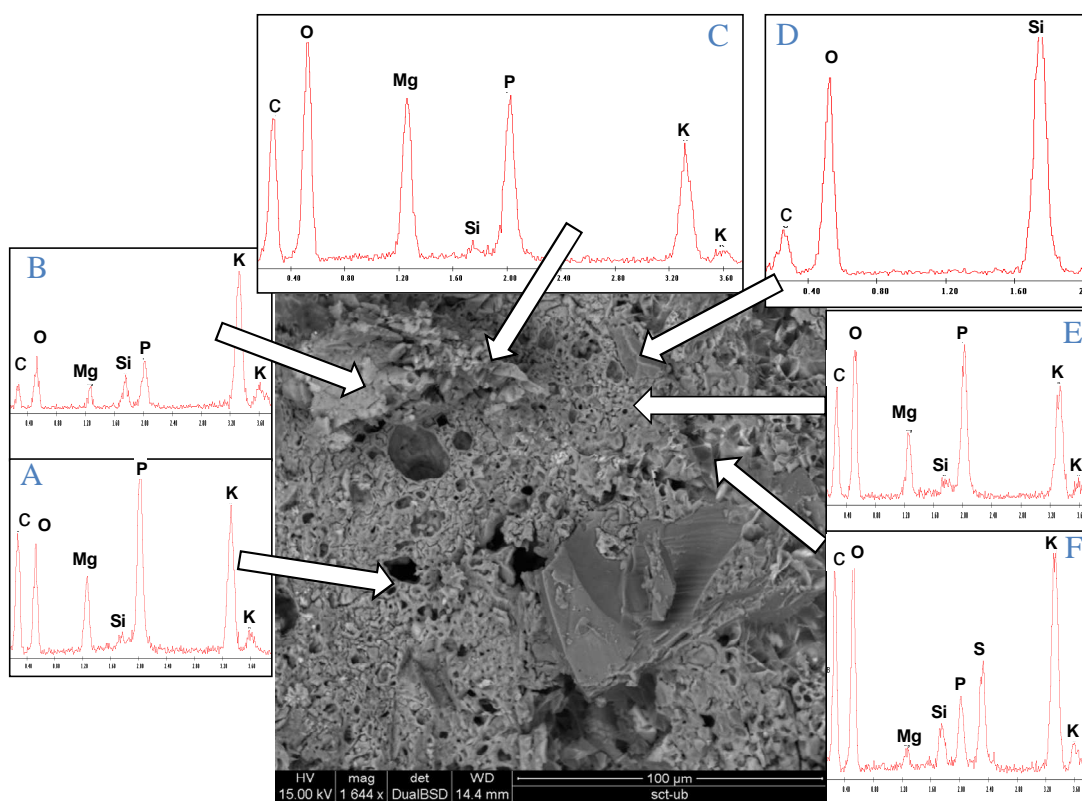
La Il·lustració 52 mostra els resultats de la caracterització del morter M23-60-B1-SM mitjançant DRX, realitzat amb un difractòmetre de pols de geometria Bragg-Brentano Siemens D-500 als serveis Científico-Tècnics de la U.B., on es mostra la presència de sílice (àrid afegit per formar el morter), la formació de K-estruvita i Lunebergite, formada per la reacció de l'àcid bòric amb *M* i *K*. Així s'observa les fases que formen el CBPC i l'àrid inert introduït.



Il·lustració 52: DRX de la mostra M23-60-B1-SM

5.4.2.3.-Microscòpia electrònica (SEM)

L'estudi mitjançant SEM-EDS en mode (BSD) del morter 23M-60-B1-SM endurit (II·lustració 53) mostra en la zona A, B, C, E i F una matriu formada per P, K, Mg, O, Si i C. També s'han observat grans amb composició diferent (zona D), determinant la presència de O, C i Si. Tenint en compte les fases cristal·lines obtingudes per l'assaig de DRX (II·lustració 52) i las composicions obtinguda mitjançant l'estudi de SEM-EDS, pot afirmar-se que la zona A i C es corresponen majoritàriament a $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la zona B es compona majoritàriament per K sense reaccionar, la D es correspon a quars, la E es correspon a una partícula de quars envoltada de K-estruvita i la E a una partícula de quars envoltada amb K sense reaccionar.



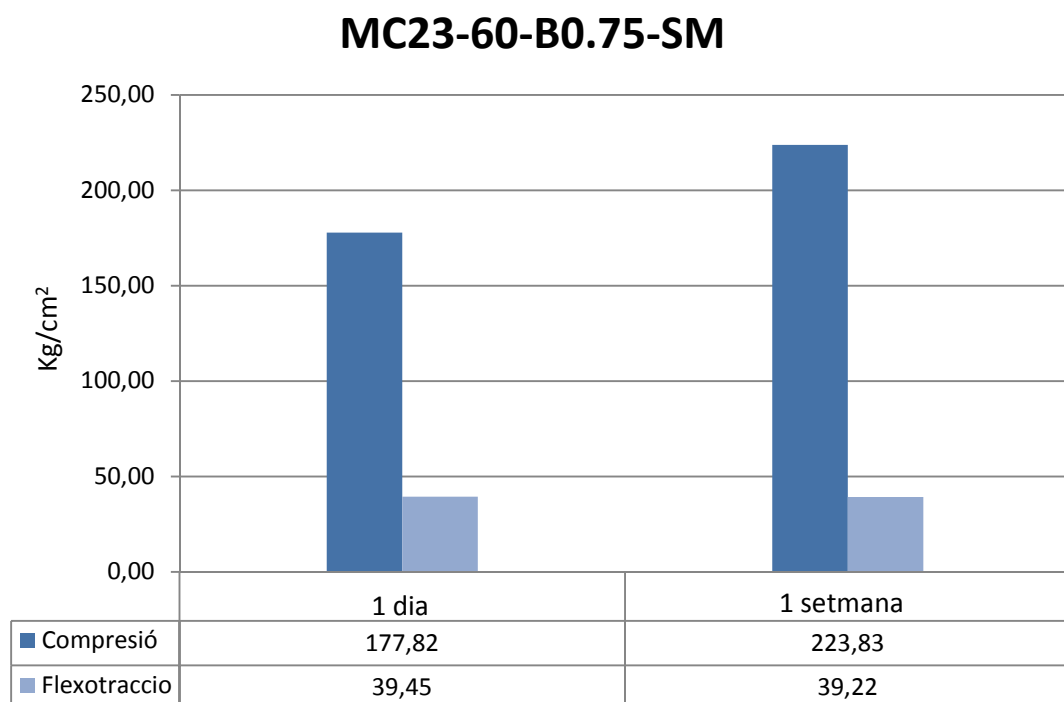
II·lustració 53: SEM 23M-60-B1-SM

NOTA: El pic de carboni s'atribueix al recobriment de la mostra.

5.4.3.-MgO CALCINAT

Els resultats mecànics del MC (Il·lustració 54) mostren una major resistència mecànica tot i observar durant el procés de pastat que l'aigua utilitzada ha estat excessiva, així com la quantitat de bòric, ja que el temps de presa d'aquesta dosificació ha estat superior a 60 minuts. Això es deu a la disminució de la reactivitat de *M* mitjançant la calcinació la qual ha provocat un augment de la partícula, fent-la dissoldre més lentament (3).

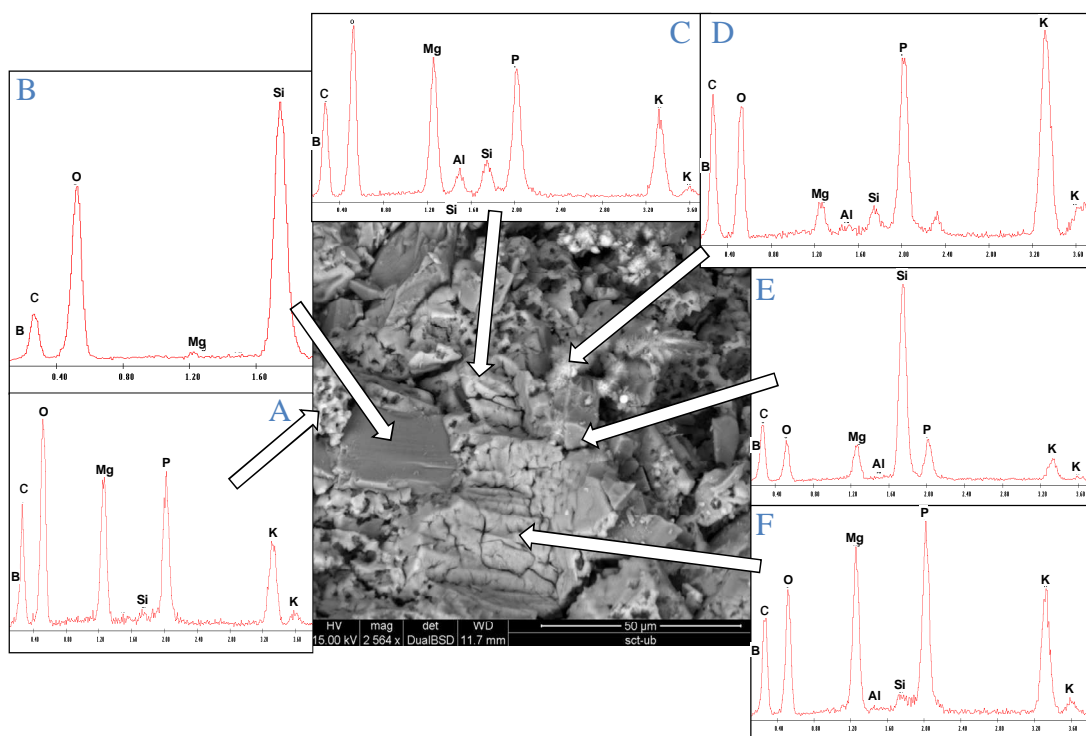
5.4.3.1.-Resistències mecàniques



Il·lustració 54: Resultats mecànics MgO calcinat (MC)

5.4.2.2.-Microscòpia electrònica (SEM)

L'estudi mitjançant SEM-EDS en mode (BSD) del morter 23MC-60-B0.75-SM endurit (Il·lustració 55) mostra en la zona A, C, D, E i F una matriu formada per P, K, Mg, O, Si, C, B i Al. També s'han observat grans amb composició diferent (zona B), determinant la presència de B, O, C, Mg, Al i Si. Tenint en compte les composicions obtinguda mitjançant l'estudi de SEM-EDS, pot afirmar-se que la zona A, C i F es corresponen majoritàriament a $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la zona B i E es compon majoritàriament per quars, la D es correspon a K sense reaccionar.



Il·lustració 55:SEM 23MC-60-B0.75-SM

NOTA: El pic de carboni s'atribueix al recobriment de la mostra.

5.5.-PAVIMENT

5.5.1.-ESTRUCTURA PRIMÀRIA

5.5.1.1.-Caracterització en estat fresc

El resultats en minuts dels temps de presa inicial (TIP) de les diferents dosificacions (Taula 40) mostren una davallada en comparació amb els resultats anteriors de les pastes pures i morters, a excepció de la formulació realitzada amb *LG*. Això es deu a que l'aplicació de la pasta és forma de fina pel·lícula embolcallant els àrids i formant meniscs, afegint el gran caràcter exotèrmic d'aquestes dosificacions, provoca un afavoriment de la ràpida evaporació de l'aigua.

Nomenclatura	Ciment	TIP
TA	23M-60-B0.75-SM	15
TB	23M-60-B1-SM	17
TC	23M-60	7
TD	23M-60-B0.75	15
TE	23M-50	5
TF	23M-50-B1	7
TG	23M-50-B2	10
TLG	55LG-24	25

Taula 40: Caracterització temps de presa estructura primària

5.5.1.2.-Caracterització en estat endurit

Els resultats de la caracterització de l'estructura primària un cop endurida es mostren a la Taula 41: Resultats caracterització estructura primària en estat endurit dividida en tres parts, la primera referència la dosificació utilitzada, la segona indica la quantitat de pasta utilitzada respecte del pes total de l'estructura primària, que en tots els casos s'ha utilitzat 2 KG de Crema Marfil (CM) o Garbanzillo (GAR) i la tercera mostra el resultat de la caracterització de si es desfà i si sobre pasta aglutinant.

Degut als resultats obtinguts d'adherència de les dosificacions a base de *M* (TM-A i TM-B), formulades amb els morters triats a l'apartat anterior com a possibles pastes aglutinants, s'ha decidit utilitzar formulacions de ciments per formar l'estructura primària, mostrant millor adherència que els morters. En el cas de les formulacions amb *LG* s'ha utilitzat la formulació 55LG-24-B0.25, amb una petita introducció d'àrid fi per espessir la pasta, obtenint adherències acceptables.

La quantitat de pasta adequada oscil·la entre un 10 % i un 15 % per les formulacions amb ciments a base de *M* i Garbanzillo i d'un 11% per a les formulacions a base de *LG*.

nomenclatura	Ciment	Ciment (%)	Àrid	Àrid (%)	Pasta (%)	Grava	Es desfà	Sobre pasta
TM-A-1	23M-60-B0.75-SM	25	SM	75	20	GAR	SI	SI
TM-A-2	23M-60-B0.75-SM	25	SM	75	17	GAR	SI	SI
TM-A-3	23M-60-B0.75-SM	25	SM	75	16	GAR	SI	SI
TM-A-4	23M-60-B0.75-SM	25	SM	75	14	GAR	SI	NO
TM-B-1	23M-60-B1-SM	25	SM	75	22	GAR	SI	SI
TM-B-2	23M-60-B1-SM	25	SM	75	19	GAR	SI	SI
TM-B-3	23M-60-B1-SM	25	SM	75	15	GAR	SI	SI
TM-B-4	23M-60-B1-SM	25	SM	75	13	GAR	SI	NO
TM-C-1	23M-60	72	70/80	28	12.1	GAR	NO	NO
TM-C-2	23M-60	72	70/80	28	14.5	GAR	NO	NO
TM-D-1	23M-60-B1	79	70/80	21	13.4	GAR	NO	SI
TM-D-2	23M-60-B1	77	70/80	23	13.6	GAR	NO	NO
TM-D-3	23M-60-B1	80	70/80	20	12	GAR	SI	NO
TM-D-4	23M-60-B1	80	70/80	20	10.5	GAR	SI	NO
TM-E	23M-50	84	70/80	16	14.9	CM	NO	NO
TM-F-1	23M-50-B1	79	70/80	21	16.1	GAR	NO	SI
TM-F-2	23M-50-B1	87	70/80	13	16.5	CM	NO	SI
TM-F-3	23M-50-B1	84	70/80	16	18.5	CM	SI	SI
TM-F-4	23M-50-B1	81	70/80	19	16.8	CM	NO	NO
TM-G	23M-50-B2	79	70/80	21	15	CM	NO	SI
TLG-1	55LG-24-B0.25	77	70/80	23	16	GAR	NO	SI
TLG-2	55LG-24-B0.25	77	70/80	23	14	GAR	NO	SI
TLG-3	55LG-24-B0.25	77	70/80	23	11	GAR	NO	NO

Taula 41: Resultats caracterització estructura primària en estat endurit

6.-CONCLUSIONS

- Es possible utilitzar òxids de magnesi per formar paviments percolats:
 - Amb òxids de baixa reactivitat o disminuint-la.
 - Revaloritzant un subproducte industrial, potenciant criteris de sostenibilitat i reciclatge.
- La calcinació de l'òxid de magnesi pur provoca allargaments del temps de presa així com en comportament mecànic un cop endurit.
- L'òxid de magnesi pur és massa reactiu provocant reaccions molt ràpides i exotèrmiques, variant els temps de presa segons la quantitat de superfície que estigui en contacte amb l'aire.
- En totes les formulacions estudiades, l'òxid de magnesi reacciona amb el dihidrogenfosfat de potassi per formar una ceràmica (K-estruvita).
- En l'estructura dels ciments formulats amb òxid de magnesi pur sempre queda dihidrogenfosfat de potassi sense reaccionar i en el cas que no s'introdueixin additius per retardar el temps presa existeix M sense reaccionar i es forma a més a més Newberyite i Hidròxid de magnesi (Brucita) degut a la rapidesa de la reacció.
- En les formulacions on s'ha utilitzat òxid de magnesi pur, ha estat necessari una major quantitat d'aigua per l'amassat, presentant un pitjor comportament mecànic.
- L'addició d'àrid millora el seu comportament mecànic, si s'ajusta a Fuller 3000 més. La formació de ceràmiques amb òxid de magnesi pur utilitzant àrids redueix el temps de presa, sobretot incorporant àrids secs i amb mullats empitjoren les característiques mecàniques.

- La formació de l'estructura primària i el posterior reomplert de ciment és realitzable en 1 dia, ja que les estructures primàries endureixen en pocs minuts i el curat del CBPC i el ciment es basen e la pèrdua de l'aigua de pastat.
- Les formulacions de CBPC a base d'òxids de magnesi i difidrogenfosfat de potassi presenten gran adherència un cop endurits en els materials metàl·lics, provocant el ràpid deteriorament dels elements metàl·lics utilitzats en el procés de pastat.
- Les ceràmiques a base d'òxid de magnesi pur permeten ser acolorides mitjançant colorants minerals degut al seva coloració pròpia blanc rosat.
- En la majoria de formulacions es fa necessari la introducció d'àcid bòric per retardar el temps de presa.
- Les resistències mecàniques són pitjors en les formulacions amb òxid de magnesi pur que amb LG, ja que la reacció produïda entre l'òxid de magnesi pur i el dihidrogenfosfat de potassi es produeix massa ràpida i no permet que el material reaccioni adequadament.

7.-ANNEXES

7.1-BIBLIOGRAFIA

1. **Wagh, Arun S.** *Chemically Bonded Phosphate Ceramics*. Oxford : Elsevier, 2004. p. XV,3,21-24,197-242,30, 121-133, 97-111,143.
2. **Formosa, Joan.** *Cemento de fosfato reparadores: Formulaciones basadas en subproductos de magnesio*. Barcelona : Universitat de Barcelona, 2006-2008.
3. **Nicholson, A.D. Wilson i J.W.** *Acid Base Cements*. Cambridge : Cambridge University Press, 1993.
4. **N.E. Eberly, C.V. Gross i W.S. Crowell.** *System zinc oxide, phosphorous pentaoxide, and water at 25° and 37°*. 1920. pág. 1433.
5. **Wisth, P. J.** The ability of zinc phosphate and hydrophosphate cements to seal space bands. s.l. : Angle Orthod, 1972. págs. 395-398.
6. **D. Singh, A.S. Wagh, M. Tlustochowicz i S. Y. Jeong.** *Phosphate ceramic process for macroencapsulation and stabilization of low-level debris wastes*. U.S.A : Pergamon, 1998.
7. **A. I. Borzunov, S.V. D'yakov i P.P. Poluéktov.** *Immobilization of radioactive by embedding in phosphate ceramic*. s.l. : Plenum Publishing Corporation, 2004. Vol. 2.
8. **Jasairi, B. El.** *Rapid repair of concrete pavings*. Londres : Concrete, 1982.
9. **Renna, Ana Inés Fernandez.** *Procedimiento para la obtencion de hidromagnesita*. [ed.] (DIOPMA). Barcelona : Universitat de Barcelona, 2000.
10. **Sharp, B.E.I. Abdelrazig i J.H.** *Phase changes on heating mahnesium phosphate hydrates*. Acta : Thermochem, 1988. págs. 197-215.
11. **A. Wagh, D. Singh i S. Jeong.** *Method of waste stabilizator via chemically bonded phosphate ceramics*. s.l. : U.S. Patent, 1998.
12. **A.S. Wagh, S.Y. Joeng i D. Singh.** *High-Strength phosphate ceramic (cement) using industrial by-product ash and slag*. Kona : Proc. of int. Conf. on High-Strength Concrete, 1997.
13. **Eubank, W.R.** *Calcination studies of Mg oxide*. s.l. : J. Am. Ceram. Soc., 1951. págs. 225-229.
14. **Joeng, A.S. Wagh i S.Y.** *Chemically Bonded Phosphate ceramics: I. A dissolution model of formation*. s.l. : J. Ceram. Soc., 2003. págs. 1838-1844.
15. **AENOR.** UNE-EN 196-3. *Métodos de ensayo cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad dimensional*. Madrid : AENOR, 1996.
16. **AENOR.** UNE-EN: 196-3. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*. Madrid : AENOR, 2005.
17. **AENOR.** UNE-EN: 883-1. *Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado*. Barcelona : AENOR, 1998.
18. **Kirk-Othmer.** *Encyclopedia of Chemical Technology, vol 10*. New York : Wiley Interscience, 1982. pág. 62.

7.2.-ÍNDEX D'IL·LUSTRACIONS

IL·LUSTRACIÓ 1: REALITZACIÓ PAVIMENT PERCOLAT	8
IL·LUSTRACIÓ 2: POSADA EN OBRA PAVIMENT PERCOLAT	10
IL·LUSTRACIÓ 3: USOS CBPC.	18
IL·LUSTRACIÓ 4: PROCÉS OBTENCIÓ LG	35
IL·LUSTRACIÓ 5: BÀSCULA 1	39
IL·LUSTRACIÓ 6: BÀSCULA 2	39
IL·LUSTRACIÓ 7: BÀSCULA 3	39
IL·LUSTRACIÓ 8: PASTADORA	43
IL·LUSTRACIÓ 9: COMPONENTS PESATS	47
IL·LUSTRACIÓ 10: DISSOLUCIÓ DEL BÒRIC	48
IL·LUSTRACIÓ 11: DISSOLUCIÓ MGO	48
IL·LUSTRACIÓ 12: DISSOLUCIÓ FOSFAT	48
IL·LUSTRACIÓ 13: ELEMENTS TEST PRESA	49
IL·LUSTRACIÓ 14: PASTAT MORTER	54
IL·LUSTRACIÓ 15: REOMPLERT ESTRUCTURA PRIMÀRIA.	64
IL·LUSTRACIÓ 16: DIFRACTOGRAMA DEL DIHIDROGENFOSFAT DE POTASSI.	66
IL·LUSTRACIÓ 17: ESPECTRE DE FLUORESCÈNCIA DE RAJOS X QUALITATIU.	67
IL·LUSTRACIÓ 18: ESPECTRE QUALITATIU DEL KH ₂ PO ₄ .	67
IL·LUSTRACIÓ 19: ESPECTRE OBTINGUT PER FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X.	67
IL·LUSTRACIÓ 20: DISTRIBUCIÓ DE LA MIDA DE PARTÍCULA EN VOLUM.	68
IL·LUSTRACIÓ 21: CORBA DE DISTRIBUCIÓ EN NÚMERO.	69
IL·LUSTRACIÓ 22: DIFRACTOGRAMA DEL LG.	72
IL·LUSTRACIÓ 23: DISTRIBUCIÓ DE LA MIDA DE PARTÍCULA EN VOLUM DEL LG.	73
IL·LUSTRACIÓ 24: DISTRIBUCIÓ DE MIDA DE PARTÍCULA EN NOMBRE DEL LG.	73
IL·LUSTRACIÓ 25: CORBA GRANULOMÈTRICA GRANOMAR 350/3 FRONT LA CORBA DE FULLER PER A UNA MMG 3000.	75
IL·LUSTRACIÓ 26: CORBA GRANULOMÈTRICA ZF-VGR 12.-S FRONT LA CORBA DE FULLER PER A UNA MMG 3000.	76
IL·LUSTRACIÓ 27: CORBA GRANULOMÈTRICA ZF-V07-S FRONT LA CORBA DE FULLER PER A UNA MMG 3000.	76
IL·LUSTRACIÓ 28: CORBA GRANULOMÈTRICA 70-80 VS LA CORBA DE FULLER PER A UNA MMG 3000.	77
IL·LUSTRACIÓ 29: CORBA GRANULOMÈTRICA QUARZFIN SE-06 VS LA CORBA DE FULLER PER A UNA MMG 3000.	77
IL·LUSTRACIÓ 30: CORBA GRANULOMÈTRICA SILÍCIA AJUSTADA A FULLER 3000	78
IL·LUSTRACIÓ 31: CORBA GRANULOMÈTRICA SILÍCIA IMITACIÓ GRANOMAR 350/3	78
IL·LUSTRACIÓ 32: RESISTÈNCIA FLEXIÓ I COMPRESSIÓ CEMENTS A BASE DE M A 1 DIA	86
IL·LUSTRACIÓ 33: RESISTÈNCIA FLEXIÓ I COMPRESSIÓ CEMENTS A BASE DE M A 7 DIES	86
IL·LUSTRACIÓ 34: RESISTÈNCIA FLEXIÓ I COMPRESSIÓ CEMENTS A BASE DE LG A 1 DIA.	87
IL·LUSTRACIÓ 35: RESISTÈNCIA FLEXIÓ I COMPRESSIÓ CEMENTS A BASE DE LG A 7 DIES	87
IL·LUSTRACIONS 36: DRX M23-70	89

IL·LUSTRACIÓ 37: DRX M23-70-B0.25	89
IL·LUSTRACIÓ 38: CARACTERITZACIÓ DRX M23-60-F2.5	90
IL·LUSTRACIÓ 39: DRX 55LG-24	90
IL·LUSTRACIÓ 40:COMPARATIVA PASTES ESTUDIADES A DRX.	91
IL·LUSTRACIÓ 41:SEM 55LG-24 (2)	92
IL·LUSTRACIÓ 42: RESISTÈNCIES COMPRESSIÓ. DOSIFICACIÓ 1	99
IL·LUSTRACIÓ 43: RESISTÈNCIES FLEXOTRACCIÓ. DOSIFICACIÓ 1	99
IL·LUSTRACIÓ 44: RESISTÈNCIES COMPRESSIÓ. DOSIFICACIÓ 3	100
IL·LUSTRACIÓ 45: RESISTÈNCIES FLEXOTRACCIÓ. DOSIFICACIÓ 3	100
IL·LUSTRACIÓ 46: RESISTÈNCIES COMPRESSIÓ. DOSIFICACIÓ 4	101
IL·LUSTRACIÓ 47: RESISTÈNCIES FLEXOTRACCIÓ. DOSIFICACIÓ 4	101
IL·LUSTRACIÓ 48: RESISTÈNCIES COMPRESSIÓ. DOSIFICACIÓ 5	102
IL·LUSTRACIÓ 49: RESISTÈNCIES FLEXOTRACCIÓ. DOSIFICACIÓ 5	102
IL·LUSTRACIÓ 50 : RESISTÈNCIES COMPRESSIÓ. DOSIFICACIÓ 6	103
IL·LUSTRACIÓ 51: RESISTÈNCIES FLEXOTRACCIÓ. DOSIFICACIÓ 6	103
IL·LUSTRACIÓ 52: DRX DE LA MOSTRA M23-60-B1-SM	104
IL·LUSTRACIÓ 53: SEM 23M-60-B1-SM	105
IL·LUSTRACIÓ 54: RESULTATS MECÀNICS MGO CALCINAT (MC)	106
IL·LUSTRACIÓ 55:SEM 23MC-60-B0.75-SM	107

7.3.-ÍNDEX DE TAULES

TAULA 1:QUANTITAT P ₂ O ₅ DELS HIDROGENFOSFATS (1).....	20
TAULA 2: RESUM ÒXIDS.....	21
TAULA 3:MATERIALS OBTINGUTS AMB CBCP D'ÒXID DE MAGNESI	23
TAULA 4: NOMENCLATURA PROVETES.....	40
TAULA 5:NOMENCLATURA PROVETES.....	40
TAULA 6: DOSIFICACIONS DE LES PASTES ESTUDIADAES EN LES PROVES PRELIMINARS (ORDRE DE BARREJA)	44
TAULA 7: ORDRES DE BARREJA ESTUDIATS.....	44
TAULA 8: DOSIFICACIONS PROVES PRELIMINARS (OPTIMITZACIÓ).....	45
TAULA 9: DOSIFICACIONS PROVES PRELIMINARS (COMPROVACIÓ FUNCIONAMENT ADDITIUS).....	46
TAULA 10:DOSIFICACIONS CARACTERITZACIÓ CIMENT FRESC (M).....	50
TAULA 11:DOSIFICACIONS CARACTERITZACIÓ CIMENT FRESC (LG).....	51
TAULA 12:DOSIFICACIONS PER A LA CARACTERITZACIÓ MECÀNICA DEL CIMENT ENDURIT	52
TAULA 13:DOSIFICACIONS ESTUDIADAES QUÍMICAMENT	52
TAULA 14:DOSIFICACIÓ BÀSICA DELS MORTERS.....	53
TAULA 15:ÀRIDS UTILITZATS.....	55
TAULA 16:CARACTERITZACIÓ MORTER DOSIFICACIÓ 1	56
TAULA 17:CARACTERITZACIÓ MORTER DOSIFICACIÓ 2	56
TAULA 18:CARACTERITZACIÓ MORTER DOSIFICACIÓ 3	57
TAULA 19:CARACTERITZACIÓ MORTER DOSIFICACIÓ 4	57
TAULA 20:CARACTERITZACIÓ MORTER DOSIFICACIÓ 5	57
TAULA 21:CARACTERITZACIÓ MORTER DOSIFICACIÓ 6	58
TAULA 22:CARACTERITZACIÓ MORTER DOSIFICACIÓ MGO CALCINAT	59
TAULA 23: CARACTERITZACIÓ PAVIMENT. DOSIFICACIONS ESTRUCTURES PRIMÀRIES.	62
TAULA 24:CARACTERITZACIÓ PAVIMENTS. DOSIFICACIONS CEMENTS I MORTERS UTILITZATS.....	63
TAULA 25:ANÀLISI QUÍMIC DE M.	70
TAULA 26:FRX DEL LG.	71
TAULA 27: DOSIFICACIONS DE LES PASTES ESTUDIADAES EN LES PROVES PRELIMINARS (ORDRE DE BARREJA)	79
TAULA 28: ORDRE DE BARREJA ESTUDIATS.....	79
TAULA 29:RESULTATS PROBES PRÈVIES. OPTIMITZACIÓ PASTA.....	81
TAULA 30: RESULTATS PROVES PRELIMINARS (COMPROVACIÓ FUNCIONAMENT ADDITIUS).....	81
TAULA 31:RESULTATS. CARACTERITZACIÓ CIMENT FRESC TEMPS DE PRESA(M).....	83
TAULA 32:RESULTATS. DOSIFICACIONS CARACTERITZACIÓ CIMENT FRESC (LG).....	84
TAULA 33: RESUM MORTERS REALITZATS.....	93
TAULA 34:TEMPS DE PRESA MORTERS. DOSIFICACIÓ 1.....	95
TAULA 35:TEMPS DE PRESA MORTERS. DOSIFICACIÓ 2.....	95
TAULA 36:TEMPS DE PRESA MORTERS. DOSIFICACIÓ 3.....	96
TAULA 37:TEMPS DE PRESA MORTERS. DOSIFICACIÓ 4.....	96
TAULA 38:TEMPS DE PRESA MORTERS. DOSIFICACIÓ 5.....	96

TAULA 39:TEMPS DE PRESA MORTERS. DOSIFICACIÓ 6.....	97
TAULA 40: CARACTERITZACIÓ TEMPS DE PRESA ESTRUCTURA PRIMÀRIA.....	108
TAULA 41: RESULTATS CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURA PRIMÀRIA EN ESTAT ENDURIT.....	110

7.4.-AGRAÏMENTS

En primer lloc voldria agrair a l'equip del Laboratori de Materials de l'EPSEB, per l'ajut que n'he rebut en tot moment. Al director del laboratori i també director d'aquest projecte Sr. Joan Ramon Rosell, als tècnics Dra. Antonia Navarro i Marc Tous, als becaris Thays Almendros, Joan Bestué i especialment a Mariona Serra i Alba Pèrez pel seu suport i ajut en els moments més difícils.

Al departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, per ajudar-me a caracteritzar els productes finals del projecte especialment al codirector d'aquest projecte Sr. Joan Formosa pel suport rebut.

Als membres dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona per resoldre els problemes durant els assajos de DRX i SEM.

A l'empresa Sibelco Minerales S.A., tant a la delegació de València com a la de Barcelona per facilitar els àrids silícics utilitzats en el projecte.

A Aymar S.A. per aportar desinteressadament l'àrid calcari utilitzat en la formació de morters del projecte.

A Grace S.A. per haber cedit mostres d'un dels seus fluïdificants, emprats en les diferents fases del projecte.

Finalment a la meua família per proporcionar-me tot l'ajut rebut en aquests anys i formar-me com a persona, especialment als meus avis.