



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INFLUENCIA DE LA EXPOSICIÓN A AMBIENTES
REALES EN LA MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE MORTEROS SOSTENIBLES
ELABORADOS CON CEMENTOS BINARIOS Y
TERNARIOS

Javier Francisco Ibáñez Gosálvez



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA
Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**INFLUENCIA DE LA EXPOSICIÓN A AMBIENTES
REALES EN LA MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE MORTEROS SOSTENIBLES
ELABORADOS CON CEMENTOS BINARIOS Y
TERNARIOS**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante
JAVIER FRANCISCO IBÁÑEZ GOSÁLVEZ

Tesis Doctoral
Alicante, febrero 2022



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**INFLUENCIA DE LA EXPOSICIÓN A AMBIENTES
REALES EN LA MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE MORTEROS SOSTENIBLES
ELABORADOS CON CEMENTOS BINARIOS Y
TERNARIOS**

JAVIER FRANCISCO IBÁÑEZ GOSÁLVEZ

Tesis presentada para aspirar al grado de
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES, ESTRUCTURAS Y

TERRENO: CONSTRUCCIÓN SOSTENIBLE

Dirigida por:

Dr. JOSÉ MARCOS ORTEGA ÁLVAREZ
Profesor Titular de Universidad

Dra. TERESA PILAR REAL HERRAIZ
Profesora Contratada Doctora

Agradecimientos

Gracias a mi mujer Marién, por su paciencia y comprensión; a mis amigos María y Gabriel por su ánimo constante.

Mi sincero agradecimiento a mis directores de tesis, José Marcos Ortega y Teresa Real, por su dedicación, por su ayuda, por compartir su conocimiento conmigo.

Por último agradecer a Cementos Portland Valderrivas, S.A., haber proporcionado los cementos y adiciones estudiados en esta tesis.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



A mi madre.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Resumen

En la actualidad la búsqueda de vías para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero producidas por la industria cementera constituye un importante campo de investigación. Entre estas vías, destaca la producción de cementos en los que se haya sustituido parcialmente el clínker por adiciones. En esta línea, la producción de cementos comerciales consistentes en mezclas binarias con adiciones es relativamente común. Sin embargo, la producción de cementos comerciales a base de mezclas ternarias es todavía muy baja, al menos en España. En estas mezclas ternarias, el clínker es reemplazado parcialmente por dos adiciones.

En la mayoría estudios experimentales en los cuales se ha analizado el comportamiento de cementos preparados con mezclas ternarias, los materiales estudiados se han mantenido en condiciones de laboratorio hasta la fecha de ensayo. Las condiciones ambientales en las que se produce el fraguado y el endurecimiento de los materiales base cemento que forman parte de los elementos constructivos reales frecuentemente difieren bastante de las condiciones ideales en las que se estudian estos materiales en laboratorio. Esto puede afectar al desarrollo de su microestructura y en consecuencia a las propiedades mecánicas y a la durabilidad de estos materiales. Además, la gran variabilidad de condiciones climáticas que se pueden dar en función de la ubicación geográfica del lugar de exposición, aumenta la complejidad a la hora de plantear estudios en los que se analice el comportamiento de materiales base cemento en ambientes reales.

En vista de todo lo anterior, en este trabajo se ha estudiado la influencia de diferentes ambientes de exposición en la microestructura y parámetros relacionados con las propiedades de durabilidad y mecánicas de morteros de cemento preparados con mezclas binarias y ternarias con incorporación de caliza, ceniza volante y escoria de alto horno. Las mezclas binarias y ternarias estudiadas cumplen las prescripciones de un cemento comercial normalizado tipo CEM II/B, de acuerdo con la norma española y europea UNE-EN 197-1. También se han estudiado morteros elaborados con cemento Portland sin adiciones tipo CEM I, que han servido como referencia de

comportamiento. Por lo que respecta a las condiciones de exposición, se han estudiado dos ambientes reales in situ compatibles con las clases XC3 y XC4 definidas en el Eurocódigo 2, así como un ambiente óptimo de laboratorio, tomado como referencia.

Por lo que respecta a las técnicas experimentales empleadas, para estudiar la microestructura de los morteros se ha empleado la porosimetría de intrusión de mercurio y se ha determinado la resistividad eléctrica de forma no destructiva. En lo que atañe a los parámetros relacionados con la durabilidad, se determinaron la absorción de agua tras inmersión y la profundidad del frente de carbonatación. Además, se obtuvo de forma indirecta el coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario a partir de la resistividad eléctrica en probetas saturadas. En relación a las propiedades mecánicas, se estudiaron las resistencias a compresión y a flexión, y se realizó un seguimiento de la velocidad de impulsos ultrasónicos en los morteros analizados. La edad máxima de ensayo fue de 250 días.

En lo que atañe a los resultados obtenidos, los morteros expuestos al ambiente real compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2 mostraron en general un aumento de la porosidad total, una pérdida de refinamiento de la microestructura, un incremento de la profundidad del frente de carbonatación y una reducción de sus resistencias mecánicas con el tiempo. Esto podría deberse principalmente a un secado progresivo del material, dificultando el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas, y dando lugar probablemente a la formación de microfisuras por retracción. A estos resultados también contribuiría, aunque en menor medida, el desarrollo de carbonatación. Por otra parte, al cabo de 250 días de exposición, los morteros preparados con mezclas binarias que incorporaban escoria y ceniza volante y con la mezcla ternaria con ambas adiciones, presentaron en general un mayor refinamiento de la estructura porosa y unas propiedades mecánicas similares o incluso mejores que los morteros de referencia sin adiciones. Por el contrario, también se observó en este ambiente que la incorporación de caliza en las mezclas ternarias trajo consigo un menor refinamiento de la microestructura y una reducción de las resistencias mecánicas en los morteros.

Para los morteros expuestos a un ambiente real in situ compatible con la clase de exposición XC3 del Eurocódigo 2, también se observó una pérdida de refinamiento de la microestructura con el tiempo en todos los morteros analizados. Esto podría estar relacionado principalmente con el desarrollo del proceso de carbonatación, debido al CO₂ presente en el ambiente, con la posible contribución de la retracción por secado a causa de la menor humedad relativa en el ambiente. A pesar de ello, los morteros preparados con mezclas binarias y ternarias con al menos una adición activa también mostraron en general un mayor refinamiento de estructura porosa a edades elevadas en comparación con los morteros de referencia. En relación a la carbonatación, ésta alcanzó mayores profundidades en los morteros binarios y ternarios analizados que en los de referencia. Por último, las resistencias mecánicas de los morteros apenas variaron o incluso disminuyeron con el tiempo independientemente de su composición. En este ambiente, también es de destacar que los morteros binarios con escoria y ceniza volante y el mortero ternario con ambas adiciones presentaron el mejor comportamiento mecánico a los 250 días en este ambiente, similar a los morteros de referencia.

Finalmente, si se comparan los resultados obtenidos al cabo de 250 días en los tres ambientes estudiados, indicar que todos los morteros estudiados mostraron una microestructura más refinada y mejor comportamiento mecánico en el ambiente óptimo, en comparación con los ambientes reales. El ambiente correspondiente a la clase XC3 afectó de forma más negativa al desarrollo de la microestructura a edades elevadas de exposición del mortero de referencia, del mortero binario con ceniza volante y del mortero ternario con escoria y ceniza volante. Por otro lado, el ambiente compatible con la clase XC4 tuvo unos efectos negativos mayores a largo plazo en la red porosa del mortero binario con escoria y de los morteros binarios y ternarios con adición de caliza. Las profundidades del frente de carbonatación a largo plazo fueron mayores en el ambiente clase XC3 que en el compatible con la clase XC4. Para terminar, la resistencia a compresión al cabo de 250 días fue en general ligeramente inferior en el ambiente correspondiente a la clase XC3, mientras que se observó una menor resistencia a flexión a largo plazo en el ambiente compatible con la clase XC4.

Abstract

Nowadays, the search for ways to reduce greenhouse gas emissions produced by the cement industry is an important field of investigation. Among these ways, it is interesting to highlight the production of cements in which clinker has been partially replaced by additions. In this line, the production of commercial cements consisting of binary binders with additions is relatively common. However, the production of commercial cements based on ternary binders is still very low, at least in Spain. In these ternary blends, the clinker is partially replaced by two additions.

In most experimental studies in which the behaviour of cements prepared with ternary binders has been analysed, the materials studied have been kept in laboratory conditions until the testing date. The environmental conditions under which is produced the setting and hardening of cement-based materials belonging to real construction elements often differ significantly from the ideal conditions under which these materials are studied in the laboratory. This can affect the development of their microstructure and consequently the mechanical properties and durability of these materials. In addition, the great variability of climatic conditions that can occur depending on the geographical location of the exposure site increases the complexity of the studies which aim to analyse the behaviour of cement-based materials in real environments.

In view of that, in this work it has been studied the influence of different exposure environments on the microstructure and parameters related to the durability and mechanical properties of cement mortars prepared with binary and ternary binders which incorporated limestone, fly ash and ground granulated blast furnace slag as additions. The binary and ternary binders studied were compatible with the requirements of a standardised commercial cement type CEM II/B, in accordance with the Spanish and European standard UNE-EN 197-1. Mortars made with ordinary Portland cement without additions, CEM I type, have also been studied, which have been used as a reference of behaviour. With regard to exposure conditions, two real in situ environments compatible with exposure classes XC3 and XC4 defined by the

Eurocode 2 were studied, as well as an optimum laboratory environment, taken as a reference.

Regarding the experimental techniques performed, in order to study the microstructure, mercury intrusion porosimetry and non-destructive electrical resistivity were used. In relation to the durability-related parameters, water absorption after immersion and the carbonation front depths were determined. In addition, the steady-state chloride diffusion coefficient was obtained indirectly from the electrical resistivity of water saturated specimens. With respect to the mechanical properties, compressive and flexural strengths were studied, and the ultrasonic pulse velocity of the analyzed mortars studied was also measured. The maximum testing age was 250 days.

In relation to the results obtained, the mortars exposed to the real environment compatible with the exposure class XC4 of Eurocode 2 showed in general an increase in total porosity, a loss of microstructure refinement, a rise in the carbonation front depths and a reduction of their mechanical strengths with time. This could be mainly due to a progressive drying of the material, which would make more difficult the development of hydration and pozzolanic reactions, and probably leading to the formation of shrinkage microcracks. After 250 days of exposure, mortars prepared with binary binders which incorporated slag and fly ash and with the ternary binder with both additions, showed in general a greater refinement of the microstructure and similar or even better mechanical properties than the reference mortars without additions. In contrast, it has also been observed in this environment that the incorporation of limestone in the ternary binders produced a less refinement of the microstructure and reduced the mechanical strengths of the mortars.

For mortars exposed to the real in-situ environment compatible with exposure class XC3 of Eurocode 2, a loss of microstructure refinement over time has also been observed for all mortars analysed. This could be mainly related to the development of the carbonation process, due to the CO₂ present in the environment, with the possible contribution of drying shrinkage produced by the lower relative humidity in the environment. Despite that, mortars prepared with binary and ternary binders with at

least one active addition also showed in general a higher refinement of the pore structure at later ages compared to the reference mortars. Regarding the carbonation, it reached greater depths in the binary and ternary mortars analysed than in the reference mortars. The mechanical strengths of the mortars hardly changed or even decreased over time regardless of their composition. In this environment, it is also noteworthy that the binary mortars with slag and fly ash and the ternary mortar with both additions showed the best mechanical behaviour at 250 days in this environment, similar to the reference mortars.

Finally, comparing the results obtained after 250 days of exposure of the three environments studied, it can be indicated that all the analyzed mortars showed a more refined microstructure and better mechanical behaviour in the optimum environment, compared to the real environments. The environment compatible with exposure class XC3 affected more negatively the development of the microstructure at higher exposure ages of the reference mortar, the binary mortar with fly ash and the ternary mortar with both slag and fly ash additions. On the other hand, the environment compatible with class XC4 produced higher negative effects in the long term on the pore network of the binary mortar with slag and the binary and ternary mortars with limestone addition. The carbonation front depths at 250 days were higher for the class XC3 environment than for that compatible with class XC4. Lastly, the compressive strength after 250 days was in general slightly lower for the class XC3 environment, while a lower long-term flexural strength was observed for the class XC4 environment.

Índice

<u>Sección Primera. Síntesis general de la tesis</u>	1
Capítulo 1. Introducción	3
1.1. Estrategias para incrementar la contribución a la sostenibilidad del sector de la construcción	5
1.1.1. Estrategia Española de Economía Circular “España Circular 2030” (EEEC)	5
1.1.2. El sector de la construcción y la sostenibilidad.....	8
1.1.2.1. <i>Estrategias generales para mejorar la sostenibilidad en la construcción.</i>	8
1.1.2.2. <i>Estrategias para la sostenibilidad recogidas en el Código Estructural.</i>	10
1.1.2.3. <i>Otras estrategias para la sostenibilidad en la construcción: Lean Construction.</i>	12
1.1.3. Estrategias para mejorar la sostenibilidad de la industria del cemento.	15
1.2. Adiciones normalizadas al cemento	20
1.2.1. Escoria granulada de alto horno (S)	20
1.2.2. Puzolanas (P, Q).....	24
1.2.3. Cenizas volantes (V,W).....	25
1.2.4. Esquisto calcinado (T).....	32
1.2.5. Caliza (L, LL)	33
1.2.6. Humo de sílice (D)	34
1.3. Producción de cementos comerciales con adiciones	35
1.3.1. Clasificación de cementos en España.	35
1.3.2. Producción y consumo de cemento en España	38
1.3.3. Producción española de cementos de adición	41

1.3.4. Cementos comerciales con mezclas ternarias en España.....	43
1.4. Estudios de materiales base cemento que contribuyan a la sostenibilidad expuestos a ambientes reales in situ	44
1.5. Referencias	52
Capítulo 2. Objetivos, estructura y justificación de la unidad temática	65
2.1. Objetivos e hipótesis de partida	67
2.2. Estructura de la tesis doctoral	69
2.3. Trabajos presentados y justificación de la unidad temática	70
Capítulo 3. Resumen y discusión de resultados	75
3.1. Metodología	77
3.1.1. Materiales empleados y preparación de probetas.....	77
3.1.2. Ambientes de exposición.....	80
3.1.2.1. <i>Ambiente óptimo de laboratorio.</i>	80
3.1.2.2. <i>Ambiente real en las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase XC4 del Eurocódigo 2.</i>	80
3.1.2.3. <i>Ambiente real correspondiente a la clase XC3 del Eurocódigo 2.</i>	83
3.1.3. Técnicas experimentales.....	84
3.1.3.1. <i>Porosimetría de intrusión de mercurio.</i>	85
3.1.3.2. <i>Resistividad eléctrica.</i>	86
3.1.3.3. <i>Análisis térmico diferencial.</i>	87
3.1.3.4. <i>Absorción de agua.</i>	87
3.1.3.5. <i>Coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario.</i>	87
3.1.3.6. <i>Profundidad del frente de carbonatación.</i>	88
3.1.3.7. <i>Resistencias mecánicas.</i>	88
3.1.3.8. <i>Velocidad de impulsos ultrasónicos.</i>	89

3.2. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio en un ambiente óptimo de laboratorio	89
3.3. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio en un ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2.....	98
3.4. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio en un ambiente real in situ correspondiente a la clase de exposición XC3 definida en el Eurocódigo 2	109
3.5. Resumen de la comparativa entre los resultados más relevantes obtenidos en los diferentes ambientes	121
3.6. Referencias	123
<u>Sección Segunda. Trabajos publicados</u>	131
Capítulo 4. Artículo primero: <i>“Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone”</i>	133
Capítulo 5. Artículo segundo: <i>“Effects of a real exposure class XC4 Mediterranean climate environment in the behavior of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone”</i>	155
Capítulo 6. Artículo tercero: <i>“Performance of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone exposed to a real environmental condition compatible with exposure class XC3”</i>	181

<u>Sección Tercera. Trabajos no publicados</u>	205
Capítulo 7. Comparativa de las propiedades de los morteros entre los ambientes estudiados	207
7.1. Comparativa del desarrollo de la microestructura en los diferentes ambientes estudiados.....	209
7.2. Comparativa de la evolución de los parámetros relacionados con la durabilidad y las propiedades mecánicas en los diferentes ambientes estudiados.....	215
7.3. Referencias	224
<u>Sección Cuarta. Conclusiones</u>	227
Capítulo 8. Conclusiones	229
8.1. Conclusiones obtenidas respecto al estudio en un ambiente óptimo de laboratorio	231
8.2. Conclusiones obtenidas respecto al estudio en un ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2.....	233
8.3. Conclusiones obtenidas respecto al estudio en un ambiente real in situ correspondiente a la clase de exposición XC3 definida en el Eurocódigo 2.....	234
8.4. Conclusiones generales resultantes de la comparativa entre los resultados obtenidos en los diferentes ambientes estudiados.....	236
8.5. Futuras líneas de investigación.....	239
8.6. Publicaciones y comunicaciones a congresos relacionadas con este trabajo.....	240

Índice de figuras

Capítulo 1. Introducción

- Figura 1.1.** Variación del coeficiente de difusión de cloruros a 28 días en pastas de cemento con diferente porcentaje de escorias de alto horno, a la edad de 28 días. Las probetas fueron expuestas a una temperatura de 21°C hasta su ensayo. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados de Geiseler et al.23
- Figura 1.2.** Evolución de la porosidad total en pastas de cemento con diferentes porcentajes de reemplazo de clínker por cenizas volantes (hasta el 60%) hasta 365 días. La gráfica está elaborada a partir de los datos publicados por Wang et al.29
- Figura 1.3.** Cambios en el coeficiente de migración de cloruros hasta 90 días en hormigones con diferentes contenidos de cenizas volantes. La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Jain et al.30
- Figura 1.4.** Resistencia a compresión a 28 días en pastas de cemento según su contenido de cenizas volantes. Hasta la edad de ensayo las probetas se mantuvieron sumergidas en agua a 25°C. La gráfica ha sido elaborada a partir de los resultados publicados por Nochaiya et al.31
- Figura 1.5.** Variación de la resistencia a compresión hasta 90 días de acuerdo con los resultados publicados por Chindapasirt et al. en pastas de cemento Portland y con porcentajes de cenizas volantes de un 20% y un 40%.....32
- Figura 1.6.** Evolución de la producción de cemento en España desde 1973 hasta 2019, realizada a partir de los datos publicados por OFICEMEN y la Secretaría General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo....40

Figura 1.7. Evolución de la producción por tipos de cemento en el período 1999-2014. Esta gráfica se ha elaborado a partir de los datos publicados en los Anuarios de OFICEMEN42

Figura 1.8. Desglose de la Figura 1.7, donde únicamente se recoge la evolución de los cementos tipo III, IV, V y VI en el período 1999-2014. Esta gráfica se ha elaborado a partir de los Anuarios de OFICEMEN.....42

Capítulo 3. Resumen y discusión de resultados

Figura 3.1. Imagen de algunas de las probetas estudiadas en este trabajo en la estación de exposición real a las condiciones del clima Mediterráneo81

Figura 3.2. Evolución de la temperatura máxima, mínima y media diaria registradas en la estación de exposición real compatible con la clase XC4 durante el período de estudio.....82

Figura 3.3. Humedad relativa máxima, mínima y media diaria registradas en el ambiente real compatible con la clase XC4 durante el tiempo de exposición estudiado82

Figura 3.4. Fotografía de algunas de las probetas estudiadas en este trabajo en la estación de exposición real correspondiente a la clase XC3.84

Capítulo 4. Artículo primero: “*Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone*”

Figure 1. Total porosity results noted for the analyzed binders141

Figure 2. Pore size distributions obtained for the different types of mortar studied142

Figure 3. Evolution of the electrical resistivity for the different binders studied142

Figure 4.	Derivate of weight versus temperature curves and areas of the portlandite peak obtained at 28 hardening days for different binders studied	143
Figure 5.	Derivate of weight versus temperature curves and areas of the portlandite peak obtained at 250 hardening days for different mortars analyzed	144
Figure 6.	Results of absorption after immersion obtained for the analyzed mortars	144
Figure 7.	Steady-state chloride diffusion coefficient results noted for the studied binders	145
Figure 8.	Compressive strength results for the different kinds of mortars tested	146
Figure 9.	Flexural strength results observed for the analyzed binders.....	146
Figure 10.	Evolution of ultrasonic pulse velocity for the types of mortars studied	147

Capítulo 5. Artículo segundo: “Effects of a real exposure class XC4 Mediterranean climate environment in the behavior of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone”

Figure 1.	Location of the exposure site (black line squares). The specimens were placed on the roof of a detached house located in Orxeta town (Alicante province, Spain), and they were not protected from the weather conditions. The satellite images were obtained using the Google Earth software (Version 7.3.4, Mountain View, CA, USA).	162
Figure 2.	Temperature registered in the exposure station along the time period studied.....	163
Figure 3.	Relative humidity registered in the exposure station along the time period studied	163

Figure 4. Absolute maximum, absolute minimum, and variation interval of the average daily temperature and relative humidity at which the samples tested at 28 and 250 days were exposed.....164

Figure 5. Daily rainfall registered in the station over the exposure period164

Figure 6. Results of total porosity for the analyzed binders. In this figure and in the next figures, the mean value of the parameter obtained for each binder is represented. In addition, the error bars represent the standard deviation166

Figure 7. Pore size distributions obtained for the studied mortars167

Figure 8. Electrical resistivity results noted for the analyzed mortars.....167

Figure 9. Results of absorption after immersion for the studied binders.....168

Figure 10. Results of steady-state chloride diffusion coefficient obtained from resistivity of water-saturated samples169

Figure 11. Carbonation front depths noted for the different binders studied169

Figure 12. Compressive strength results for the studied binders170

Figure 13. Results of flexural strength noted for the analyzed mortars170

Figure 14. Ultrasonic pulse velocity results observed for the different types of mortars tested171

Capítulo 6. Artículo tercero: “*Performance of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone exposed to a real environmental condition compatible with exposure class XC3*”

Figure 1. Results of total porosity for the studied mortars. In this figure and in the next figures, the mean value of the parameter obtained for each type of mortar is represented. The error bars represent the standard deviation.....190

Figure 2. Pore size distributions noted for the analyzed binders190

Figure 3. Electrical resistivity results for the different types of mortars tested.....191

Figure 4.	Results of absorption after immersion noted for the studied series..	192
Figure 5.	Steady-state chloride diffusion coefficient results obtained for the analyzed mortars	192
Figure 6.	Carbonation front depths observed at 28 and 250 days for the characterized binders	193
Figure 7.	Compressive strength results noted for the analyzed mortars	193
Figure 8.	Flexural strength results for the different mortars tested.....	194
Figure 9.	Ultrasonic pulse velocity results observed for the analyzed binders..	194

Capítulo 7. Comparativa de las propiedades de los morteros entre los ambientes estudiados

Figura 7.1.	Resultados de porosidad total obtenidos a 28 días en los tres ambientes estudiados	210
Figura 7.2.	Distribuciones de poros por tamaños obtenidas a la edad de 28 días.....	210
Figura 7.3.	Resultados de porosidad total a 250 días	212
Figura 7.4.	Distribuciones de poros por tamaños a 250 días de edad	213
Figura 7.5.	Resultados a 28 días del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario	216
Figura 7.6.	Resultados del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario a la edad de 250 días	217
Figura 7.7.	Profundidades del frente de carbonatación registradas a 28 días	218
Figura 7.8.	Profundidades del frente de carbonatación medidas a la edad de 250 días.....	219
Figura 7.9.	Resultados de la resistencia a compresión a 28 días	220
Figura 7.10.	Resistencias a flexión obtenidas a 28 días de edad	220
Figura 7.11.	Resultados de la resistencia a compresión al cabo de 250 días	222
Figura 7.12.	Resultados de la resistencia a flexión a la edad de 250 días	222
Figura 7.13.	Evolución de la velocidad de impulsos ultrasónicos en los morteros de referencia	223

Figura 7.14. Variación con el tiempo de la velocidad de impulsos ultrasónicos
en las probetas de la serie SL223



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice de tablas

Capítulo 1. Introducción

Tabla 1.1. Los 27 cementos comunes definidos en la norma UNE-EN 197-137

Tabla 1.2. Cementos fabricados en España en el año 2021 (fuente IECA)39

Capítulo 3. Resumen y discusión de resultados

Tabla 3.1. Designación de los morteros estudiados y su porcentaje en peso de cemento CEM I y adiciones78

Capítulo 4. Artículo primero: *“Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone”*

Table 1. Designation of the mortars studied and percentage (in weight) of CEM I and additions139

Capítulo 5. Artículo segundo: *“Effects of a real exposure class XC4 Mediterranean climate environment in the behavior of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone”*

Table 1. Designation of the mortars studied and percentage (in weight) of CEM I and additions161

Table 2. Chemical components of limestone, fly ash, and blast-furnace slag..161

Capítulo 6. Artículo tercero: *“Performance of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone exposed to a real environmental condition compatible with exposure class XC3”*

Table 1.	Designation of the mortars prepared and percentage (in weight) of the binder components	187
Table 2.	Chemical composition of the additions used in this work	187



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Sección Primera

Síntesis general de la tesis



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1

Introducción

En este capítulo introductorio del trabajo, en primer lugar se tratarán las estrategias para incrementar la contribución a la sostenibilidad del sector de la construcción en general y de forma específica en la industria del cemento. En segundo lugar, se describirán las adiciones normalizadas que es posible emplear en cementos comerciales de acuerdo con la normativa vigente, para a continuación tratar la producción de los cementos que incorporan estas adiciones en España. Por último, se realizará una revisión bibliográfica donde se expongan los principales trabajos relacionados con la exposición a ambientes reales in situ de materiales base cemento que contribuyan a la sostenibilidad.

1.1. Estrategias para incrementar la contribución a la sostenibilidad del sector de la construcción.

En este apartado se va a tratar de contextualizar el marco actual que conduce a la búsqueda de soluciones para mejorar la sostenibilidad del sector de la construcción en general y particularmente de la industria del cemento. Para ello, en primer lugar se describirán brevemente los principales aspectos de la estrategia “España Circular 2030”, para después tratar de forma más concreta la sostenibilidad en la construcción, mostrando las estrategias para ello, como las establecidas en el Código Estructural o el sistema “Lean Construction”. Finalmente, la última parte de este apartado se dedicará a describir las estrategias específicas para mejorar la sostenibilidad de la industria del cemento.

1.1.1. Estrategia Española de Economía Circular “España Circular 2030” (EEEC).

El 2 de Diciembre de 2015, la Comisión Europea aprobó el conocido como “Paquete de economía circular”. Este documento establece algunas pautas para garantizar un crecimiento sostenible en la Unión Europea mediante la utilización de los recursos de una manera más inteligente y sostenible.

La Estrategia Española de Economía Circular “España Circular 2030” (EEEC) [1], aprobada por Acuerdo del Consejo de Ministros el 2 de junio de 2020, establece las bases para impulsar un nuevo modelo de producción y consumo en el que el valor de productos, materiales y recursos se mantengan en la economía durante el mayor tiempo posible, en la que se reduzcan al mínimo la generación de residuos y se aprovechen con el mayor alcance posible los que no se pueden evitar [1]. De este modo, esta estrategia contribuye así a los esfuerzos de España por lograr una economía sostenible, descarbonizada, eficiente en el uso de los recursos y competitiva [1].

Los objetivos establecidos por la EEEC para el año 2030 son los siguientes [1]:

- Reducir en un 30% el consumo nacional de materiales en relación con el PIB, tomando como año de referencia el 2010.
- Reducir la generación de residuos un 15% respecto de lo generado en 2010.
- Reducir la generación residuos de alimentos en toda cadena alimentaria: 50% de reducción per cápita a nivel de hogar y consumo minorista y un 20% en las cadenas de producción y suministro a partir del año 2020, contribuyendo así a los objetivos de desarrollo sostenible.
- Incrementar la reutilización hasta llegar al 10% de los residuos municipales generados.
- Reducir la emisión de gases de efecto invernadero por debajo de los 10 millones de toneladas de CO₂ equivalente.
- Mejorar un 10% la eficiencia en el uso del agua.

La EEEC se materializará a través de sucesivos planes de acción trienales. El primero de ellos se denomina “I Plan de Acción de Economía Circular 2021-2023” [2]. Este plan se divide en 5 ejes y 3 líneas de actuación [2], dentro de los cuales, se agrupan las medidas individuales propuestas a desarrollar entre 2021 y 2023 encaminadas a lograr los objetivos definidos por la EEEC para el año 2030. De forma resumida, estas medidas establecidas por eje y línea de actuación pretenden lo siguiente según se indica textualmente en el propio plan [2]:

- Eje de actuación “Producción”: promover el diseño/rediseño de procesos y productos para optimizar el uso de recursos naturales no renovables en la producción, fomentando la incorporación de materias primas secundarias y materiales reciclados y minimizando la incorporación de sustancias nocivas, de cara a obtener productos que sean más fácilmente reciclables y reparables, reconduciendo la economía hacia modos más sostenibles y eficientes.
- Eje de actuación “Consumo”: reducir la huella ecológica mediante una modificación de las pautas hacia un consumo más responsable que evite el desperdicio y las materias primas no renovables.
- Eje de actuación “Gestión de los Residuos”: aplicar de manera efectiva el principio de jerarquía de los residuos, favoreciendo de manera sustancial la prevención (reducción), la preparación para la reutilización y el reciclaje de los residuos.
- Eje de actuación “Materias primas secundarias”: garantizar la protección del medio ambiente y la salud humana reduciendo el uso de recursos naturales no renovables y reincorporando en el ciclo de producción los materiales contenidos en los residuos como materias primas secundarias.
- Eje de actuación “Reutilización y depuración del agua”: promover un uso eficiente del recurso agua, que permita conciliar la protección de la calidad y cantidad de las masas acuáticas con un aprovechamiento sostenible e innovador del mismo.
- Línea de actuación “Investigación, innovación y competitividad”: impulsar el desarrollo y aplicación de nuevos conocimientos y tecnologías para promover la innovación en procesos, productos, servicios y modelos de negocio, impulsando la colaboración público-privada, la formación de investigadores y personal de I+D+i y favoreciendo la inversión empresarial en I+D+i.
- Línea de actuación “Participación y sensibilización”: fomentar la implicación de los agentes económicos y sociales en general, y de la

ciudadanía en particular, para concienciar de los retos medioambientales, económicos y tecnológicos actuales, y de la necesidad de generalizar la aplicación del principio de jerarquía de los residuos.

- Línea de actuación “Empleo y formación”: promover la creación de nuevos puestos de trabajo, y la mejora de los ya existentes, en el marco que ofrece la Economía Circular.

1.1.2. El sector de la construcción y la sostenibilidad.

1.1.2.1. Estrategias generales para mejorar la sostenibilidad en la construcción.

La implicación de las administraciones públicas y la concienciación de los agentes intervinientes en la construcción, han inducido una manera sostenible de afrontar la construcción. Hace treinta años hablar de sostenibilidad en el sector de la construcción en España, no significaba nada.

La sostenibilidad del sector de la construcción se fundamenta básicamente en un único precepto [2] que es el ahorro en todas sus facetas, desde el ahorro energético hasta el económico, pasando por la cantidad de recursos (mano de obra, maquinaria, materiales a utilizar) y por la reducción en la producción de desperdicios. Esto se traduce en tres aspectos tales como no pedir, ni consumir más materiales de los estrictamente necesarios, optimizar los tiempos y recursos asociados a la ejecución de cada unidad de obra, y relacionar de forma armónica y eficiente todas las actividades constructivas que conforman la obra a construir.

Estas tres premisas, íntimamente relacionadas con la filosofía del *Lean production* [3] o producción ajustada (utilizar menos de "todo"), desembocan en la búsqueda de la sostenibilidad en el sector de la construcción mediante la adopción de las siguientes medidas:

- El criterio en la selección de materiales tanto a nivel de proyecto como de contratista, para seleccionar aquellos materiales cuya fabricación sea más sostenible.

- Una planificación cuidadosa y eficiente revisada periódicamente.
- El empleo de materiales próximos geográficamente o disponibles en la zona de obras, y que no supongan un incremento del transporte a obra desde origen.
- Elección de aquellos materiales que requieran menor elaboración en su proceso de fabricación.
- La visión a nivel de proyecto de diseños que tengan en cuenta los criterios de sostenibilidad.
- La adopción e implementación por parte de las constructoras de procedimientos constructivos sostenibles.
- La generación de desperdicios y residuos derivados de la aplicación en obra de los productos del punto anterior.
- La eficiencia del proceso constructivo para la puesta en obra.
- La reutilización de materiales.
- La implementación cuando sea posible, de sumideros de CO₂.

Por otra parte, se recuerda que todas las actividades constructivas que integran la ejecución de una obra constan de mano de obra, maquinaria y materiales. La incidencia de la mano de obra en la sostenibilidad, está directamente relacionada con la especialización y con la formación de esa mano de obra, pues cuanto más eficiente sea, menor nivel de desperdicio va a generar, además de tener un mayor aprovechamiento de los recursos que se pongan a su alcance para desarrollar su labor, es decir mayor conocimiento, mayor ahorro y mayor aprovechamiento y eficiencia. Dados los ciclos de este sector, y el modelo productivo actual, la adquisición de destrezas se realiza por una combinación de experiencia adquirida y formación, con porcentajes de participación muy dispares de estas dos variables.

La construcción, y en particular la obra pública, tiene una gran dependencia de la inversión pública, por lo que las recesiones cíclicas de la economía abocan a la destrucción de un tejido laboral con experiencia y especializado, que necesariamente ha de ser renovado o reemplazado en la siguiente cresta económica de la obra pública o la edificación. La maquinaria que se emplea en la construcción, y gracias a los

sistemas de control y verificación desde su fabricación, hacen que tenga unos estándares de calidad ambiental debido a su mejora en cuanto a la eficiencia de los motores. Este aspecto está regulado y tutelado por la administración, aunque es importante la participación e implicación de las constructoras en emplear únicamente maquinaria en perfecto estado, a través de la aplicación de los procedimientos recogidos en la norma ISO 14001 [4].

Pero sin lugar a dudas, dónde más puede inducirse un criterio sostenible en la construcción, es en la elección de los materiales a emplear o en la fabricación de los mismos. En ello es dónde más relevancia y aplicación tiene una política sostenible, pues su incidencia en la sostenibilidad de la construcción tiene un peso determinante. Por lo tanto, el empleo de materiales reciclados, la utilización de los recursos naturales próximos a la obra o de aquellos que tradicionalmente se han utilizado por su proximidad y abundancia, contribuirían en mayor medida a una reducción de la huella de carbono, aportando de este modo una mayor sostenibilidad en el ámbito de la construcción.

1.1.2.2. Estrategias para la sostenibilidad recogidas en el Código Estructural.

Uno de los principales aspectos incluidos en esta norma [5] es evaluar la sostenibilidad de las estructuras teniendo en cuenta las características prestacionales, ambientales, sociales y económicas que aportan los agentes que participan en su proyecto y ejecución, para lo cual proporciona un método objetivo.

En el artículo 6 (“Contribución a la sostenibilidad”) del capítulo 2 (“Bases generales para la contribución de la estructura a la sostenibilidad”) es donde se regula la estrategia de sostenibilidad del Código Estructural [5]. Concretamente en el apartado 6.2 (“Criterios generales”) se indica que es la Propiedad, es decir el promotor público o privado quien define el nivel de contribución a la sostenibilidad de la estructura, que será evaluada según el anejo 2 del Código [5]. A este respecto, para que una estructura pueda considerarse sostenible ha de cumplir los requisitos de la legislación vigente [6] en relación a la utilización sostenible de los recursos naturales.

En lo referente a la temática abordada en esta tesis doctoral, la reutilización de materiales y el empleo de materiales secundarios que favorezcan la reciclabilidad en la industria de la construcción, como es el uso de subproductos industriales, entraría de lleno en lo estipulado en la legislación vigente [6] acerca de la utilización sostenible de los recursos naturales. Además, en el caso particular de los cementos que incorporan estos subproductos industriales, además de la mencionada reducción en el empleo de recursos naturales, también se disminuiría la emisión de CO₂ a la atmósfera y el consumo de energía en la producción de cemento, al ser necesaria menor cantidad de clínker en su fabricación.

Por otra parte, en el Artículo 7 (“Distintivo de sostenibilidad oficialmente reconocido”) del Código Estructural [5] se establece el procedimiento para obtener el reconocimiento oficial de distintivos de sostenibilidad de cada producto o proceso que forme parte de la estructura. Al respecto, el Código Estructural incluye un modelo voluntario mediante el cual la propiedad puede evaluar la contribución a la sostenibilidad de los diferentes agentes que intervienen en la estructura [5]. Los parámetros utilizados en este modelo [5] abarcan aspectos tales como el reciclado de materiales, las emisiones de gases de efecto invernadero, la utilización de energías renovables, el consumo de energía o agua, el control de emisiones y ruidos, entre otros, valorando el compromiso de todos estos agentes más allá del mínimo exigido por la legislación vigente.

En particular, en su Anejo 2 el Código Estructural [5] establece los criterios para evaluar la contribución de la estructura a la sostenibilidad, para lo cual tiene en cuenta los agentes involucrados en la estructura, como el proyectista, el constructor y los fabricantes de productos, considerando las características ambientales, económicas y sociales. Concretamente, en este Anejo 2 se definen y detallan cuatro parámetros para determinar la contribución a la sostenibilidad de una estructura. Estos parámetros, cuyo cálculo recoge este anejo, son, el índice de contribución de la estructura a la sostenibilidad (ICES), el índice de contribución del proceso a la sostenibilidad (ICPS), el índice de contribución del agente a la sostenibilidad (ICAS), y el índice complementario

de contribución a la sostenibilidad (ICS). Además, este Anejo 2 incluye dos apéndices en los cuales se desarrollan y desglosan respectivamente los índices ICAS e ICS.

1.1.2.3. Otras estrategias para la sostenibilidad en la construcción: Lean Construction.

El sistema de producción Lean [3], fue desarrollado por Toyota en el siglo XX, después de la Segunda Guerra Mundial. El término “lean”, que en español significa magro, libre de grasa, de piel y de partes que nos son útiles, es un sistema o filosofía productiva, que se fundamenta en consumir menos de todo, es decir en no desperdiciar, lo que enlaza directamente con el núcleo de lo que debe ser la sostenibilidad, el empleo de menos recursos en todos los niveles productivos. Este sistema busca eliminar aquellos desperdicios, actividades y operaciones que no añaden valor al producto final. Por lo tanto, Lean [3] es un sistema de producción basado en obtener el producto correcto en el lugar, momento y cantidad correctos, evitando el despilfarro y manteniendo una flexibilidad y adaptabilidad que le permiten estar abierto a cambios y a una continua mejora.

El desarrollo del detalle y la puesta en marcha de este sistema productivo basado en consumir menos de todo, se le atribuye a Taiichi Ohno, jefe de producción de Toyota, durante las décadas de los 60 y los 70 del pasado siglo, buscando con este sistema crear valor para el cliente y eliminar desperdicios. Todo lo que no es valor para el cliente, es desperdicio en el sentido de toda aquella actividad humana que absorbe recursos pero no crea valor. Taiichi Ohno determinó los ocho desperdicios que causaban la mayoría de los obstáculos en el desarrollo del flujo de valor del producto [3]:

- Sobreproducción: Producción de cantidades mayores de las requeridas, o más pronto de lo necesario.
- Esperas y tiempos sin actividad: Esperas o paradas de la producción debidas a falta de datos, especificaciones técnicas, órdenes, planos, materiales, esperar a que termine la actividad precedente, resultados de

laboratorio, aprobaciones jerárquicas, accidentes por falta de seguridad en el trabajo, falta de coordinación entre cuadrillas de operarios, retraso en el transporte o instalación de equipos, repetición de trabajos debido a cambios en el diseño.

- Transporte innecesario: Se refiere al transporte innecesario de recursos tanto dentro de la obra, como hacia la obra, generalmente materiales o equipos. Relacionado con la mala planificación y la desinformación. Conlleva consumos de combustibles innecesarios, pérdida de tiempo, de energía.
- Sobreprocesamiento: Procesos adicionales en la construcción que causan el uso excesivo de materias primas y energía. Exceso de monitorización, inspecciones y controles que no aportan ningún valor.
- Exceso de inventario en almacén: Se refiere a la acumulación excesiva o antes de tiempo de materiales en los almacenes de obra. Sus causas principales son la falta de planificación y de criterio. Sus consecuencias son deterioro por inadecuados sistemas de almacenaje, robos, vandalismo, ocupación innecesaria de espacio.
- Movimientos innecesarios: Son los desplazamientos ineficientes de trabajadores durante el desarrollo de su actividad, que conlleva pérdidas de tiempo. Su causa es la falta de estandarización.
- Defectos de calidad: Son debidos a errores en el diseño, en las mediciones, en los planos, en las especificaciones de los materiales, métodos de trabajo incorrectos, falta de cualificación de los operarios. Da lugar a la repetición de trabajos y a la insatisfacción del cliente. Consumo estéril de recursos y tiempo.
- Talento: La falta de formación de los cuadros jerárquicos y de los trabajadores, provoca la ausencia de aprender de los errores, auscultar los problemas, y el desperdicio de oportunidades.

Posteriormente este sistema, se lleva a la construcción, donde, como es sabido, es más difícil implementar sistemas que optimicen la productividad debido a lo

heterogénea y asistemática que es la construcción [7], si bien es cierto que el recorrido de mejora también es mayor. La puesta en práctica de las herramientas y principios del sistema Lean a lo largo de todo el ciclo de vida de un proyecto constructivo es conocido como “Lean Construction” o construcción sin pérdidas [7].

Por lo tanto, “Lean Construction” engloba la aplicación de estos principios y herramientas al proceso completo de un proyecto desde su concepción hasta su ejecución y puesta en servicio [7], englobando todas sus fases [7] como son diseño, ingeniería, pre-comercialización, marketing y ventas, ejecución, servicio de postventa, atención al cliente, puesta en marcha y mantenimiento del edificio, administración de la empresa, logística y relación con la cadena de suministro.

Dentro del “Lean Construction” se enmarcan varias metodologías como el método de las “cinco eses” [7], que está enfocado a tener el tajo limpio, ordenado, organizado, mantenimiento y estandarización, lo que permite se produzca un mayor productividad con los mismos medios. Otros métodos pueden ser la “ejecución integrada al proyecto (IPD)” [7] que optimiza los procesos, sistemas y prácticas empresariales, el “Lean Project Delivery System (LPDS)” [7] que pretende agrupar a todos los agentes del proyecto desde el inicio del mismo para aunar intereses, y el “Last Planner System (LPS)” [7]. Este último [7] es la metodología Lean para la planificación de la obra, que integra a los subcontratistas, eso sí, liderados y dirigidos por el jefe de obra y su equipo, y hace que se comprometan con la obra pasando de la filosofía “Push (empujar)”, donde el equipo de obra reclama y se enfrenta a los subcontratistas para obtener los medios necesarios, al sistema “Pull (estirar)”, donde el equipo de obra obtiene el compromiso de los subcontratistas.

Todos estos métodos de optimización y planificación, que integrados en el sistema “Lean Construction” se han esbozado sucintamente, desembocan, entre otras, en la mejora de la sostenibilidad en el proceso constructivo, tanto en edificación, como en obra pública, simplemente con la consecución de su primordial objetivo: consumir menos de todo, evitar los desperdicios. La mayor planificación y el menor consumo de recursos de todo tipo, incluidos los naturales, favorece la sostenibilidad del sector de la construcción [7].

Actualmente en España, empieza a implantarse el sistema “Lean Construction” en las grandes empresas constructoras, mediante la implantación de sistemas de planificación colaborativa basada en el método Last Planner System y en la formación del personal en la filosofía Lean. Además, la metodología BIM (“Building Information Modelling”), ya utilizada con profusión, junto con el sistema “Lean Construction” van a definir un modelo constructivo que, de un modo sostenible, va a modificar en los próximos años el sistema tradicional de la construcción en España.

1.1.3. Estrategias para mejorar la sostenibilidad de la industria del cemento.

El Protocolo de Kioto (COP-MOP15), el Acuerdo de París de 2015 (COP21), y la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, han desembocado en la promulgación de la Ley 7/2021 de 20 de mayo de cambio climático y transición energética [8]. Esta ley tiene como objeto asegurar en España el cumplimiento de los objetivos del Acuerdo de París, facilitar la descarbonización y la transición a un modelo circular de la economía española, implantando un modelo de desarrollo sostenible. Esta ley tiene como uno de sus principales objetivos [8] reducir las emisiones de los gases de efecto invernadero (metano, óxido nitroso, hexafluoruro de azufre, hidrofluorcarbonos, perfluorcarbonos y dióxido de carbono) para el año 2030 en al menos en un 23% respecto a las emisiones base de 1990.

La Unión Europea (UE) aprobó el protocolo de Kioto el 25 de abril de 2002, definiendo el compromiso cuantitativo de cada Estado Miembro y estableciendo un régimen para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero en la UE (RCDE UE). Por otra parte, la Unión Europea también asumió, en el marco de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático de 2015 en París, el compromiso de avanzar hacia la neutralidad del carbono en la segunda mitad del siglo XXI. La neutralidad de carbono se consigue cuando se emite la misma cantidad de dióxido de carbono (CO₂) a la atmósfera de la que se retira por distintas vías, lo que deja un balance cero, también denominado huella cero de carbono. En relación con ello, en diciembre de 2019 la Unión Europea presentó el Pacto Verde Europeo [9], cuyo

objetivo es que Europa sea climáticamente neutra para el año 2050. Además, el 24 de Junio de 2021, el Parlamento Europeo aprobó la nueva Ley del Clima de la UE [10], con ella el compromiso para alcanzar la neutralidad climática en 2050 se convierte en obligación legal, además de elevar la reducción de emisión de gases de efecto invernadero desde el 40% hasta al menos el 55% en comparación con 1990.

Actualmente en España una herramienta importante para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero se realiza a través de un sistema de comercio de derechos de emisión, regulado por la Ley 1/2005 [11] para fomentar la reducción de emisiones de CO₂ en la industria española. Este sistema afecta hoy en día al 45% de las emisiones totales nacionales de gases de efecto invernadero. El comercio de derechos de emisión es un instrumento mediante el cual se crean incentivos o penalizaciones económicas, para que las plantas industriales de un sector reduzcan las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera. Las emisiones totales en 2020 han sido de 89,04 millones de toneladas equivalentes de CO₂ [12]. Esta cantidad supone una disminución del 19% respecto del año 2019 y un 56% respecto del año 2005 [12], que fue el año en que empezó a aplicarse este sistema conforme al RCDE UE.

En particular la industria para la fabricación de cemento en España, ha supuesto en 2020 la emisión de 12.285.453 de toneladas equivalentes de CO₂ [12]. Esta cantidad supone una disminución del 12,7% respecto del año 2019. Con el fin de incrementar la contribución a la reducción de gases de efecto invernadero de este sector industrial, el 21 de diciembre de 2020 la “Agrupación de fabricantes de cementos de España (OFICEMEN)”, presentó su hoja de ruta para alcanzar la neutralidad climática en 2050 [13], que abarca lo que denominan “Enfoque 5 Cs”, es decir actuar sobre “Clínker - Cemento - Hormigón (concrete en inglés) - Construcción - (re) Carbonatación” [13], para reducir en cada una de estas áreas las emisiones de CO₂, con el objetivo de reducir las emisiones globales en la fabricación de cemento en un 57% respecto a las más de 12 millones de toneladas equivalentes de CO₂ correspondientes al año 2020 [13].

En lo referente a la línea de actuación relacionada con el clínker (primera “C” del “Enfoque 5 Cs”), en primer lugar, se recuerda que éste se obtiene a partir de la

calcinación de piedra caliza, arcilla y otros minerales minoritarios en hornos rotatorios a más de 1400°C [13,14]. Al calentar la piedra caliza en el horno rotatorio, tiene lugar su descarbonatación, transformándose por calcinación en cal y CO₂, proceso que supone entre el 60% y el 65% de las emisiones de CO₂ de la fabricación del cemento [13,14]. Estas emisiones se denominan emisiones de proceso, siendo las restantes emisiones de combustión, pues tiene su origen en el consumo de los combustibles que se emplean para calentar el horno rotatorio [13]. Una de las estrategias previstas para reducir las emisiones de proceso es el empleo de materias primas descarbonatadas como son los hormigones reciclados a partir de residuos de hormigón y las escorias enfriadas por aire, para sustituir a la caliza en la fabricación del clínker. Por otra parte, la investigación en el desarrollo y aplicación de la tecnología necesaria con el fin de capturar el CO₂ de las emisiones de proceso, para una vez capturado ser transportado y almacenado en yacimientos petrolíferos o gasísticos agotados, o en acuíferos salinos profundos, será determinante en la consecución de la reducción de las emisores en el proceso de fabricación del clínker [13]. No obstante, es importante mencionar que implementar esta medida requerirá además una elevada inversión sobre todo en redes de tuberías de transporte de CO₂ con una visión amplia a nivel europeo.

Por lo que respecta a la línea de actuación relacionada con el cemento (segunda "C"), su contenido en clínker fue del 83% en el año 2018 [13], cifra que se espera reducir hasta el 75% en 2030 y hasta el 70% en 2050 [13]. La principal vía para ello es fomentar la producción de cementos que incorporen adiciones como reemplazo del clínker [13], lo cual además de los beneficios medioambientales de que conlleva fabricar más cemento con menos clínker (reducción del consumo de combustibles fósiles y disminución de emisiones de CO₂), también tiene otro aspecto positivo que está relacionado con el hecho de que algunas de las adiciones empleadas son residuos de otros sectores industriales [13], por lo que con su reutilización se reduciría el impacto sobre el medioambiente que podría traer consigo su almacenamiento en vertederos o en lugares específicos para tal fin. En relación con ello, indicar que el porcentaje medio de sustitución de clínker por escorias de alto horno, cenizas volantes y otros materiales alternativos era del 17% en el año 2018 [13]. En el caso de las

puzolanas naturales y piedra caliza como adiciones, éstas representaron un 40% de los materiales que se utilizan para sustituir parcialmente el clínker [13].

En lo que corresponde a las actuaciones relativas a la fabricación de hormigón (tercera "C", que viene del término "concrete", hormigón en inglés), la mayoría de sus emisiones directas de CO₂ proviene de la fabricación del cemento que lo compone, a las que habría que añadir las originadas en el transporte relacionado con la fabricación y traslado a obra del hormigón [13]. Respecto a estas últimas, la principal estrategias para reducirlas pasarían por el ahorro y optimización de recursos, mediante la digitalización de procesos y la aplicación de los criterios "Lean Construction", anteriormente expuestos, basada en la supresión de desperdicios, así como la fabricación y puesta en obra de los volúmenes de hormigón precisos, sin sobrantes. En esta línea, la metodología "Building Information Modelling" (BIM) también puede ser una herramienta muy útil para conocer y aquilatar los volúmenes de hormigón optimizados a disponer en obra, que debe progresar en su implantación dentro la industria de la construcción, desembocando en un uso habitual y cercano.

La construcción en general es la cuarta "C" de la hoja de ruta de la industria cementera española para alcanzar la neutralidad climática [13]. Puesto que el hormigón es un material ampliamente utilizado tanto en edificación como en obra civil, dada su versatilidad, durabilidad y resistencia, para reducir las emisiones de CO₂ en la industria de la construcción, y en particular en la obra pública, OFICEMEN propone combinar la acción de los agentes intervinientes en la construcción en España [13]. Entre estos agentes se incluyen la administración pública (los promotores en el caso de la edificación), los proyectistas, las empresas constructoras, así como los proveedores, subcontratistas e industriales. La contribución de todos ellos podría ayudar a de reducir la emisión de CO₂ en la construcción mediante un diseño y proyecto sostenible, el ahorro de recursos, la optimización de procesos, la formación especializada, la aplicación de tecnología digital, y la concienciación de todos y cada uno de los intervinientes en los procesos constructivos tanto en edificación, como en obra pública en los contenidos del Pacto Verde Europeo [9], principalmente en la idea de circularidad de las construcciones.

Por último, en la hoja de ruta de OFICEMEN se hace referencia a una estrategia basada en la recarbonatación del hormigón y del mortero durante su vida útil (quinta “C”, “reCarbonatación”) [13]. Esta estrategia está en consonancia con lo que la Ley Europea del Clima [10] recoge como los efectos de sumideros de CO₂, tanto naturales como artificiales, para captar y absorber este gas de efecto invernadero. La recarbonatación del hormigón sería el proceso mediante el cual, el hormigón absorbe de forma natural parte del CO₂ que se liberó en la fabricación del clínker [15]. Además la capacidad como aislante térmico que tiene el hormigón también contribuye de forma importante en la disminución del consumo energético [13], y por tanto a la sostenibilidad.

En vista de la información expuesta hasta el momento, en la que se describían las principales estrategias para mejorar la contribución a la sostenibilidad del sector de la construcción en general y de la industria cementera en particular, es destacable que la producción de clínker constituye una de las fuentes más importantes de emisiones de CO₂, representando entre el 60% y el 65 % del total emitido en el proceso general de fabricación del cemento [13]. En ese caso, según se ha comentado anteriormente, el empleo de adiciones como reemplazo del clínker juega un papel fundamental en la reducción de las emisiones de CO₂ en la fabricación de cemento. En la presente tesis doctoral se va estudiar el comportamiento de diferentes cementos que incorporan adiciones normalizadas, en forma de mezclas binarias y ternarias, expuestos a ambientes reales de exposición. Por lo tanto, su temática estaría totalmente en línea con las estrategias de sostenibilidad previamente descritas, quedando insertada en el concepto de circularidad que promueven tanto las instituciones a nivel europeo como en España. Además, el estudio de estos cementos sostenibles con adiciones sometidos a ambientes reales tendría como valor añadido la obtención de información de cara a incrementar su uso en elementos constructivos reales.

1.2. Adiciones normalizadas al cemento.

En lo que atañe a las adiciones que es posible utilizar en cementos comerciales, están recogidas en la norma europea de cementos UNE-EN 197-1 [16] y estas pueden proceder de subproductos de otros sectores industriales o ser naturales. Estas adiciones normalizadas que se pueden incorporar al cemento como reemplazo del clínker se muestran a continuación [14,16]:

- Escoria granulada de alto horno (S).
- Puzolanas naturales (P) y calcinadas (Q).
- Cenizas volantes silíceas (V) y calcáreas (W).
- Esquisto calcinado (T).
- Caliza (L) y caliza de bajo contenido de carbono orgánico total (LL).
- Humo de sílice (D).

Seguidamente, se describirán resumidamente los aspectos más relevantes de cada una de ellas, especialmente en lo referente a las adiciones utilizadas en esta tesis doctoral, que han sido la escoria granulada de alto horno, la ceniza volante y la caliza.

1.2.1. Escoria granulada de alto horno (S).

La escoria granulada de alto horno se produce en altos hornos a partir de mineral de hierro fundido. En este proceso se forma una escoria fundida que se enfría rápidamente mediante aire o agua, dando lugar a un material granulado. Este material está constituido como mínimo en un 66% de su masa por escoria vítrea [16], que tiene carácter hidráulico. Esta escoria se retira a temperaturas entre 1350-1550°C en el proceso de fusión de la mena en el alto horno, solidificando en torno a 1250°C [14].

La escoria granulada húmeda es almacenada a lo largo de un tiempo limitado en grandes montones drenantes con el fin de reducir su humedad así como homogeneizar cargas de horno diferentes. A pesar de ello, la escoria granulada suele retener entre un 7 y un 20% de humedad residual [14], por lo que requiere someterse a un proceso de secado. En lo que atañe a la molienda de cementos con adición

escoria de alto horno, por lo general ésta demanda más energía que la requerida en la molienda del cemento Portland.

En relación a su composición química, la escoria granulada de alto horno ha de estar formada en al menos en dos tercios de su masa por la suma de óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO) y dióxido de silicio (SiO₂) [16]. El resto está constituido principalmente por óxido de aluminio (Al₂O₃) y pequeñas cantidades de otros compuestos. Además la relación (CaO + MgO) / (SiO₂) en masa ha de ser mayor que 1 [16].

Como se ha indicado previamente, la escoria vítrea de alto horno consiste en un material con hidraulicidad latente, al contrario de lo que ocurre para la escoria cristalina formada en un proceso de enfriamiento lento. No obstante, para desarrollar esta actividad hidráulica es necesario activar esta escoria vítrea [14]. Para ello, generalmente es el clinker de cemento Portland el que se desempeña el papel de activador [14]. En el caso del cemento supersulfatado, se emplea anhidrita o yeso como activador (activación por sulfato) [14].

La composición química y el contenido de vidrio desempeñan un papel fundamental en el desarrollo de las propiedades hidráulicas de la escoria vítrea de alto horno [17]. En lo que respecta a la actividad hidráulica de la escoria, es de interés indicar que el óxido de calcio incrementa la reactividad, mientras que el óxido de magnesio reduce sus propiedades hidráulicas, a causa de la formación de espinela cristalina (MgO·Al₂O₃) [14]. Por otra parte, a medida que el contenido de óxido de aluminio es mayor, la resistencia inicial aumenta [14] y un mayor contenido de sulfuros incrementa la formación vítrea [14].

Por lo que respecta a los efectos de la adición de escoria de alto horno en la microestructura de los materiales base cemento, se ha observado que el desarrollo de las reacciones de hidratación de la escoria produce una microestructura más densa [18,19], reduciendo el volumen de poros de mayores tamaños y mostrando incluso un mayor refinamiento que el observado en materiales preparados con cemento Portland sin adiciones [19–21]. Al respecto es de interés destacar que esta microestructura más refinada en los materiales base cemento con escoria de alto horno se puede observar

incluso a edades tempranas [19]. Por otra parte, también se ha observado que un incremento del porcentaje de sustitución de clínker por escorias de alto horno produce una reducción del volumen de poros capilares [22], lo cual es relevante de cara a la durabilidad de morteros y hormigones. Sin embargo, no se ha observado una influencia destacable de la adición de escorias en la porosidad total de estos materiales [19]. Los cementos con escorias de alto horno desarrollan un bajo calor de hidratación [22], lo que hace recomendable su uso en elementos de hormigón en masa.

En lo referente a la influencia en la durabilidad de los materiales base cemento de la escoria de alto horno, varios autores [22,23] han concluido que esta adición reduce la porosidad efectiva, así como el coeficiente de absorción capilar. Del mismo modo, el empleo de cementos con escoria de alto horno conlleva una disminución del coeficiente de difusión de cloruros de los materiales, ligado principalmente al mayor refinamiento de la red porosa [19,22,24–27]. Esto también trae consigo una reducción notable del riesgo de corrosión de las armaduras [19]. No obstante, diferentes trabajos [19,22,25] han concluido que la influencia de la escoria de alto horno en la resistencia al ingreso de cloruros depende en gran medida del porcentaje de adición utilizada, lo que conlleva incorporar elevadas cantidades de escoria que para que sus efectos sean notables. Para ilustrar esto, en la Figura 1.1 se representan los resultados obtenidos por Geiseler et al. [22] al analizar la influencia del contenido de escoria en el coeficiente de difusión de cloruros.

La incorporación de escoria de alto horno confiere a los materiales base cemento una mayor resistencia a los sulfatos [28]. De acuerdo con Bijen [19], esto se puede relacionar con la menor presencia de C_3A y con la reducción del espesor de la interfase entre los áridos y la matriz de cemento, que es donde habitualmente se produce la formación de ettringita expansiva. Otros investigadores [22] han mostrado que cementos con un alto contenido de escorias tiene un comportamiento similar a los cementos Portland de elevada resistencia al ataque por sulfatos, incluso cuando este ataque se produce a edades relativamente tempranas.

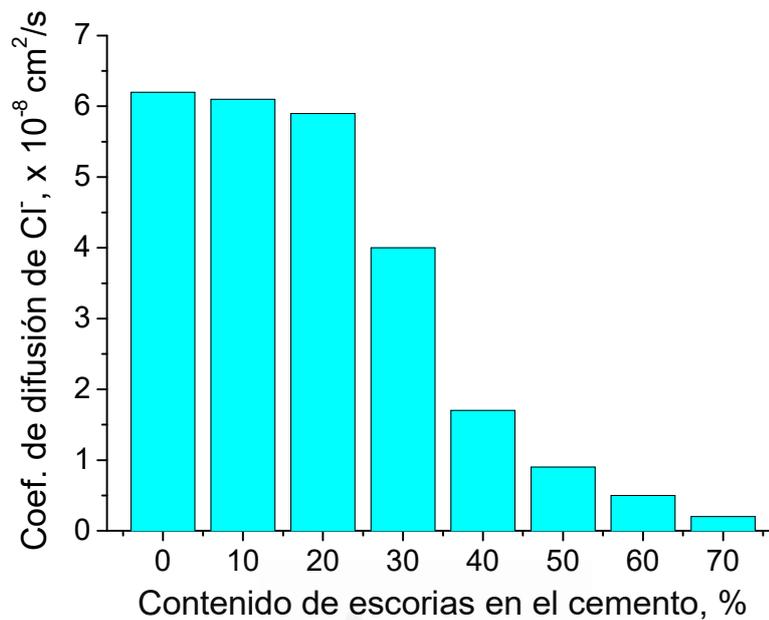


Figura 1.1. Variación del coeficiente de difusión de cloruros a 28 días en pastas de cemento con diferente porcentaje de escorias de alto horno, a la edad de 28 días. Las probetas fueron expuestas a una temperatura de 21°C hasta su ensayo. La figura se ha elaborado a partir de los datos publicados de Geiseler et al. [22].

En relación a otros ataques producidos por agentes agresivos disueltos en el agua, como por ejemplo dióxido de carbono agresivo o ácidos, los materiales base cemento con escorias son susceptibles de experimentar un menor deterioro [19]. En el caso de ambientes fuertemente ácidos, como pueden ser aquellos relacionados con las aguas residuales, algunos autores apuntan que su uso puede ser recomendable [19,22]. Finalmente, en lo que atañe a la carbonatación, los materiales base cemento con escoria de alto horno muestran por lo general mayores profundidades de carbonatación [19].

Las propiedades mecánicas de morteros y hormigones también se ven influenciadas por la incorporación de escoria de alto horno. Por una parte, la presencia de esta adición produce una ganancia de resistencias mecánicas más lenta, aunque a edades elevadas, estas pueden incluso llegar a ser mayores en los materiales

elaborados con cementos con escoria que en aquellos con cemento Portland sin adiciones [22]. Esto se puede deber a que el proceso de hidratación de la escoria es más lento y prolongado en el tiempo, en comparación con la hidratación del clínker [22]. Por otro lado, también hay autores [25] que apuntan que se puede producir una reducción de la resistencia a compresión para altos porcentajes de reemplazo de clínker por escoria, aunque puntualizan que proporciones de sustitución de hasta un 50% no suelen producir una gran afección en las propiedades mecánicas, comparativamente con el cemento Portland.

1.2.2. Puzolanas (P, Q).

Las puzolanas son materiales naturales, principalmente de composición silícea, que le confieren a los materiales base cemento una menor permeabilidad, mayor compacidad y menor calor de hidratación [14], entre otros aspectos, mejorando su durabilidad por ejemplo ante el ataque de aguas agresivas. Por ello, son ampliamente utilizadas en obras de carreteras (bases y sub-bases), obras marítimas, en grandes volúmenes de hormigones en masa (cimentaciones, presas,...) y en otras aplicaciones en general con elevada agresividad química del ambiente de exposición.

Las puzolanas por sí mismas no reaccionan cuando se amasan con agua, pero a temperatura ambiente, cuando están finamente molidas, son capaces de reaccionar con el hidróxido cálcico $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ en presencia de agua, dando lugar a la formación de aluminato de calcio y silicato de calcio [16], compuestos similares a los producidos a lo largo del proceso de endurecimiento de los materiales con propiedades hidráulicas, y que son los que le confieren su ganancia de resistencia.

Los principales componentes de las puzolanas son óxido de aluminio (Al_2O_3) y dióxido de silicio reactivo (SiO_2) [16]. También contienen otros óxidos, como el de hierro (Fe_2O_3). La proporción de dióxido de silicio reactivo (SiO_2) no ha de ser inferior al 25% en masa [16]. Además, las puzolanas para su empleo con adición al cemento deben prepararse de forma correcta, esto es, ha de ser seleccionadas, homogeneizadas, secadas o tratadas térmicamente y pulverizadas, en función del estado en el que se

suministren o de su producción. En el ámbito de las adiciones al cemento, se distingue entre dos tipos de puzolanas, las naturales y las naturales calcinadas.

Las **puzolanas naturales** (P) son por lo general rocas sedimentarias o materiales de naturaleza volcánica, con una composición química y mineralógica adecuada [16]. Además, si estas puzolanas naturales se va emplear en la producción de cementos sulforresistentes (SR) o en cementos resistentes al agua de mar (MR), han de cumplir las siguientes especificaciones [29]:

- La relación $\text{SiO}_2 / (\text{CaO} + \text{MgO})$ (en porcentaje en masa) ha de mayor que 3,5, tomando el óxido de calcio (CaO) reactivo de acuerdo con los establecido en la norma UNE-EN 197-1 [16].
- La mezcla formada por el cemento de referencia (tipo I 42,5 R/SR) y la puzolana natural molida en una proporción cemento/puzolana de 75/25 en masa, tiene que cumplir el ensayo de puzolanidad, descrito en la norma UNE-EN 196-5 [30], a los 7 días de edad. Para este ensayo, la puzolana natural ha de ser molida de tal forma que su finura Blaine alcance un valor equivalente a la que tiene el cemento usado como referencia ($\pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$).
- La mezcla anterior de cemento y puzolana, de proporción 75/25 en masa, deberá tener a 28 días de edad una resistencia a compresión igual o mayor al 75% de la resistencia a esa misma edad obtenida para el cemento de referencia (índice de actividad resistente IAR). Ambas resistencias han de ser determinadas según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 196-1 [31].

Por otro lado, las **puzolanas naturales calcinadas** (Q) consisten en pizarras, arcillas, materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias que se activan mediante un tratamiento térmico.

1.2.3. Cenizas volantes (V,W).

La obtención de las cenizas volantes se realiza mediante precipitación mecánica o electrostática de las partículas pulverulentas. Estas partículas son arrastradas por los

flujos gaseosos que se producen en los hornos alimentados con carbón pulverizado. En el caso de las cenizas que se obtienen utilizando otros métodos, éstas no deberán usarse en cementos.

Hay dos tipos de cenizas volantes se pueden utilizar como adición a los cementos comerciales. Por un lado están las cenizas volantes de naturaleza silíceas, que tiene propiedades puzolánicas [14] y por otro se encuentran las cenizas volantes de naturales calcáreas, que además también pueden desarrollar propiedades hidráulicas [14].

Entre las prescripciones a cumplir por las cenizas volantes se encuentra que su pérdida por calcinación, obtenida de acuerdo con el método descrito en la norma UNE-EN 196-2 [32] con un tiempo de calcinación de una hora, debe encontrarse dentro de alguno de los intervalos 0-5%, 2-7% o 4-9% [16], todos ellos en masa, siendo necesario indicar el límite superior de la pérdida por calcinación de la ceniza volante en el envase y/o en el albarán del cemento con ceniza volante entre sus componentes [16].

La **ceniza volante silícea** (V) consiste en un polvo fino formado por partículas esféricas que posee propiedades puzolánicas [16]. Sus principales componentes son el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el dióxido de silicio reactivo (SiO_2) [16]. Entre el resto de sus componentes, destaca también el óxido de hierro (Fe_2O_3) [16]. En este tipo de ceniza volante el porcentaje de óxido de calcio reactivo tiene que ser inferior al 10% en masa [16], mientras que la proporción de óxido de calcio libre, determinado según la norma UNE-EN 451-1 [33], no puede superar el 1% en masa [16]. En el caso de que la ceniza volante tenga un porcentaje de óxido de calcio libre comprendido entre el 1% y el 2,5% en masa, también se puede aceptar, pero con el requisito adicional de que la expansión (estabilidad en volumen) no supere los 10 mm [16]. Esta expansión se obtiene siguiendo lo establecido en la norma UNE-EN 196-3 [34], utilizando una mezcla compuesta por un 70% en masa de cemento tipo I y un 30% en masa de ceniza volante silícea. Por último, también se requiere que el contenido de dióxido de silicio reactivo en este tipo de ceniza volante no sea menor al 25% en masa. En relación a los cementos sulforresistentes (SR) y resistentes al agua de mar (MR) con cenizas volantes

silíceas, las especificaciones son las mismas que las expuestas para las puzolanas naturales utilizadas en ambos tipos de cemento.

La **ceniza volante calcárea** (W) es un polvo fino que se caracteriza por tener propiedades hidráulicas y/o puzolánicas. Está formado principalmente por óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio reactivo (SiO_2) y óxido de calcio reactivo (CaO), contando también con óxido de hierro (Fe_2O_3) entre el resto de sus componentes [16]. Se requiere que el porcentaje de óxido de calcio reactivo en este tipo de ceniza volante supere el 10% en masa [16]. Adicionalmente, en el que caso de esta ceniza volante presente contenidos en masa de óxido de calcio reactivo comprendidos entre un 10% y un 15%, deberá tener un porcentaje de dióxido de silicio reactivo en masa igual o mayor al 25% [16]. Por otra parte, si las cenizas volantes calcáreas tienen óxido de calcio reactivo en una proporción mayor al 15% en masa, su resistencia a compresión a 28 días deberá ser como mínimo de 10 MPa. Esta resistencia se determina según lo especificado en la norma UNE-EN 196-1 [31], empleando un mortero elaborado únicamente con ceniza volante calcárea molida en vez de cemento. Además, se requiere que las probetas de este mortero sean desmoldadas al cabo de 48 horas de finalizar su amasado y que desde entonces hasta la edad de ensayo sean mantenidas una condición con un 90% de humedad relativa como mínimo. Añadir a lo expuesto anteriormente que la expansión (estabilidad de volumen), determinada según la norma UNE-EN 196-3 [34], no ha de exceder 10 mm para una mezcla constituida por un cemento tipo I y ceniza volante calcárea molida, en proporciones 70% y 30% respectivamente [16]. Finalmente, en caso de que la ceniza volante calcárea posea un contenido de sulfato superior al límite máximo permitido para el cemento, el fabricante de cemento deberá tenerlo en cuenta de cara a reducir de forma adecuada aquellos componentes del cemento que contienen sulfato de calcio.

Entre las adiciones utilizadas en la presente tesis doctoral está la ceniza volante silícea (V), por ello a continuación se expondrán brevemente sus principales efectos en la microestructura y propiedades de los materiales base cemento.

Respecto a la microestructura, a edades tempranas ésta presenta un menor refinamiento [35,36] cuando se incorpora ceniza volante. Sin embargo, a mayores

edades, la presencia de esta adición produce una disminución del volumen de los poros más grandes, en particular de los poros capilares [19,37] lo que da lugar a una progresiva densificación y a un mayor refinamiento de la microestructura en los materiales base cemento [19,20,37,38], mejorando de este modo sus propiedades [39]. Esta reducción del tamaño de los poros con el tiempo se debe al desarrollo de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante [40] y a la consiguiente formación adicional de silicatos cálcicos hidratados.

La distribución de poros por tamaños también se ve influenciada por el porcentaje de sustitución de clínker por ceniza volante, ya que un incremento de este porcentaje se traduce en una disminución de los tamaños de poros [39,41]. A pesar del mayor refinamiento a largo plazo producido por la ceniza volante, no se ha observado una influencia notable de esta adición en la porosidad total [19]. En relación con ello, algunos autores incluso apuntan que la presencia de ceniza volante puede dar lugar a un incremento de la porosidad total en los materiales base cemento [42], dependiendo de las propiedades físicas y composición de la ceniza [37], puesto que éstas pueden presentar variaciones según la fuente de procedencia [43]. Con el fin de ilustrar lo anteriormente expuesto, en la Figura 1.2, preparada en base a los datos publicados por Wang et al. [35], se muestra el incremento observado en la porosidad total de lechadas cuando aumenta el porcentaje de ceniza volante. Finalmente, esta adición disminuye el calor de hidratación del cemento [44,45] y reduce de forma notable la zona de transición entre la matriz de cemento y el árido [19].

En lo referente a la influencia de la ceniza volante en la durabilidad de los materiales base cemento, es de destacar la reducción que producen en la porosidad efectiva a largo plazo [46]. En relación a la resistencia al ingreso de cloruros, esta adición conlleva unos efectos destacables, ya que reduce notablemente el coeficiente de difusión de este agresivo en los materiales base cemento, principalmente a causa del refinamiento de la red porosa que produce [19,38,40,47,48], anteriormente descrito. Además, de acuerdo con Leng et al. [40], en este buen comportamiento de esta adición frente al ataque por cloruros, también influyen otros factores como son la formación de un mayor cantidad de silicatos cálcicos hidratados como productos de las

reacciones puzolánicas, que contribuyen a bloquear los posibles caminos de la microestructura a través de los que se produce la difusión, así como el mayor contenido en C_3A de las cenizas, que permite la absorción de más iones cloruro, dando lugar a la formación de sal de Friedel ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$). En la Figura 1.3, elaborada a partir del trabajo de Jain et al. [47], se muestra un ejemplo de la disminución del coeficiente de migración de cloruros según se incrementa el porcentaje de ceniza volante. Por último, el aumento de la resistencia al ingreso de cloruros que conlleva la adición de ceniza volante incrementa la protección de las armaduras frente a la corrosión por este agresivo, reduciendo de forma notable el riesgo de que este fenómeno se desarrolle y aumentando la vida útil de las estructuras [19,49]. No obstante, estos efectos beneficiosos dependen en gran medida del contenido de ceniza volante en el cemento, apuntando varios autores [19,40,49] que para que estos efectos sean notables se requiere incorporar porcentajes de esta adición del orden del 50%.

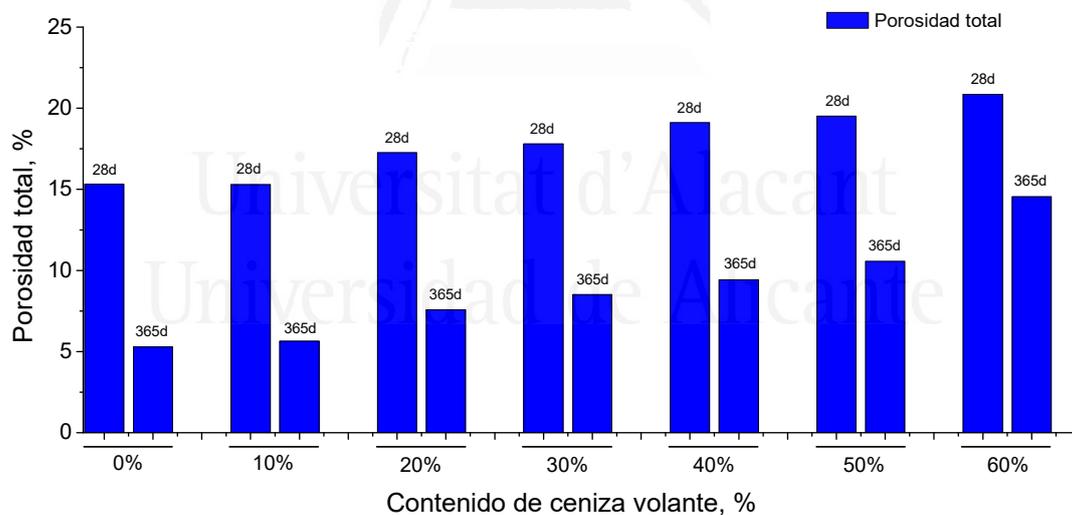


Figura 1.2. Evolución de la porosidad total en pastas de cemento con diferentes porcentajes de reemplazo de clínker por cenizas volantes (hasta el 60%) hasta 365 días. La gráfica está elaborada a partir de los datos publicados por Wang et al. [35].

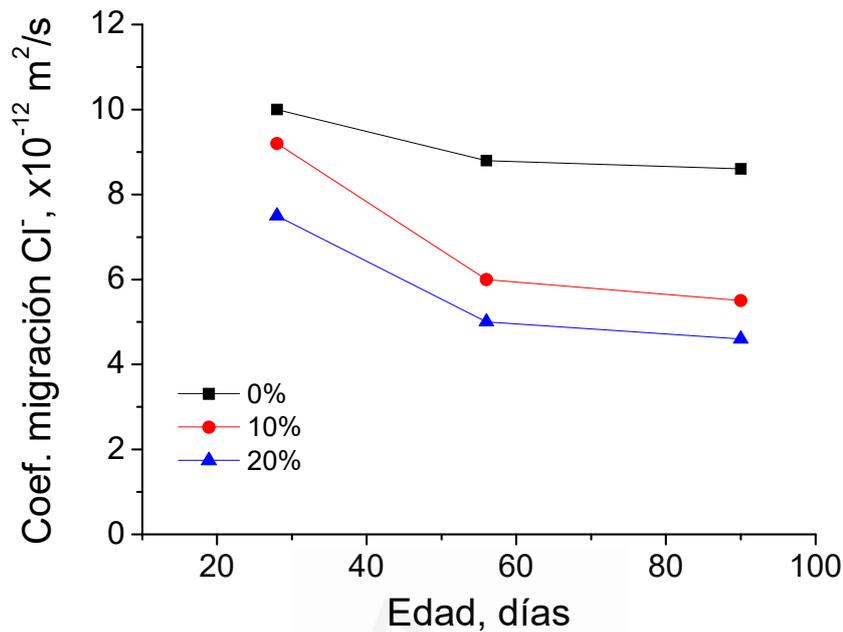


Figura 1.3. Cambios en el coeficiente de migración de cloruros hasta 90 días en hormigones con diferentes contenidos de cenizas volantes. La figura se ha elaborado a partir de los resultados publicados por Jain et al. [47].

En lo que atañe a la resistencia al ataque por sulfatos, según varios autores [19,50,51] la ceniza volante mejora el comportamiento frente a este agresivo. Respecto al ataque por ácidos, esta adición también reduce el deterioro de los materiales base cemento, aunque en el caso de ambientes fuertemente ácidos (por ejemplo relacionados con las aguas residuales), la mejora es menos destacable [19]. Finalmente, por lo general se ha observado una mayor tasa de carbonatación de los materiales cuando se incorpora ceniza volante [19,50].

Respecto a la influencia de la ceniza volante en las propiedades mecánicas de morteros y hormigones, varios autores [42,45,52] han reportado que a tiempos cortos de maduración esta adición produce una reducción notable de la resistencia a compresión en estos materiales, en comparación con aquellos elaborados con cemento Portland sin adiciones. También existen publicaciones [45,48] que apuntan que esta resistencia a la edad de 28 días se reduce al incrementar el porcentaje de ceniza volante en el cemento, según se ilustra en la Figura 1.4.

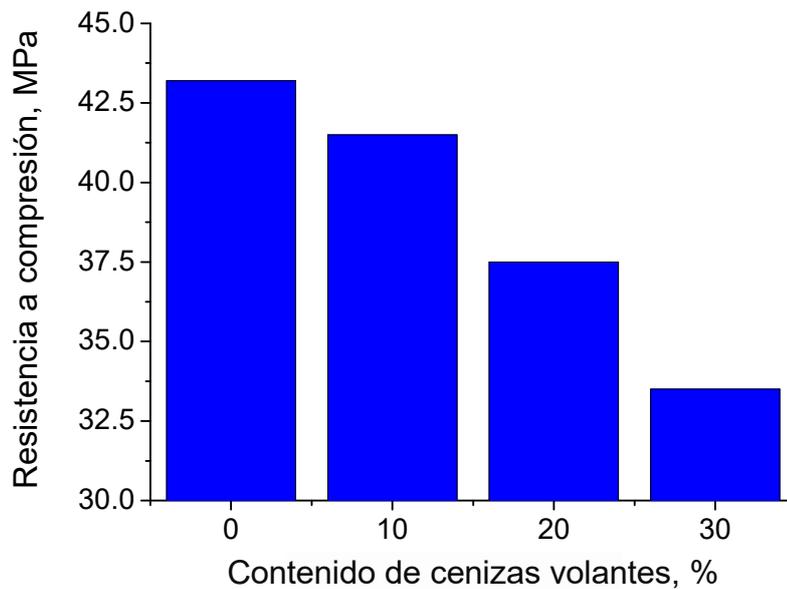


Figura 1.4. Resistencia a compresión a 28 días en pastas de cemento según su contenido de cenizas volantes. Hasta la edad de ensayo las probetas se mantuvieron sumergidas en agua a 25°C. La gráfica ha sido elaborada a partir de los resultados publicados por Nochaiya et al. [45].

Sin embargo, a edades mayores los materiales base cemento con ceniza volante suelen desarrollar un significativo incremento de resistencia a compresión [37,42,52], como se muestra en la Figura 1.5 a modo de ejemplo, lo cual se relaciona con la progresiva evolución de su microestructura [42,45], según se ha explicado previamente. Por último, es de interés indicar que las propiedades físicas y composición de la ceniza volante también puede afectar al comportamiento mecánico de los materiales base cemento [43,46].

Para terminar, destacar que la ceniza volante es una de las adiciones activas más utilizadas a nivel mundial en la actualidad. No obstante, es de esperar que su producción se reduzca en el futuro, al menos a nivel español y europeo, debido al progresivo cierre de las centrales térmicas en el contexto global actual de reducir las emisiones de CO₂. En el caso particular de España, el gobierno anunció en la “London Climate Action Week” [53] celebrada en 2021, la adhesión de España a la “Powering Past Coal Alliance (PPCA)” [54], que consiste en una coalición de gobiernos,

organismos y empresas para avanzar en la transición de la producción de energía sustentada en el carbón a una energía limpia. En línea con ello, en 2025 se habrá completado el cierre en España de todas las centrales térmicas que utilizan el carbón como combustible para producir energía. A pesar de ello, existen predicciones que apuntan a un incremento de la producción de ceniza volante a nivel mundial en el período entre 2016 y 2024 [55].

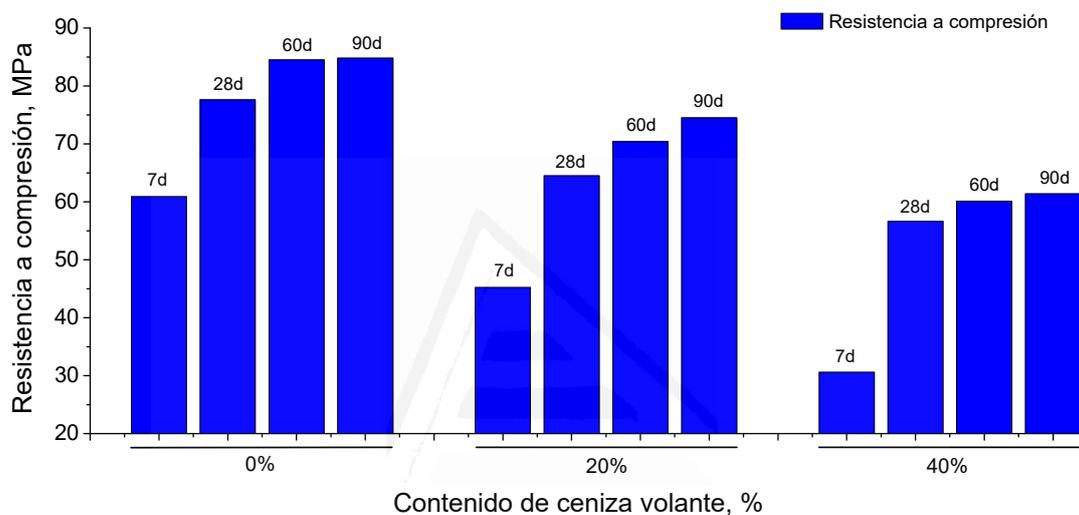


Figura 1.5. Variación de la resistencia a compresión hasta 90 días de acuerdo con los resultados publicados por Chindaprasirt et al. [37] en pastas de cemento Portland y con porcentajes de cenizas volantes de un 20% y un 40%.

1.2.4. Esquisto calcinado (T).

La producción del esquisto calcinado, en particular el bituminoso, se realiza en un horno específico a temperaturas en torno a 800°C. A causa de este proceso de producción y de la composición del esquisto como material natural, el esquisto calcinado presenta fases del clínker, especialmente aluminato monocálcico y silicato bicálcico [14,16]. Además, también contiene dióxido de silicio, así como cantidades pequeñas de sulfato de calcio y óxido de calcio libre. Por ello, el esquisto calcinado finamente molido posee tanto propiedades hidráulicas como puzolánicas [16].

La resistencia a compresión a la edad a 28 días del esquisto calcinado ha de ser igual o superior a 25 MPa [16], determinada de acuerdo con la norma UNE-EN 196-1 [31]. Este ensayo ha de realizarse en morteros elaborados únicamente con esquisto calcinado finamente molido, cuyas probetas tienen que ser desmoldadas al cabo de 2 días después de su amasado, manteniéndose desde entonces en un ambiente con una humedad relativa no inferior al 90% hasta la edad de ensayo. Por otra parte, la expansión (estabilidad de volumen) del esquisto calcinado no ha de ser mayor a 10 mm [16], obtenida siguiendo las prescripciones de la norma UNE-EN 196-3 [34] en una mezcla constituida por un cemento tipo I y esquisto calcinado, en proporciones 70% y 30% en masa respectivamente. Finalmente, en caso de que el esquisto calcinado tenga un contenido de sulfato (SO_3) superior al límite máximo permitido para el cemento, el fabricante ha de tenerlo en consideración de cara a reducir de forma adecuada aquellos componentes del cemento que contienen sulfato de calcio.

1.2.5. Caliza (L, LL).

La adición de caliza desempeña un papel en los materiales base cemento principalmente como elemento de relleno o “filler” con carácter inerte [56], por lo que no desarrolla actividad hidráulica o puzolánica. No obstante, a causa de sus propiedades físicas, en particular su distribución por tamaño de partículas, esta adición produce una mejora de las propiedades de la pasta de cemento estado fresco y también endurecido. Esto se debe al efecto de relleno o “filler” anteriormente mencionado [14,56] que hace que esta adición ocupe los espacios vacíos entre las partículas de cemento, reduciendo de este modo la demanda de agua, mejorando la docilidad de morteros y hormigones, y dando lugar también a una estructura porosa más densa.

Con el fin de no producir una merma en otras propiedades de los materiales base cemento, se recomienda que la cantidad de esta adición no exceda del 20% en peso [14]. Además las calizas susceptibles de ser empleadas como adición al cemento deberán cumplir las siguientes prescripciones [16]:

- El contenido de carbonato de calcio (CaCO_3), determinado partiendo del contenido de óxido de calcio, no estará por debajo del 75% en masa.
- El contenido de arcilla, obtenido mediante el método del azul de metileno descrito en la norma UNE-EN 933-9 [57] ha de ser inferior a 1,20 g por cada 100 g. Para la realización de este ensayo, se requiere la molienda de la caliza hasta alcanzar una finura de $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ aproximadamente, obtenida como superficie específica según lo establecido en la norma UNE-EN 196-6 [58].
- El contenido en carbono orgánico total (TOC), obtenido de acuerdo con la norma UNE-EN 13639 [59], ha de cumplir una de las siguientes prescripciones:
 - En los subtipos LL no superará el 0,20% en masa.
 - En los subtipos L no será mayor al 0,50% en masa.

1.2.6. Humo de sílice (D).

El humo de sílice se produce en hornos de arco eléctrico a partir de la reducción de cuarzo de alta pureza con carbón, para la producción de silicio y aleaciones de ferrosilicio [14,16]. El humo de sílice está formado por partículas mayoritariamente esféricas y muy finas, presentando una superficie específica BET de al menos $15 \text{ m}^2/\text{g}$ [16], aunque por lo general suele ser mayor de $20 \text{ m}^2/\text{g}$, y con un contenido en sílice amorfa como mínimo del 85% en masa [16].

La densidad aparente del humo de sílice es baja, por lo que previamente a su transporte este material ha de compactarse o granularse y cuando se emplea como adición directamente en el hormigón se maneja en forma de lechada (dispersión en agua) [14]. El humo de sílice tiene una marcada actividad puzolánica [14,60,61], reaccionando con el hidróxido de calcio para producir la formación de silicato cálcico hidratado. Aparte de su uso como adición en la producción de cementos, el Código Estructural [5] también permite utilizar el humo de sílice como adición en la dosificación de hormigones, con especial aplicación en aquellos de alta resistencia. Sin

embargo, su elevada finura trae consigo un aumento de la demanda de agua en materiales base cemento, por lo que su uso generalmente requiere el empleo de aditivos. Los requisitos a cumplir por el humo de sílice como adición son los siguientes [16]:

- Su pérdida por calcinación no será mayor al 4% en masa, determinada según la norma UNE-EN 196-2 [32], aunque tomando una hora como tiempo de calcinación.
- La superficie específica (BET) del humo de sílice sin tratar tiene que ser al menos de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, obtenida de acuerdo con la norma UNE-ISO 9277 [62].

En relación a los cementos sulforresistentes (SR) y resistentes al agua de mar (MR) que contengan humo de sílice, las especificaciones son las mismas que las correspondientes a las puzolanas naturales utilizadas en ambos tipos de cemento.

1.3. Producción de cementos comerciales con adiciones.

En este punto se incluyen diversos aspectos relacionados con la producción de cementos comerciales con adiciones. Para ello, en primer lugar se describirá brevemente la clasificación de cementos vigente en España, para después tratar de forma específica la producción española de cemento, especialmente en lo que atañe a los cementos con adiciones y en particular a los cementos comerciales con mezclas ternarias.

1.3.1. Clasificación de cementos en España.

La Instrucción para la recepción de cementos RC-16 [29] vigente en España, recoge las prescripciones y características que deben cumplir los cementos fabricados en España regulando su recepción en las obras de construcción, en las centrales de fabricación de hormigón, y en las instalaciones que se fabriquen productos en cuya composición se encuentre el cemento. El fin último que persigue esta instrucción es que los productos de construcción que contengan cemento, permitan que las obras en

las que se empleen estos productos, satisfagan los requisitos mínimos esenciales prescritos en la normativa vigente.

El Anejo I de esta Instrucción RC-16 [29], recoge los tipos de cemento con marcado CE que regula, así como su composición. En su apartado 1, recoge, de acuerdo con la Norma UNE EN 197-1 [16], la existencia de 27 cementos comunes, 7 cementos comunes resistentes a los sulfatos, y 3 cementos con escoria de alto horno, de los cuales 2 son resistentes a los sulfatos. En cuanto a su designación, el cemento Portland lleva la denominación CEM I. Los cementos Portland con adiciones se les denomina CEM II, con indicación A o B en cuanto al contenido de la adición, y el indicativo del componente principal de la adición normalizada según lo indicado seguidamente:

- Escoria de alto horno: S.
- Humo de sílice: D.
- Puzolana natural: P.
- Puzolana natural calcinada: Q
- Ceniza volante silíceo: V.
- Ceniza volante calcárea: W.
- Esquistos calcinados: T.
- Caliza con hasta un 0,5 % en masa de contenido de carbono: L.
- Caliza con hasta un 0,2 % en masa de contenido de carbono: LL.

Cuando en los cementos tipo CEM II se emplee una combinación de estas adiciones, se indicará con la letra M, con el indicativo de las adiciones utilizadas entre paréntesis. Por otra parte, los cementos con escoria de alto horno se designan como CEM III. Finalmente, los cementos puzolánicos se denominan CEM IV, y los cementos compuestos como CEM V, con indicación en ambos de los componentes principales empleados como adición. En la Tabla 1.1, se relacionan los 27 cementos comunes conforme a lo que recoge la Norma UNE EN 197-1 [16].

Tabla 1.1. Los 27 cementos comunes definidos en la norma UNE-EN 197-1 [16]

Tipos	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa del núcleo de cemento)										Componentes minoritarios		
			Componentes principales												
			Clinker K	Escoria de horno alto S	Humo de sílice D	Puzolana		Cenizas volantes		Esquistos calcinados T	Caliza				
						Natural P	Natural calcinada Q	Silíceas V	Calcáreas W		L	LL			
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	Cemento Portland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento Portland con puzolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5	
	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5	
	Cemento Portland con esquistos calcinados	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5	
	Cemento Portland con caliza	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5		
Cemento Portland mixto	CEM II/A-M	80-94	<----- 6-20 ----->										0-5		
	CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->										0-5		
CEM III	Cemento con escorias de horno alto	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	Cemento puzolánico	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->										0-5
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-65 ----->										0-5
CEM V	Cemento compuesto	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->				-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	<----- 31-50 ----->				-	-	-	-	0-5	

El Anejo II de la citada Instrucción RC-16 [29], recoge las prescripciones de los cementos sujetos al Real Decreto 1313/88, es decir aquellos cementos con características adicionales de resistencia a los sulfatos, resistencia al agua del mar, cemento blanco, y los de características especiales que no están definidos en ninguna norma europea armonizada, y que se relacionan a continuación:

- Cementos resistentes a sulfatos (definidos en la norma UNE 80303-1 [63]).
- Cementos resistentes al agua de mar (norma UNE 80303-2 [64]).
- Cementos blancos (norma UNE 80305 [65]).
- Cementos para usos especiales (norma UNE 80307 [66]).

Finalmente, de todos los cementos incluidos en la Instrucción RC-16 [29], en la actualidad únicamente se fabrican en España los indicados en la Tabla 1.2, según los datos publicados por el Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA) [67].

1.3.2. Producción y consumo de cemento en España.

Actualmente, el empleo de los materiales base cemento está muy extendido, destacando especialmente el hormigón, que es el material de construcción por excelencia y cuyo principal componente es el cemento.

El consumo y la producción de cemento están directamente relacionados con el sector de la construcción. La producción de cemento en Europa durante el año 2019 fue de 182,1 millones de toneladas [68], mientras que la evolución de la producción de cemento en España desde 1973 hasta 2019 [69–81] está representada en la Figura 1.6. En ella se observa la influencia de las crisis de principios de los 70, de mediados de los 80 y de inicio de los 90 en la producción de cemento. El récord de producción de cemento se alcanzó en 2007 con una cifra de 54,7 millones de toneladas [72,73], culminando la tendencia alcista que iniciada en 1996, durante la que año tras año desde 1998 se iban batiendo récords de producción. Además, resulta de interés destacar que desde el año 2000 hasta el año 2007, España fue el primer productor de

cemento de la Unión Europea, puesto que le fue arrebatado en 2008 por Italia que produjo 43 millones de toneladas [73].

Tabla 1.2. Cementos fabricados en España en el año 2021 (fuente IECA [67]).

Cementos comunes	CEM I 42,5 N	CEM I 42,5 R
	CEM I 52,5 N	CEM I 52,5 R
	CEM I 52,5 N-SR 5	CEM I 42,5 R-SR 5
	CEM I 42,5 R-SR 3	CEM I 52,5 N-SR 3
		CEM I 52,5 R-SR 3
	CEM II/A-P 52,5 R	CEM II/A-P 42,5 R
	CEM II/A-V 42,5 N	CEM II/A-V 42,5 R
	CEM II/B-LL 32,5 N	CEM II/B-V 32,5 R
	CEM II/A-L 32,5 N	CEM II/A-LL 42,5 R
	CEM II/A-L 42,5 R	CEM II/B-L 32,5 R
CEM II/B-L 32,5 N	CEM II/A-P 42,5 R	
CEM II/B-LL 32,5 N	CEM II/A-L 42,5 R	
CEM II/A-L 42,5 N	CEM II/A-V 42,5 R	
CEM II/A-S 42,5 N		
CEM II/A-M (S-L) 42,5 R	CEM II/A-M (P-L) 42,5 R	
CEM II/A-M (V-L) 42,5 R	CEM II/B-M (P-L) 32,5 N	
CEM II/B-M (V-L) 42,5 N	CEM II/B-M (V-L) 32,5 R	
CEM II/B-M (V-L) 32,5 N	CEM II/B-M (V-S-LL) 42,5 R	
CEM III/B 32,5-N-SR		
CEM IV/A (V) 42,5 R-SR	CEM IV/B (P) 32,5 N-SR	
CEM IV/A (P) 42,5 R	CEM IV/B (V) 32,5 N	
CEM IV/B (P) 32,5 N	CEM IV/B (P) 32,5 R	
	CEM IV/B (V) 32,5 N-SR	
CEM V/A (V-S) 32,5 N		
Cementos resistentes a sulfatos	II/A-S 42,5 N/SRC	II/A-V 42,5 R/SRC
	III/A 42,5 N/SRC	V/A (S-V) 32,5 N/SRC
Cementos resistentes al agua de mar	II/A-V 42,5 R/MR	IV/A (P) 42,5 R/MR
Cementos blancos	BL 22,5 X	BL I 52,5 R
	BL II/A-L 42,5 R	BL II/A-LL 52,5 N
	BL II/A-LL 52,5 R	BL II/B-LL 42,5 R
		BL II/B-LL 42,5 R
Cementos especiales de muy bajo calor de hidratación	VLH IV/B (V) 22,5	
Cementos de aluminato de calcio	CAC	

No obstante, como consecuencia de la crisis económica que se produjo a partir del año 2008, en la que el sector de la construcción fue de los más afectados (según Seopan su actividad se redujo aproximadamente un 57% respecto entre los años 2007

y 2013 [72–78]), la producción de cemento en España cayó un 75% entre 2007 y 2013. La producción en ese año 2013 fue de 13,7 millones de toneladas [78], siendo además la más baja desde el año 1973 (primer año del que se tienen datos de producción), según se muestra en la Figura 1.6. Como se puede observar en esa misma figura, desde el año 2013 la producción de cemento ha experimentado un paulatino crecimiento alcanzando los 17,46 millones de toneladas en 2019 [82], que es el último año del que se disponen datos.

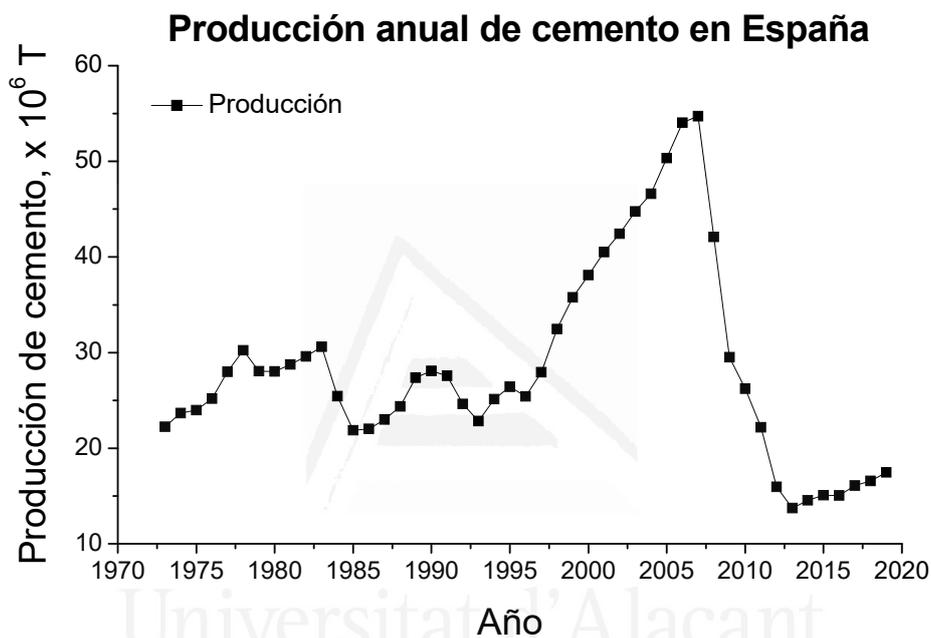


Figura 1.6. Evolución de la producción de cemento en España desde 1973 hasta 2019, realizada a partir de los datos publicados por OFICEMEN [69–81] y la Secretaría General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo [82].

Por lo que respecta al consumo de cemento en España desde 1996 hasta la actualidad, sigue idéntica tendencia a la producción, alcanzándose el récord en 2007 con un consumo de aproximadamente 56 millones de toneladas, lo cual representó un consumo de 1.248 kg de cemento por habitante [72], para después caer de forma importante hasta el año 2013, mostrando un ligero incremento desde entonces hasta la actualidad. Durante el período 2000-2008 España fue el primer consumidor de cemento de la Unión Europea [73]. El último dato disponible corresponde al año 2019,

en el cual España consumió 14,72 millones de toneladas [82], lo que ha supuesto un incremento del 37% respecto al consumo más bajo registrado en 2013.

Hasta el año 2008, por lo general el destino final del consumo de cemento en España era mayoritariamente la edificación (vivienda y edificación no residencial). Concretamente, en ese mismo año 2008, el 55,6% del consumo total de cemento fue destinado a edificación, frente al 44,4% que lo fue a obra civil [73]. Esta tendencia cambió en el año 2009, cuando el 60% del consumo total de cemento fue destinado a obra civil, mientras que el 40% restante lo fue a edificación [74]. En el año 2016 (último del que se dispone información del destino final del consumo de cemento), el 54% del consumo correspondió a obra civil y el 46% a edificación [81].

1.3.3. Producción española de cementos de adición.

Por lo que respecta a la evolución de la producción por tipos de cemento (véase Figura 1.7 y Figura 1.8), los cementos tipo II son los de mayor volumen de producción en todos los años del período comprendido entre 1999 y 2014 (último año del que existen datos publicados en abierto) [69–79], según se puede observar en la Figura 1.7. Además, hasta el año 2008 su producción cada año fue en aumento, en detrimento del cemento Portland sin adiciones (tipo I). No obstante, a partir de ese año se invierte esa tendencia, incrementándose la producción de cemento Portland tipo I y disminuyendo la producción de los cementos tipo II. En 2014, el cemento tipo II supuso un 57% de la producción total, mientras que el cemento tipo I representó un 33% [79].

La producción de cementos con escorias de alto horno (tipo III) ha aumentado en volumen de manera significativa año tras año (véase Figura 1.8). En el período estudiado, destacan los años 2004 cuando su producción registró una tasa de variación positiva del 33,1%, 2005 donde presentó un crecimiento del 40% y 2007 donde lo fue del 24,2%. En el año 2012, los cementos tipo III representaron cerca del 6% del total de cemento producido en España. A pesar de ello su producción en los años 2013 y 2014 ha descendido de manera notable. En lo referente a los tipos IV y V (véase Figura 1.8), la producción del tipo IV entre los años 2000 y 2014 oscila entre un 2% y un 7% de la

producción total, mientras que la del tipo V fluctúa entre un 0,4% y un 3% según el año.

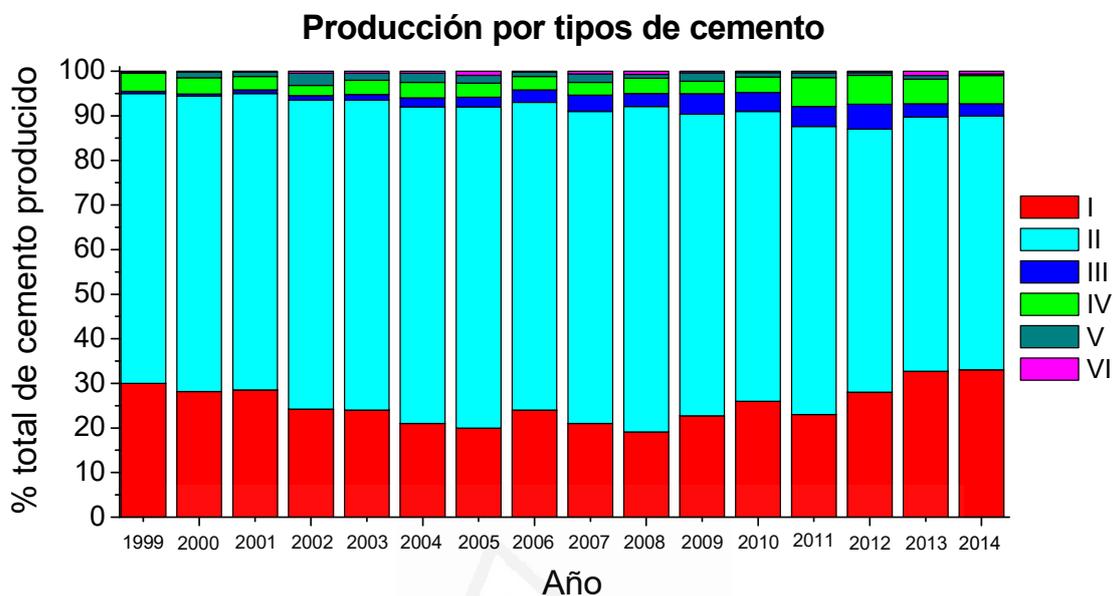


Figura 1.7. Evolución de la producción por tipos de cemento en el período 1999-2014. Esta gráfica se ha elaborado a partir de los datos publicados en los Anuarios de OFICEMEN [69–79].

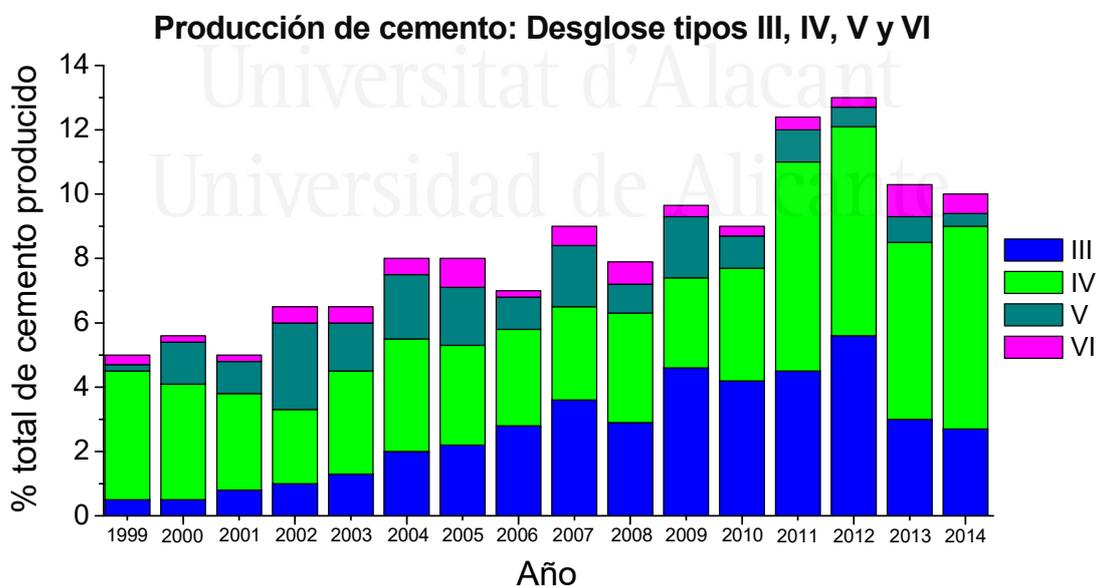


Figura 1.8. Desglose de la Figura 1.7, donde únicamente se recoge la evolución de los cementos tipo III, IV, V y VI en el período 1999-2014. Esta gráfica se ha elaborado a partir de los Anuarios de OFICEMEN [69–79].

1.3.4. Cementos comerciales con mezclas ternarias en España.

En vista de lo expuesto en los apartados anteriores y especialmente en la Tabla 1.2, donde se han recopilado los cementos comerciales fabricados en España en la actualidad, se puede observar que mayoritariamente los cementos con adiciones que se producen consisten en mezclas binarias, cuyos componentes principales son clínker y una adición. En lo que respecta a los cementos ternarios, en los que el clínker se reemplaza parcialmente por dos adiciones, su producción hoy en día en España es relativamente escasa y se circunscribe a los siguientes tipos (véase Tabla 1.2):

- CEM II/A-M (S-L) 42,5 R
- CEM II/A-M (V-L) 42,5 R
- CEM II/B-M (V-L) clases resistentes 32,5 N, 32,5 R y 42,5 N
- CEM II/A-M (P-L) 42,5 R
- CEM II/B-M (P-L) 32,5 N
- CEM V/A (V-S) 32,5 N
- V/A (S-V) 32,5 N/SRC

Además, también se comercializa un cemento constituido por una mezcla cuaternaria, constituida principalmente por clínker y tres adiciones, y que es del tipo CEM II/B-M (V-S-LL) 42,5 R.

Por otra parte, cuando se iniciaron los trabajos experimentales de esta tesis doctoral en el año 2019, los cementos ternarios comerciales que se producían en España en aquel momento eran los siguientes [83]:

- CEM II/A-M (V-L) 42,5 R
- CEM II/B-M (V-L), clases resistentes 32,5 N, 32,5 R y 42,5 R
- CEM II/B-M (S-LL) 42,5 R
- CEM II/B-M (V-LL) 32,5 N
- CEM II/A-M (P-V) 42,5 R
- CEM IV/B (P-V) 32,5 N
- CEM V/A (V-S) 32,5 N

A pesar de la baja producción de cementos con mezclas ternarias, el estudio del comportamiento de morteros y hormigones preparados con estos cementos ternarios puede constituir un interesante campo de investigación de cara a aportar más soluciones que mejoren la sostenibilidad de la industria del cemento, en línea con lo expuesto en apartados previos de este capítulo. En relación con ello, varios autores [84–89] han reportado que combinar dos adiciones puede conllevar una mejora del comportamiento de estos materiales base cemento con mezclas ternarias. En ese caso la realización de trabajos experimentales que avalen la posible mejora en las propiedades de estos materiales en ambientes reales y condiciones agresivas, puede ser relevante de cara a incrementar la comercialización de cementos ternarios.

1.4. Estudios de materiales base cemento que contribuyan a la sostenibilidad expuestos a ambientes reales in situ.

En relación a los estudios en exposición real, a continuación se va a realizar una breve revisión bibliográfica en la que se mostrarán los trabajos más relevantes en los que se han expuesto hormigones u otros materiales base cemento que contribuyan a la sostenibilidad en ambientes in situ.

En primer lugar, resulta de interés destacar los trabajos realizados por Thomas et al. [49,90]. En uno de estos trabajos [90] se evaluó el comportamiento de hormigones con escoria de alto horno después de estar expuestos durante 25 años en zona de carrera de mareas en el Estuario del Támesis, cerca de Shoeburyness en Essex (UK). Entre los resultados de esta investigación [90] se observó que los hormigones con escoria mostraron una resistencia al ingreso de cloruros significativamente más alta que los hormigones de control. En vista de ello, se concluyó que el uso de hormigones con contenidos relativamente elevados de escoria de alto horno como reemplazo del clínker, trae consigo una importante mejora del comportamiento del hormigón en ambientes marinos muy agresivos.

En línea con el trabajo anteriormente mencionado [90], el comportamiento de hormigones con alto contenido de ceniza volante expuestos a ambiente marino también fue estudiado por investigadores del mismo grupo [49,91,92], llegando hasta un período de exposición de 24 años. Concretamente, en estos trabajos los materiales se ubicaron en zona de carrera de mareas en el área de ensayos del Cuerpo de Ingenieros del Ejército de Estados Unidos (“*US Army Corp of Engineers*”) de *Treat Island*, Maine (EEUU). El punto de exposición consiste en una plataforma situada aproximadamente a la mitad entre los niveles de pleamar y bajamar [91,92], en la cual las probetas están sometidas a entre 100 y 160 ciclos hielo-deshielo anualmente y a las mareas con mayor amplitud a nivel mundial (hasta 6,2 metros), mientras están en contacto con agua del mar con una temperatura media anual de 5°C y una concentración de cloruros de 19300 ppm (3,52% de salinidad). Los resultados de uno de estos trabajos [91] mostraron que elevados niveles de reemplazo de clínker por ceniza volante produjeron un considerable aumento de la resistencia al ingreso de cloruros de los hormigones, en comparación con las probetas de control sin adición. Además, estos autores [91] sugirieron que para alcanzar los valores de vida útil habitualmente requeridos para las estructuras marinas, además de la incorporación de adiciones o materiales cementicios suplementarios, es necesario emplear relaciones agua:cemento (“*water:binder ratio*”) bajas y proporcionar un adecuado recubrimiento del acero embebido en el hormigón. Finalmente, en otro de estos trabajos [92] estos autores apuntaron una reducción de la resistencia de la superficie del hormigón a descascarillarse (fenómeno de “*scaling*”) con presencia de ceniza volante y escoria de alto horno.

Por otra parte, dentro del tema que nos ocupa destacan también los trabajos de Chalee et al. [93,94], en los cuales se estudió el comportamiento durante 7 años de hormigones con cenizas volantes expuestos a un clima cálido y con humedad elevada en las condiciones de un ambiente marino. Estos autores analizaron probetas de hormigón con contenidos de cenizas volante del 0%, 15%, 25%, 35% y 50% como reemplazo de cemento Portland tipo I y preparados con relaciones agua:cemento (“*water:binder ratios*”) 0,45, 0,55 y 0,65. Estas probetas se ubicaron a la orilla del mar

en la provincia de Chonburi (Tailandia), por lo que estaban sometidas a dos ciclos de inmersión-secado diariamente, con un intervalo de variación de temperaturas comprendido entre 25°C y 35°C a lo largo del año. Las edades de ensayo fueron 2, 3, 4, 5 y 7 años. Estas investigaciones [93,94] concluyeron que un aumento del contenido de ceniza volante en el hormigón claramente redujo el coeficiente de penetración de cloruros y la corrosión del acero. Además, se observó que después de una exposición de 7 años al ambiente marino en el emplazamiento indicado, los hormigones con un grado de reemplazo de entre un 25% y un 50% de cemento Portland tipo I por ceniza volante preparados con una relación agua:cemento ("*water:binder ratio*") de 0,65, mostraron una resistencia a la corrosión del acero igual o mejor a la obtenida para hormigones sin adición con relación agua:cemento 0,45 [94].

En lo referente a otra adición muy conocida como es el humo de sílice, en un trabajo reciente llevado a cabo por Farahani et al. [95], se expusieron probetas de hormigón en la zona de carrera de mareas en Bandar Abbas al sur de Irán, durante períodos de 3, 9, 36 y 60 meses consecutivos. Los contenidos de humo de sílice estudiados fueron 5%, 7,5%, 10% y 12,5% en peso de cemento. Los resultados obtenidos mostraron que una baja relación agua:cemento junto con un contenido elevado de humo de sílice (hasta aproximadamente un 10%), trajo consigo una reducción del coeficiente de difusión de cloruros del hormigón en el ambiente marino estudiado [95]. A parte de ello, se observó que la difusión de cloruros se incrementaba con la temperatura para estos hormigones expuestos en zona de carrera de mareas [95].

En otra investigación realizada por De Weerd et al. [96], se prepararon vigas preparadas con diferentes contenidos de cemento Portland tipo I y adición de humo de sílice, ceniza volante y escoria de alto horno. Estas vigas se suspendieron desde un muelle en la bahía de Solsvik, situada en Sotra Island, cerca de Bergen (Noruega). La parte inferior de las vigas permaneció permanentemente sumergida, la parte intermedia estuvo sometida a las fluctuaciones de la marea y la parte superior quedó al aire afectada por las salpicaduras. Después de aproximadamente 16 años de exposición a estas condiciones, estos autores [96] concluyeron que las mezclas que

contenían un 8% de humo de sílice, un 20% de ceniza volante más un 4% de humo de sílice, y un 30% de escoria de alto horno más un 4% de humo de sílice, mostraron una resistencia al ingreso de cloruros muy similar.

Otra experiencia en la misma línea fue llevada a cabo por Kwon et al. [97]. Estos autores analizaron el comportamiento a largo plazo (10 años) en relación con la corrosión de armaduras en diferentes hormigones con adiciones (puzolana y escorias de alto horno), expuestos a 3 condiciones en un ambiente marino, como son al aire, en inmersión y en zona de salpicaduras. Los materiales estudiados se ubicaron en el “*Offshore Platform Marine Electrochemistry Center (OPMEC)*”, situado en la nueva zona portuaria de Tuticorin, Tamil Nadu, en la costa sureste de la India. Como resultados de este trabajo [97], se observó que la resistencia mecánica de los hormigones con adiciones fue muy similar a la observada en los de cemento Portland sin adiciones. Por otra parte, la penetración de cloruros se redujo de forma significativa en los hormigones con adiciones y además éstos mostraron una mayor resistencia a la corrosión en las tres condiciones de exposición estudiadas, en comparación con los hormigones de cemento Portland sin adiciones. Finalmente, estos autores [97] concluyeron que en vista de sus resultados, los hormigones con adiciones estudiados serían viables técnicamente desde el punto de vista de la durabilidad y su uso altamente recomendado en ambientes marinos agresivos.

En Europa, resulta de interés mencionar las investigaciones efectuadas por Baroghel-Bouny et al. [98,99] como parte del proyecto nacional “BHP 2000” de Francia, en el marco del cual varios hormigones con incorporación de materiales cementicios suplementarios se expusieron durante más de 10 años a la intemperie en diferentes ambientes y condiciones (clima templado, zona de carrera de mareas, junto a carreteras y en clima frío), formando parte de estructuras a gran escala (puentes). En vista de los resultados de estos trabajos [98,99], los autores concluyeron que los hormigones de alta resistencia con humo de sílice y los hormigones con cenizas volantes después de cierto tiempo de maduración presentaban un buen comportamiento en las condiciones de exposición a la intemperie estudiadas.

Además de las adiciones más comunes, como son la ceniza volante, la escoria de alto horno y el humo de sílice, últimamente la reutilización de otros residuos como materiales cementicios suplementarios es un importante campo de investigación [100]. Como ejemplos de estas nuevas adiciones, destacan la ceniza de cáscara de arroz [100], el polvo de vidrio [101], el polvo de ladrillo [102], ceniza de la pulpa de caña de azúcar [103], etc. Algunas de estas adiciones han mostrado buenos resultados en lo referente a propiedades relacionadas con el comportamiento en ambiente marino, como permeabilidad y resistencia al ingreso de cloruros, pero mayoritariamente en investigaciones realizadas en condiciones óptimas de laboratorio, no en ambientes de exposición real. Por lo tanto, estos materiales podrían ser potencialmente utilizados en estructuras marinas, en caso de que futuras investigaciones corroboren que presentan unas propiedades en servicio adecuadas bajo condiciones de exposición in situ.

Siguiendo esa línea, algunos artículos han sido recientemente publicados. En uno de ellos, Tadayon et al. [104] analizaron la difusión del ión cloruro y las propiedades mecánicas de hormigones que contenían un 5% de humo de sílice, un 5% de metacaolín y un 10% de zeolita natural como reemplazo de cemento, expuestos en zona de carrera de marea en la Isla de Qeshm, situada en el Golfo Pérsico (sur de Irán), durante 50 meses. Los resultados de esta investigación [104] apuntaron que la resistencia mecánica y la durabilidad de hormigones con zeolita natural y metacaolín en ambientes marinos agresivos fueron similares a las observadas en hormigones con una adición más común, como era el humo de sílice. En otra publicación del mismo grupo de investigación, llevada a cabo por Valipour et al. [105], se estudió la durabilidad de hormigones que incorporaban zeolita natural (0-30% de reemplazo de cemento), metacaolín (0-15% de reemplazo de cemento) y humo de sílice (0-10% de reemplazo de cemento), en lo referente a la difusión de cloruros. Las probetas se expusieron a un ambiente marino agresivo, correspondiente a la zona de carrera de mareas y salpicaduras, también en el Golfo Pérsico (Irán), durante un período de 3 meses. De acuerdo con los resultados de este estudio [105], el nivel óptimo de reemplazo de cemento Portland tipo I por zeolita en los hormigones estudiados estaba

comprendido entre un 10% y un 20%, produciendo una mejora entre un 60% y un 70% en la resistencia al ingreso de cloruros bajo este ambiente de exposición marino agresivo.

Por otra parte, en la actualidad la producción de cementos en los cuales el clinker se haya reemplazado totalmente por materiales cementicios suplementarios constituye también un destacado ámbito de investigación [106,107]. En relación con ello, los hormigones con geopolímeros han experimentado un gran desarrollo [107–109]. Los geopolímeros consisten generalmente en materiales puzolánicos que contienen SiO_2 y Al_2O_3 activados con disoluciones alcalinas, sin presencia de clinker [109,110]. Chindaprasirt et al. [110] estudiaron el comportamiento de hormigones preparados con geopolímeros basados en cenizas volantes después de 3 años de exposición en zona de carrera de mareas en el Golfo de Tailandia. El geopolímero utilizado se elaboró con ceniza volante clase C y disoluciones de silicato de sodio (Na_2SiO_3) e hidróxido sódico ($\text{Na}(\text{OH})$). Antes de exponer las probetas al ambiente marino, éstas fueron curadas en laboratorio durante los primeros 28 días. Los resultados de esta investigación [110] mostraron que la penetración de cloruros y la corrosión de los hormigones embebidos en el hormigón disminuyó a medida que se incrementaba la concentración de $\text{Na}(\text{OH})$. Además, se relacionó el grado de corrosión del acero con la resistencia a compresión del hormigón con geopolímero, apuntando que la corrosión es mayor a media que la resistencia a compresión del hormigón es menor [110].

Bayuaji et al. [111] analizaron los efectos de un ambiente marino en la resistencia a compresión y flexión de vigas preparadas utilizando un hormigón con geopolímeros con un elevado contenido en cenizas volantes, sin realizar un curado a altas temperaturas. Estas vigas se expusieron a la zona de salpicaduras en el Puente Suramadu en Surabaya (Indonesia). Estos autores [111] concluyeron en base a los resultados obtenidos que después de 28 días de exposición, el ambiente marino no tuvo casi efectos en las resistencias mecánicas estudiadas del hormigón de geopolímero con cenizas volantes.

También es interesante indicar que algunas de las adiciones mencionadas en este punto pueden ser utilizadas como árido para hormigón, lo cual también contribuye a la sostenibilidad, y existen algunas experiencias de su estudio en ambientes reales de exposición. En esta línea, otro tipo de escoria, como la de acería de horno de arco eléctrico, ha sido utilizada como árido en obras de hormigón en ambiente marino, como la construcción de defensas costeras frente a tormentas y formando parte de la estructura de diques rompeolas [112]. Al respecto, Santamaría et al. [112] estudiaron la durabilidad de hormigones estructurales con áridos procedentes de residuos de siderurgia de horno de arco eléctrico. En esta investigación [112], las probetas se expusieron a un ambiente marino suspendidas en jaulas a cota cero (“nivel central” de entre los niveles de pleamar y bajamar) en el puerto de Pasaia Donibane (España) durante 5 años. Por lo tanto, las probetas se vieron afectadas por las fluctuaciones de la marea dos veces al día, estando sumergidas durante 12 horas cada día y estando al aire en contacto con la atmósfera a lo largo del tiempo restante, viéndose sometidas a dos ciclos de saturación-secado cada día. Como conclusión de este trabajo [112] destaca la mayor resistencia a la corrosión de armaduras que se ha observado en los hormigones que incorporan áridos procedentes de la siderurgia de horno de arco eléctrico, en comparación con los de referencia, bajo las condiciones del ambiente agresivo estudiado.

Finalmente, en relación con casos de estructuras reales en cuya construcción se haya utilizado materiales base cemento sostenibles, destacan los 12 km de puentes de la Autopista King Fahd en Arabia Saudí, en los que se utilizó cemento Portland con adición de escoria de alto horno, y después de 9 años desde su terminación, estos puentes se encontraban en un excelente estado sin signos de corrosión de armaduras [19]. Otro ejemplo son las estructuras marinas construidas a lo largo de la costa del Mar del Norte en Holanda [113], en muchas de las cuales se empleó cemento con escoria de alto horno. De acuerdo con las investigaciones de Polder et al. [113], en las que se estudiaron varias de estas estructuras con edades comprendidas entre los 18 y 41 años, la mayoría de ellas no mostraban daños por corrosión. Otra experiencia de uso de escoria de alto horno y ceniza volante en obras en ambiente marino de la que

se ha encontrado constancia en alguna publicación científica, es la construcción de los diques incluidos en el proyecto South Star en Kaohsiung, Taiwán, en la cual se empleó una mezcla de ambas adiciones [114].

En el caso particular de España, el Código Estructural [5] en su Anejo 6 recomienda el uso de cementos comerciales con escoria de alto horno, ceniza volante y humo de sílice en diversas aplicaciones. Del mismo modo, si las mezclas de clínker o cemento Portland tipo I y adición se realizan directamente en el momento de fabricación del hormigón, el Código Estructural [5] recoge únicamente la utilización de las cenizas volantes y el humo de sílice como adiciones. En relación con la escoria de alto horno, el Código Estructural [5] indica que su utilización como adición al hormigón tiene una experiencia reducida en España y permite que la dirección facultativa de la obra autorice su utilización bajo su responsabilidad, basándose en el estudio experimental del comportamiento del hormigón fabricado con la escoria y cemento que se vayan a utilizar, en el que se caractericen tanto sus prestaciones resistentes como su durabilidad en el ambiente en que vaya a estar ubicada la estructura.

Finalmente, respecto a estudios experimentales en los que materiales base cemento que contribuyan a la sostenibilidad hayan sido expuesto a ambientes agresivos reales correspondientes a las condiciones del clima Mediterráneo, resulta de interés mencionar los realizados por nuestro grupo y a los cuales esta tesis doctoral pretende dar continuidad [115,116]. En ellos se estudió el comportamiento de hormigones y morteros preparados con cementos comerciales con contenidos relativamente elevados de escoria de alto horno y ceniza volante. Estos materiales se ubicaron en diversas localizaciones en las proximidades de la costa de la provincia de Alicante, destacando en una de ellas una presencia elevada de CO₂. En estos trabajos [115,116] se analizó la evolución de la microestructura, durabilidad y propiedades mecánicas de estos materiales base cemento con adiciones a edades tempranas. Según los resultados obtenidos, estos materiales mostraron unas propiedades en servicio adecuadas en el corto plazo estudiado, en comparación con los de referencia, preparados con cemento Portland tipo I sin adiciones.

1.5. Referencias.

1. Ministerio para la Transición Energética y el Reto Demográfico, *Estrategia Española de Economía Circular “España Circular 2030”*; Gobierno de España: Madrid, España, 2021.
2. Ministerio para la Transición Energética y el Reto Demográfico, *I Plan de Acción de Economía Circular 2021-2023*; Gobierno de España: Madrid, España, 2021.
3. Pons Achell, J. F. *Introducción a Lean Construction*; Fundación Laboral de la Construcción: Madrid, España, 2014; Dep. legal: M-6849-2014.
4. AENOR UNE-EN ISO 14001:2015. *Sistemas de gestión ambiental. Requisitos con orientación para su uso*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2015.
5. Comisión Permanente del Hormigón; Comisión Permanente del Acero, *Código Estructural*; Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana, Gobierno de España: Madrid, España, 2021.
6. Parlamento Europeo, *Reglamento (UE) n° 305/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 9 de marzo de 2011, por el que se establecen condiciones armonizadas para la comercialización de productos de construcción y se deroga la Directiva 89/106/CEE del Consejo*. Bruselas, Bélgica, 2011.
7. Pons, J. F.; Rubio, I. *Lean Construction y la planificación colaborativa. Metodología de Last Planner System*; Consejo General de la Arquitectura Técnica de España: Madrid, España, 2019; ISBN 978-84-09-10609-7.
8. Gobierno de España, *Ley 7/2021 de 20 de mayo de cambio climático y transición energética*. Madrid, España, 2021.
9. Comisión Europea, *Un Pacto Verde Europeo*. Disponible online: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es (consulta el 11 de septiembre de 2021).
10. Comisión Europea, *Ley Europea del Clima*. Disponible online: https://ec.europa.eu/clima/eu-action/european-green-deal/european-climate-law_es (consulta el 11 de septiembre de 2021).

11. Gobierno de España, *Ley 1/2005, de 9 de marzo, por la que se regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero*. Madrid, España, 2005.
12. Oficina Española de Cambio Climático, *Aplicación de la Ley 1/2005. Análisis global y sectorial año 2020*; Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, Gobierno de España: Madrid, España, 2021.
13. OFICEMEN, *Hoja de ruta de la industria cementera española para alcanzar la neutralidad climática en 2050*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2020/12/Hoja-de-ruta-del-cemento-neutralidad-clim%C3%A1tica-en-2050.pdf> (consulta el 11 de marzo de 2021).
14. Sanjuán, M. Á.; Chinchon, S. *El cemento Portland. Fabricación y expedición*; 1ª Ed.; Servicio de Publicaciones de la Universidad de Alicante: Alicante, España, 2004; ISBN 978- 8479088064.
15. Sanjuán, M. Á.; Andrade, C.; Mora, P.; Zaragoza, A. Carbon dioxide uptake by cement-based materials: A spanish case study. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 339, doi:10.3390/app10010339.
16. AENOR UNE-EN 197-1:2011. *Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2011.
17. Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*; 2nd ed.; Thomas Telford Publishing: London, UK, 1997; ISBN 978-0727725929.
18. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions in the microstructure development of OPC and slag cement mortars. *Arch. Civ. Mech. Eng.* **2015**, *15*, 569–583, doi:10.1016/j.acme.2014.06.002.
19. Bijen, J. Benefits of slag and fly ash. *Constr. Build. Mater.* **1996**, *10*, 309–314, doi:10.1016/0950-0618(95)00014-3.
20. Wedding, P.; Manmohan, D.; Mehta, P. Influence of Pozzolanic, Slag, and Chemical Admixtures on Pore Size Distribution and Permeability of Hardened

- Cement Pastes. *Cem. Concr. Aggregates* **1981**, 3, 63, doi:10.1520/CCA10203J.
21. Ortega, J. M.; Ferrandiz, V.; Antón, C.; Climent, M. A.; Sánchez, I. Influence of curing conditions on the mechanical properties and durability of cement mortars. In *Materials Characterisation IV: Computational Methods and Experiments*; Mammoli, A.A., Brebbia, C.A., Eds.; WIT Press: Southampton, UK, 2009; pp. 381–392.
 22. Geiseler, J.; Kollo, H.; Lang, E. Influence of blast furnace cements on durability of concrete structures. *ACI Mater. J.* **1995**, 92, 252–257.
 23. Çakır, Ö.; Aköz, F. Effect of curing conditions on the mortars with and without GGBFS. *Constr. Build. Mater.* **2008**, 22, 308–314, doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.08.013.
 24. Detwiler, R. J.; Fapohunda, C. A.; Natale, J. Use of supplementary cementing materials to increase the resistance to chloride ion penetration of concretes cured at elevated temperatures. *ACI Mater. J.* **1994**, 91, 63–66.
 25. Aldea, C.-M.; Young, F.; Wang, K.; Shah, S. P. Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement. *Cem. Concr. Res.* **2000**, 30, 465–472, doi:10.1016/S0008-8846(00)00200-3.
 26. Barnett, S. J.; Soutsos, M. N.; Millard, S. G.; Bungey, J. H. Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies. *Cem. Concr. Res.* **2006**, 36, 434–440, doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.002.
 27. Moon, H. Y.; Kim, H. S.; Choi, D. S. Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes. *Constr. Build. Mater.* **2006**, 20, 725–732, doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.02.005.
 28. Ortega, J. M.; Esteban, M. D.; Rodríguez, R. R.; Pastor, J. L.; Ibanco, F. J.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Long-Term Behaviour of Fly Ash and Slag Cement Grouts for Micropiles Exposed to a Sulphate Aggressive Medium. *Materials* **2017**, 10, 598, doi: 10.3390/ma10060598.
 29. Comisión Permanente del Cemento, Cemento, *Instrucción para la recepción de cementos RC-16*, Ministerio de Fomento, Gobierno de España: Madrid, España,

- 2016.
30. AENOR UNE-EN 196-5:2011. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanidad para los cementos puzolánicos*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2011.
 31. AENOR UNE-EN 196-1:2005. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2005.
 32. AENOR UNE-EN 196-2:2014. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2014.
 33. AENOR UNE-EN 451-1:2017. *Métodos de ensayo de cenizas volantes. Parte 1: Determinación del contenido de óxido de calcio libre*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2017.
 34. AENOR UNE-EN 196-3:2017. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2017.
 35. Wang, A.; Zhang, C.; Sun, W. Fly ash effects. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 2057–2060, doi:10.1016/j.cemconres.2003.03.001.
 36. Ibáñez-Gosálvez, J.; Real-Herraiz, T.; Ortega, J. M. Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 6388, doi:10.3390/app11146388.
 37. Chindapasirt, P.; Jaturapitakkul, C.; Sinsiri, T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. *Cem. Concr. Compos.* **2005**, *27*, 425–428, doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.07.003.
 38. Chindapasirt, P.; Homwuttiwong, S.; Sirivivatnanon, V. Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 1087–1092, doi:10.1016/j.cemconres.2003.11.021.
 39. Chindapasirt, P.; Jaturapitakkul, C.; Sinsiri, T. Effect of fly ash fineness on

- microstructure of blended cement paste. **2007**, *21*, 1534–1541, doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.12.024.
40. Leng, F.; Feng, N.; Lu, X. An experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 989–992, doi:10.1016/S0008-8846(00)00250-7.
 41. Ouellet, S.; Bussi ere, B.; Aubertin, M.; Benzaazoua, M. Microstructural evolution of cemented paste backfill: Mercury intrusion porosimetry test results. *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37*, 1654–1665, doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.016.
 42. Papadakis, V. G. Effect of fly ash on Portland cement systems. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1727–1736, doi:10.1016/S0008-8846(99)00153-2.
 43. Berndt, M. L. Properties of sustainable concrete containing fly ash, slag and recycled concrete aggregate. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 2606–2613, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.011.
 44. Alonso, M. C.; De Lux an, M. P. *Aplicación de las cenizas volantes en el campo de la construcción. Experiencia española.*; Asociación de Investigación Industrial Eléctrica (ASINEL): Madrid, 1995.
 45. Nochaiya, T.; Wongkeo, W.; Chaipanich, A. Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement–fly ash–silica fume concrete. *Fuel* **2010**, *89*, 768–774, doi:10.1016/j.fuel.2009.10.003.
 46. Tasdemir, C. Combined effects of mineral admixtures and curing conditions on the sorptivity coefficient of concrete. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33*, 1637–1642, doi:10.1016/S0008-8846(03)00112-1.
 47. Jain, J. A.; Neithalath, N. Chloride transport in fly ash and glass powder modified concretes - Influence of test methods on microstructure. *Cem. Concr. Compos.* **2010**, *32*, 148–156, doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.11.010.
 48. Roy, D. M.; Arjunan, P.; Silsbee, M. R. Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31*, 1809–1813, doi:10.1016/S0008-8846(01)00548-8.
 49. Thomas, M. D. .; Matthews, J. . Performance of pfa concrete in a marine environment—10-year results. *Cem. Concr. Compos.* **2004**, *26*, 5–20,

- doi:10.1016/S0958-9465(02)00117-8.
50. Bamforth, P. B. Improving the durability of concrete by the use of mineral additions. *Proceedings of Concrete Durability in the Arabian Gulf*: Bahrain, **1995**.
 51. Ortega, J. M.; Esteban, M. D.; Rodríguez, R. R.; Pastor, J. L.; Sánchez, I. Microstructural Effects of Sulphate Attack in Sustainable Grouts for Micropiles. *Materials* **2016**, *9*, 905, doi:10.3390/ma9110905.
 52. Demirboğa, R. Thermal conductivity and compressive strength of concrete incorporation with mineral admixtures. *Build. Environ.* **2007**, *42*, 2467–2471, doi:10.1016/j.buildenv.2006.06.010.
 53. London Climate Action Week, *London Climate Action Week*. Disponible online: <https://www.londonclimateactionweek.org/> (consulta el 5 de agosto de 2021).
 54. PPCA, *Powering Past Coal Alliance*. Disponible online: <https://www.poweringpastcoal.org/> (consulta el 5 de agosto de 2021).
 55. Infinium Global Research, *Fly Ash Market: Global Industry Analysis, Trends, Market Size, and Forecasts up to 2024*; Dublin, Ireland, 2018.
 56. Meddah, M. S.; Lmbachiya, M. C.; Dhir, R. K. Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *58*, 193–205, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012.
 57. AENOR UNE-EN 933-9:2010. *Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 9: Evaluación de los finos. Ensayo de azul de metileno*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2010.
 58. AENOR UNE-EN 196-6:2019. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 6: Determinación de la finura*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2019.
 59. AENOR UNE-EN 13639:2019. *Determinación del carbono orgánico total en la caliza*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2019.
 60. Xu, W.; Lo, Y. T.; Wang, W.; Ouyang, D.; Wang, P.; Xing, F. Pozzolanic reactivity of silica fume and ground rice husk ash as reactive silica in a cementitious

- system: A comparative study. *Materials* **2016**, *9*, 146, doi: 10.3390/ma9030146.
61. Neville, A. M. *Properties of concrete*; 4th ed.; Pearson Education Limited: Harlow (UK), 1995; ISBN 978-0273755807
 62. AENOR UNE-ISO 9277:2009. *Determinación del área superficial específica de los sólidos mediante la adsorción de gas utilizando el método BET*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2009.
 63. AENOR UNE 80303-1:2017. *Cementos con características adicionales. Parte 1: Cementos resistentes a los sulfatos*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2017.
 64. AENOR UNE 80303-2:2017. *Cementos con características adicionales. Parte 2: Cementos resistentes al agua de mar*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2017.
 65. AENOR UNE 80305:2012. *Cementos blancos*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2012.
 66. AENOR UNE 80307:2001. *Cementos para usos especiales*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2001.
 67. IECA, *Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones*. Disponible online: <https://www.ieca.es/> (consulta el 21 de julio de 2021).
 68. CEMBUREAU, *Activity Report 2020*. Disponible online: <https://cembureau.eu/media/1sjf4sk4/cembureau-activity-report-2020.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
 69. OFICEMEN, *Anuario 2004*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/oficemen04-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
 70. OFICEMEN, *Anuario 2005*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/oficemen05-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
 71. OFICEMEN, *Anuario 2006*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/MEMORIA-OFICEMEN-2006-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).

72. OFICEMEN, *Anuario 2007*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/MEMORIA-Oficemen-2007-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
73. OFICEMEN, *Anuario 2008*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/MEMORIA-OFICEMEN-2008-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
74. OFICEMEN, *Anuario 2009*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/MEMORIA-2009-OFICEMEN-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
75. OFICEMEN, *Anuario 2010*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/MEMORIA-OFICEMEN-2010-DEFINITIVA.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
76. OFICEMEN, *Anuario 2011*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/ANUARIO-2011-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
77. OFICEMEN, *Anuario 2012*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/Anuario-2012-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
78. OFICEMEN, *Anuario 2013*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/Memoria-anual-2013-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
79. OFICEMEN, *Anuario 2014*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/ANUARIO-DEL-SECTOR-CEMENTERO-ESPA%c3%91OL-2014-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
80. OFICEMEN, *Anuario 2015*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/Anuario-Oficemen-2015-compressed.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).
81. OFICEMEN, *Anuario 2016*. Disponible online: <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/07/Anuario-2016.pdf> (consulta el 9 de septiembre de 2021).

82. Secretaría General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo, *Estadística del Cemento*. Disponible online: <https://industria.gob.es/es-es/estadisticas/Paginas/Estadistica-Cemento.aspx> (consulta el 9 de agosto de 2021).
83. IECA, *Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones*. Disponible online: <https://www.ieca.es/> (consulta el 14 de noviembre de 2019).
84. Dhandapani, Y.; Santhanam, M.; Kaladharan, G.; Ramanathan, S. Towards ternary binders involving limestone additions — A review. *Cem. Concr. Res.* **2021**, *143*, 106396, doi:10.1016/j.cemconres.2021.106396.
85. Cordeiro, G. C.; Toledo Filho, R. D.; Tavares, L. M.; Fairbairn, E. M. R. Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes. *Constr. Build. Mater.* **2012**, *29*, 641–646, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.095.
86. Radwan, M. K. H.; Onn, C. C.; Mo, K. H.; Yap, S. P.; Ng, C. G.; Yusoff, S. Eco-mechanical performance of binary and ternary cement blends containing fly ash and slag. *Proc. Inst. Civ. Eng. Eng. Sustain.* **2020**, *174*, 23–36, doi:10.1680/jensu.20.00009.
87. Dadsetan, S.; Bai, J. Mechanical and microstructural properties of self-compacting concrete blended with metakaolin, ground granulated blast-furnace slag and fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *146*, 658–667, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.04.158.
88. Radlinski, M.; Olek, J. Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing portland cement, fly ash and silica fume. *Cem. Concr. Compos.* **2012**, *34*, 451–459, doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.11.014.
89. De Weerd, K.; Kjellsen, K. O.; Sellevold, E.; Justnes, H. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cem. Concr. Compos.* **2011**, *33*, 30–38, doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006.
90. Thomas, M. D. A.; Scott, A.; Bremner, T.; Bilodeau, A.; Day, D. Performance of slag concrete in marine environment. *ACI Mater. J.* **2008**, *105*, 628–634.
91. Moffatt, E. G.; Thomas, M. D. A.; Fahim, A. Performance of high-volume fly ash

- concrete in marine environment. *Cem. Concr. Res.* **2017**, *102*, 127–135, doi:10.1016/j.cemconres.2017.09.008.
92. Scott, A. N.; Thomas, M. D. A.; Bremner, T. W. Marine performance of concrete containing fly ash and slag. In *Proceedings, Annual Conference - Canadian Society for Civil Engineering*; 2009; Vol. 3, pp. 1559–1568.
93. Chalee, W.; Jaturapitakkul, C.; Chindaprasirt, P. Predicting the chloride penetration of fly ash concrete in seawater. *Mar. Struct.* **2009**, *22*, 341–353, doi:10.1016/j.marstruc.2008.12.001.
94. Chalee, W.; Ausapanit, P.; Jaturapitakkul, C. Utilization of fly ash concrete in marine environment for long term design life analysis. *Mater. Des.* **2010**, *31*, 1242–1249, doi:10.1016/j.matdes.2009.09.024.
95. Farahani, A.; Taghaddos, H.; Shekarchi, M. Prediction of long-term chloride diffusion in silica fume concrete in a marine environment. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, *59*, 10–17, doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.03.006.
96. De Weerd, K.; Orsáková, D.; Müller, A. C. A.; Larsen, C. K.; Pedersen, B.; Geiker, M. R. Towards the understanding of chloride profiles in marine exposed concrete, impact of leaching and moisture content. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *120*, 418–431, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.069.
97. Kwon, S.-J.; Lee, H.-S.; Karthick, S.; Saraswathy, V.; Yang, H.-M. Long-term corrosion performance of blended cement concrete in the marine environment – A real-time study. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *154*, 349–360, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.07.237.
98. Baroghel-Bouny, V.; Dierkens, M.; Wang, X.; Soive, A.; Saillio, M.; Thiery, M.; Thauvin, B. Ageing and durability of concrete in lab and in field conditions: Investigation of chloride penetration. *J. Sustain. Cem. Mater.* **2013**, *2*, 67–110, doi:10.1080/21650373.2013.797938.
99. Baroghel-Bouny, V.; Thiery, M.; Dierkens, M.; Wang, X. Aging and durability of concrete in lab and in field conditions—pore structure and moisture content gradients between inner and surface zones in RC structural elements. *J. Sustain. Cem. Mater.* **2017**, *6*, 149–194, doi:10.1080/21650373.2016.1169232.

100. Venkata, R. V; Mahindrakar, A. B. Impact of aggressive environment on concrete - A review. *Int. J. Civ. Eng. Technol.* **2017**, *8*, 777–788.
101. Kamali, M.; Ghahremaninezhad, A. Effect of glass powders on the mechanical and durability properties of cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *98*, 407–416, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.06.010.
102. Schackow, A.; Stringari, D.; Senff, L.; Correia, S. L.; Segadães, A. M. Influence of fired clay brick waste additions on the durability of mortars. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, *62*, 82–89, doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.04.019.
103. Mahima, S.; Bahurudeen, A.; Santhanam, M.; Jayachandran, K. Service Life Prediction of Bagasse ash Blended Concrete in Marine Splash Zone. *Materials Today: Proceedings* **2017**, *4*, 9664–9672, doi: 10.1016/j.matpr.2017.06.244.
104. Tadayon, M. H.; Shekarchi, M.; Tadayon, M. Long-term field study of chloride ingress in concretes containing pozzolans exposed to severe marine tidal zone. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *123*, 611–616, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.074.
105. Valipour, M.; Shekarchi, M.; Arezoumandi, M. Chlorine diffusion resistivity of sustainable green concrete in harsh marine environments. *J. Clean. Prod.* **2017**, *142*, 4092–4100, doi:10.1016/j.jclepro.2016.10.015.
106. Shi, C.; Jiménez, A. F.; Palomo, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 750–763, doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.016.
107. Juenger, M. C. G.; Winnefeld, F.; Provis, J. L.; Ideker, J. H. Advances in alternative cementitious binders. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 1232–1243, doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.012.
108. Van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L.; Duxson, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymers. *Miner. Eng.* **2012**, *29*, 89–104, doi:10.1016/j.mineng.2011.09.009.
109. Navarro, R.; Zornoza, E.; Garcés, P.; Sánchez, I.; Alcocel, E. G. Optimization of the alkali activation conditions of ground granulated SiMn slag. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *150*, 781–791, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.06.064.

110. Chindapasirt, P.; Chalee, W. Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *63*, 303–310, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.010.
111. Bayuaji, R.; Darmawan, M. S.; Wibowo, B.; Husin, N. A.; Subekti, S. Utilization of high calcium content fly ash: Flexural strength of geopolymer concrete beams in sea water environment. *Open Civ. Eng. J.* **2016**, *10*, 782–793, doi:10.2174/1874149501610010782.
112. Santamaría, A.; Orbe, A.; San José, J. T.; González, J. J. A study on the durability of structural concrete incorporating electric steelmaking slags. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *161*, 94–111, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.121.
113. Polder, R. B.; De Rooij, M. R. Durability of marine concrete structures - Field investigations and modelling. *Heron* **2005**, *50*, 133–154.
114. Abraham, D. M.; Joanne Yeh, M. H. Breakwater construction: An effective method for industrial waste utilization. *Eng. Constr. Archit. Manag.* **1999**, *6*, 145–154, doi:10.1108/eb021107.
115. Ortega, J. M.; Esteban, M. D.; Sánchez, I.; Climent, M. Performance of sustainable fly ash and slag cement mortars exposed to simulated and real in situ Mediterranean conditions along 90 warm season days. *Materials* **2017**, *10*, 1254, doi:10.3390/ma10111254.
116. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Cabeza, M.; Climent, M. A. Short-Term Behavior of Slag Concretes Exposed to a Real In Situ Mediterranean Climate Environment. *Materials* **2017**, *10*, 915, doi: 10.3390/ma10080915.



2

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**Objetivos, estructura y
justificación de la unidad
temática**

En este segundo capítulo, en primer lugar se expondrán las hipótesis de partida y se definirán los objetivos de la tesis doctoral. A continuación, se describirá la estructura de la tesis, establecida en base a la normativa vigente en la Universidad de Alicante para su elaboración por compendio de publicaciones. Finalmente, se presentarán los trabajos en los que se han publicado los resultados de la presente tesis doctoral y se justificará la unidad temática que constituyen estos trabajos, en base a los objetivos planteados para la tesis doctoral

2.1. *Objetivos e hipótesis de partida.*

De acuerdo con la información expuesta en el capítulo anterior, en la actualidad la búsqueda de vías para la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero producidas por la industria cementera constituye un importante campo de investigación. Entre estas vías, destaca la producción de cementos en los que se haya sustituido parcialmente el clínker por adiciones. En esta línea, la producción de cementos comerciales consistentes en mezclas binarias en las que se incorporan adiciones como escoria de alto horno, ceniza volante y caliza es relativamente común. Sin embargo, la producción de cementos comerciales a base de mezclas ternarias es todavía muy baja, al menos en España. En estas mezclas ternarias, el clínker es reemplazado parcialmente por dos adiciones. El efecto sinérgico que conllevaría la incorporación de dos adiciones en cementos comerciales podría traer consigo una mejora de comportamiento en los materiales base cemento en los que se emplee, con el valor añadido de ser una buena solución para mejorar la sostenibilidad de la industria cementera en particular y de la industria de la construcción en general.

Por otra parte, en la mayoría estudios experimentales en los cuales se ha analizado el comportamiento de cementos preparados con mezclas ternarias, los materiales estudiados se han mantenido en condiciones de laboratorio desde su desmoldeo hasta la fecha de ensayo. Las condiciones ambientales en las que se produce el fraguado y el endurecimiento de los materiales base cemento que forman

parte de los elementos constructivos reales frecuentemente difieren bastante de las condiciones ideales en las que se estudian estos materiales en el laboratorio. La temperatura y la humedad relativa, entre otros parámetros, del ambiente pueden afectar a las reacciones de hidratación del clínker y como consecuencia, a las propiedades mecánicas y a la durabilidad de esas estructuras. Además, en el caso de emplear cementos consistentes en mezclas binarias y ternarias, con incorporación de adiciones, estas propiedades también podrían verse afectadas, ya que las condiciones ambientales podrían influir en el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas de esas adiciones, lo cual podría a su vez afectar a los posibles efectos sinérgicos entre ellas.

Por lo que respecta a investigaciones realizadas en exposiciones in situ de materiales base cemento en los que se hayan empleado mezclas ternarias, es importante destacar que apenas existen experiencias en este tipo de estudios. Además, resulta de interés indicar que un aspecto a tener en cuenta es la gran variabilidad de condiciones climáticas que se pueden dar en función de la ubicación geográfica del lugar de exposición, lo cual aumenta la complejidad de estos estudios y la interpretación de sus resultados. No obstante, el estudio del comportamiento de materiales base cemento con incorporación de mezclas binarias y ternarias expuestos a ambientes reales in situ es de gran relevancia, ya que como se ha explicado previamente las estructuras y los elementos constructivos reales se encuentran sometidos a este tipo de condiciones, por lo que su estudio bajo estas condiciones permite determinar mejor cual sería su comportamiento de cara a su futuro uso en la ejecución de obras de edificación e ingeniería civil.

En vista de ello, el objetivo principal de este trabajo es estudiar la influencia de diferentes ambientes de exposición en la microestructura y parámetros relacionados con las propiedades de durabilidad y mecánicas de morteros de cemento preparados con mezclas binarias y ternarias con incorporación de caliza, ceniza volante y escoria de alto horno. La elección de estas adiciones se ha realizado en base a que son actualmente las más utilizadas en España en la producción de cementos comerciales con reemplazo de clínker. Además, para facilitar la aplicación real de los resultados

obtenidos en este trabajo, las mezclas binarias y ternarias estudiadas cumplen las prescripciones de un cemento comercial normalizado tipo CEM II/B, de acuerdo con la norma española y europea UNE-EN 197-1, dado que en los últimos años los cementos tipo II son los más producidos en España. También se han estudiado morteros elaborados con cemento Portland sin adiciones tipo CEM I, que ha servido como referencia de comportamiento. Por lo que respecta a las condiciones de exposición, se han estudiado dos ambientes reales in situ compatibles con las clases XC3 y XC4 definidas en el Eurocódigo 2, así como un ambiente óptimo de laboratorio, tomado como referencia.

En base a lo anterior, el objetivo principal previamente expuesto, se puede concretar en los tres objetivos específicos siguientes:

- Estudio de la microestructura, parámetros relacionados con la durabilidad y propiedades mecánicas de los morteros analizados, expuestos a un ambiente óptimo de laboratorio.
- Estudio de la microestructura, parámetros relacionados con la durabilidad y propiedades mecánicas de los morteros analizados, expuestos a un ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 de acuerdo con el Eurocódigo 2.
- Estudio de la microestructura, parámetros relacionados con la durabilidad y propiedades mecánicas de los morteros analizados, expuestos a un ambiente real in situ correspondiente a la clase de exposición XC3 definida en el Eurocódigo 2.

2.2. Estructura de la tesis doctoral.

La presente tesis doctoral ha sido estructurada y desarrollada siguiendo la normativa y los requisitos de la Universidad de Alicante para su presentación por compendio de publicaciones. Los requisitos que deben cumplir las tesis presentadas bajo esta normativa están regulados en el Reglamento de régimen interno de la Escuela de Doctorado (Consejo de Gobierno de la Universidad de Alicante de 17 de

diciembre de 2013, modificado por Consejo de Gobierno de 26 de abril de 2018, BOUA de 26 de abril de 2018, y Consejo de Gobierno de 30 de julio de 2019, BOUA de 30 de julio de 2019, y Consejo de Gobierno de la Universidad de Alicante de 29 de septiembre de 2020, BOUA de 16 de octubre de 2020).

De acuerdo con ello, la tesis doctoral se ha estructurado en cuatro secciones y ocho capítulos. La primera sección contiene una síntesis general de la tesis, y está formada por 3 capítulos. El capítulo 1 corresponde con la introducción, donde se ha realizado una revisión bibliográfica de los temas tratados en la tesis. En el capítulo 2 se han presentado los objetivos del trabajo y las hipótesis de partida, así como los trabajos presentados y la justificación de la unidad temática. Por lo que respecta al capítulo 3, incluye un resumen de los resultados, de su discusión y de las conclusiones finales obtenidos en los trabajos que constituyen la tesis por compendio, con el fin de proporcionar una idea precisa del contenido de la tesis.

En lo referente a la segunda sección, contiene los trabajos publicados o aceptados, que en este caso son 3 artículos, que se presentarán a continuación en el siguiente epígrafe. Cada uno de estos artículos se incluye en los capítulos 4, 5 y 6 respectivamente.

En la tercera sección de la tesis doctoral se exponen los resultados no publicados, que en este caso consisten en una comparativa de los resultados más relevantes obtenidos en los diferentes ambientes, ya que se considera de interés para analizar las diferencias de comportamiento de los morteros entre los diferentes ambientes. Esta comparativa constituye el capítulo 7 de la tesis.

Finalmente, la cuarta sección contiene el capítulo 8 de la tesis, donde se exponen las conclusiones obtenidas.

2.3. Trabajos presentados y justificación de la unidad temática.

En conformidad con los requisitos y la normativa de la Universidad de Alicante mencionada al principio del epígrafe anterior en la que se regula la presentación de tesis doctorales por compendio de publicaciones, los resultados de la presente tesis

doctoral han sido incluidos en los siguientes artículos publicados en revistas internacionales indexadas en la base de datos “*InCites Journal Citation Report (JCR)*” de Clarivate Analytics:

- J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega, *Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone*, Applied Sciences 11 (2021), artículo número 6388, ISSN 2076-3417, <https://doi.org/10.3390/app11146388>
- J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega, *Effects of a real exposure class XC4 Mediterranean climate environment in the behavior of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone*, Materials 14 (2021), artículo número 5848, ISSN 1996-1944, <https://doi.org/10.3390/ma14195848>
- J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega, *Performance of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone exposed to a real environmental condition compatible with exposure class XC3*, Materials 14 (2021), artículo número 5937, ISSN 1996-1944, <https://doi.org/10.3390/ma14205937>

El primer artículo se corresponde con el primer objetivo específico de la tesis doctoral, expuesto al final del epígrafe 2.1 de este capítulo, y en él se incluyen los resultados correspondientes al estudio de la microestructura, parámetros de durabilidad y propiedades mecánicas de los morteros preparados con mezclas binarias y ternarias expuestos a un ambiente óptimo de laboratorio. Este artículo se recoge en el capítulo 4 de la tesis doctoral y está publicado en la revista “Applied Sciences” en el año 2021. El último índice de impacto de la revista disponible es el correspondiente al año 2020 y éste es de 2,679. La revista se sitúa en el segundo cuartil (Q2) de las categorías “Engineering, multidisciplinary” (posición 38 de 91) y “Physics, applied” (posición 73 de 160), y en tercer cuartil (Q3) de las categorías “Materials science, multidisciplinary” (posición 201 de 335) y “Chemistry, multidisciplinary” (posición 101 de 179), todas ellas en el “Science Citation Index Expanded (SCIE)” del catálogo JCR.

El segundo artículo está directamente relacionado con el segundo objetivo específico de la tesis doctoral, y en él se han publicado los resultados de la caracterización de la estructura porosa y propiedades de los morteros analizados cuando están expuestos a un ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2. Este artículo se incluye en el capítulo 5 de la tesis doctoral y está publicado en la revista “Materials” en el año 2021. El último índice de impacto de la revista disponible es el correspondiente al año 2020 y éste es de 3,623. La revista se sitúa en el primer cuartil (Q1) de la categoría “Metallurgy and metallurgical engineering” (posición 17 de 80), y en el segundo cuartil (Q2) de las categorías “Materials science, multidisciplinary” (posición 152 de 335), “Physics, applied” (posición 51 de 160), “Chemistry, physical” (posición 79 de 162) y “Physics, condensed matter” (posición 27 de 69), todas ellas dentro del “Science Citation Index Expanded (SCIE)” del catálogo JCR.

El tercer artículo incluye los resultados obtenidos en los trabajos relacionados con el tercer objetivo específico de la tesis doctoral, que trata sobre la caracterización del comportamiento de los morteros con mezclas binarias y ternarias bajo un ambiente real in situ correspondiente a la clase de exposición XC3 definida en el Eurocódigo 2. Este artículo se incluye en el capítulo 6 de la tesis doctoral y también está publicado en la revista “Materials” en el año 2021, cuyo índice de impacto y posición en las diferentes categorías se ha expuesto en el párrafo anterior.

En lo que respecta a la sección de los resultados no publicados, en el capítulo 7 de la tesis se ha incluido una comparativa entre los resultados más relevantes obtenidos en los diferentes ambientes, lo cual es interesante de cara a evaluar las posibles diferencias de comportamiento de las mezclas estudiadas entre las condiciones de exposición. Esta comparativa fue presentada en el congreso “II International Congress on vitrification, geopolymerization, wastes management, green cements and circular economy (Vitrogeowastes 2021)”.

Para finalizar la justificación de la unidad temática, indicar que con todo lo expuesto anteriormente se cubriría el objetivo principal establecido para la tesis doctoral, que se recuerda que consistía en analizar los efectos de diferentes ambientes

de exposición en la microestructura y parámetros relacionados con la durabilidad y propiedades mecánicas de morteros de cemento preparados con mezclas binarias y ternarias que incluyan caliza, ceniza volante y escoria de alto horno como adiciones.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3

Resumen y discusión de resultados

En este capítulo se va a realizar un resumen de la metodología seguida, así como de los resultados obtenidos, de su discusión y de las principales conclusiones de los trabajos incluidos en la presente tesis por compendio, siguiendo lo indicado por la normativa de la Universidad de Alicante para la presentación de la tesis doctoral por compendio de publicaciones. En primer lugar, se describirá la metodología, que es común a todos los trabajos, para después exponer el resumen de los principales resultados publicados en cada uno de ellos. Estos resultados se presentarán en función del ambiente de exposición, manteniendo el criterio seguido para la elaboración de los artículos y de acuerdo con los objetivos específicos de la tesis doctoral.

3.1. Metodología.

En este apartado se incluye un resumen de los materiales empleados, ambientes de exposición estudiados y ensayos realizados, que corresponde en los trabajos publicados al epígrafe "*Materials and methods*".

3.1.1. Materiales empleados y preparación de probetas.

En este trabajo se estudiaron morteros con incorporación de adiciones. En primer lugar, se preparó un mortero de referencia, para el que se empleó un cemento Portland sin adiciones tipo CEM I 42,5 R (norma UNE-EN 197-1 [1]) y que designó como REF en la descripción y discusión de los resultados en todos los trabajos presentados. Este cemento tipo CEM I 42,5 R está compuesto por un 95-100% de clínker y un 0-5% de componentes minoritarios [1] y fue facilitado por la empresa Cementos Portland Valderrivas, S.A.

Por lo que respecta a las mezclas binarias, es decir, con incorporación de una adición como reemplazo del clínker, se elaboraron morteros con tres mezclas de este tipo. En ellas, un 30% en peso del cemento CEM I 42,5 R se sustituyó por las adiciones de escoria de alto horno, cenizas volante y caliza. Estos morteros se denominaron

respectivamente como S, F y L en la presentación de los resultados en los trabajos presentados. La denominación S en la escoria de alto horno viene de “slag”, que es su traducción en inglés, siguiendo el mismo criterio para la ceniza volante, donde la designación F viene del término inglés “fly ash”, y para la caliza, en la cual la inicial L procede de “limestone”.

En lo referente a las mezclas ternarias, en las cuales se emplean dos adiciones simultáneamente como sustitución de clínker, también se prepararon tres morteros diferentes con ellas. En estas mezclas, se ha mantenido un 30% en peso de reemplazo de cemento CEM I 42,5 R por adiciones. La primera de ellas incorporaba un 15% en peso de escoria de alto horno y un 15% de caliza, siendo designada como SL, manteniendo el criterio expuesto anteriormente acerca de los términos en inglés de las adiciones. La segunda mezcla ternaria incluyó un 15% de escoria de alto horno y un 15% de ceniza volante, y se denominó SF. Finalmente, en la tercera mezcla de este tipo, se sustituyó parcialmente el cemento CEM I 42,5 R por un 15% de ceniza volante y un 15% de caliza, designando esta mezcla como FL. Las diferentes designaciones de los morteros estudiados se recopilan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Designación de los morteros estudiados y su porcentaje en peso de cemento CEM I y adiciones

Designación	CEM I 42.5 R	Caliza	Escoria de alto horno	Ceniza volante
REF	100%	-	-	-
L	70%	30%	-	-
S	70%	-	30%	-
F	70%	-	-	30%
SL	70%	15%	15%	-
SF	70%	-	15%	15%
FL	70%	15%	-	15%

La escoria de alto horno, ceniza volante y caliza cumplían las especificaciones requeridas por la norma UNE-EN 197-1 [1] para ser utilizadas como adiciones en la producción de cementos comerciales. Al igual que el cemento CEM I 42,5 R, estas adiciones fueron proporcionadas por la empresa Cementos Portland Valderrivas, S.A. y

son utilizadas en la actualidad en la fabricación de los cementos con adiciones comercializados por esta empresa.

Las mezclas ternarias estudiadas verifican las especificaciones exigidas por la norma UNE-EN 197-1 [1] para los cementos comerciales tipo CEM II/B. Se recuerda que según se ha expuesto en el capítulo 2, la motivación para ello ha sido que los cementos tipo II son actualmente los más producidos en España, lo cual podría facilitar la aplicación de los resultados obtenidos en este trabajo.

Todos los morteros se han preparado con una relación agua:ligante 0,5 (ligante hace referencia contenido de cemento CEM I 42,5 R y adiciones en la mezcla, equivalente al término inglés “*binder*”) y con una relación árido:ligante 3:1. Como árido fino se empleó arena normalizada de acuerdo con la norma UNE-EN 196-1 [2] y el amasado de los morteros se realizó siguiendo las indicaciones de esa misma norma.

Respecto a las probetas, se fabricaron tres tipos diferentes. Por una parte, probetas prismáticas con dimensiones 4 cm x 4 cm x 16 cm. Por otro lado, también se prepararon dos tipos de probetas cilíndricas, uno de ellos con 5 cm de diámetro y 6 cm de altura, y el otro con un diámetro de 10 cm y una altura de 22 cm.

Una vez realizado el amasado, todos los moldes se cubrieron para evitar la contaminación de las probetas y se introdujeron en la cámara húmeda, con una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 95%, donde se inició su fraguado. Allí se mantuvieron durante las primeras 24 horas después del amasado, al finalizar ese período los moldes se extrajeron de la cámara y se efectuó el desmoldado de las probetas de mortero.

Cuando se terminó de desmoldar, las probetas en las que se estudió el efecto de un ambiente óptimo de laboratorio en su microestructura y propiedades, se expusieron directamente a ese ambiente, cuyas condiciones se explicarán en el siguiente epígrafe. Por otra parte, las probetas en las que se analizó la influencia de los ambientes reales in situ, se sometieron a un curado adicional de 7 días en cámara húmeda, y una vez finalizó éste se trasladaron a las estaciones de exposición. La elección de este período de curado se realizó en base a la recomendación de investigaciones previas en esta línea [3–5].

3.1.2. Ambientes de exposición.

De acuerdo con los objetivos de la presente tesis doctoral expuestos en el capítulo 2 de esta memoria, se ha estudiado el comportamiento de los morteros en los siguientes ambientes:

- Ambiente óptimo de laboratorio.
- Ambiente real in situ bajo las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2.
- Ambiente real in situ correspondiente a la clase de exposición XC3 definida en el Eurocódigo 2

A continuación se explicará de forma resumida los aspectos más relevantes de cada uno de los ambientes.

3.1.2.1. Ambiente óptimo de laboratorio.

Este ambiente consistió en mantener las probetas en una condición ambiental con 20°C de temperatura y 100% de humedad relativa desde que se desmoldaron hasta la edad de ensayo. Para ello, las probetas se almacenaron en contenedores herméticos que contenían agua destilada en su parte inferior para generar una humedad relativa del 100% en su interior. Las probetas se colocaron dentro del contenedor sobre una rejilla que estaba situada por encima del nivel de agua para evitar que entrasen en contacto con ella. Además, estos contenedores se introdujeron en una cámara con una temperatura controlada de 20°C. Los contenedores herméticos empleados tenían unas dimensiones de 325 x 265 x 150 mm.

3.1.2.2. Ambiente real en las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase XC4 del Eurocódigo 2.

Esta condición consistió en exponer las probetas a las condiciones del clima Mediterráneo en un emplazamiento al aire libre situado en la localidad de Orxeta (38°33'47" N, 0°15'43" W, 177 m.s.n.m.), perteneciente a la provincia de Alicante (España). Esta estación de exposición no estaba demasiado lejos de la costa (10 km aproximadamente). Las muestras se situaron en la azotea de una casa unifamiliar y no estaban protegidas de las condiciones meteorológicas. Esta ubicación cumpliría las especificaciones de la clase de exposición XC4 (corrosión inducida por carbonatación, sequedad y humedad cíclicas) definida por el Eurocódigo 2 [6]. En la Figura 3.1 se muestra una imagen en la que aparecen parte de las probetas preparadas en esta tesis doctoral en la estación de exposición real correspondiente a este ambiente.



Figura 3.1. Imagen de algunas de las probetas estudiadas en este trabajo en la estación de exposición real a las condiciones del clima Mediterráneo.

El periodo de exposición se inició a los 7 días de edad del material, una vez finalizado el proceso de curado de las probetas, según se ha explicado anteriormente en el apartado 3.1.1, y finalizó a la edad de 250 días, abarcando los meses de febrero a octubre. A lo largo de este tiempo se registraron la humedad relativa y la temperatura

en el lugar de exposición. La evolución de la temperatura y humedad relativa máxima, mínima y media diarias medidas en la estación a lo largo del periodo de exposición se muestran en las Figuras 3.2 y 3.3 respectivamente. En el capítulo 5, donde se incluye el artículo acerca de la parte de investigación relacionada con esta condición real, se incluyen más representaciones de los parámetros ambientales en el punto donde se ubicaron las probetas, como por ejemplo las precipitaciones registradas.

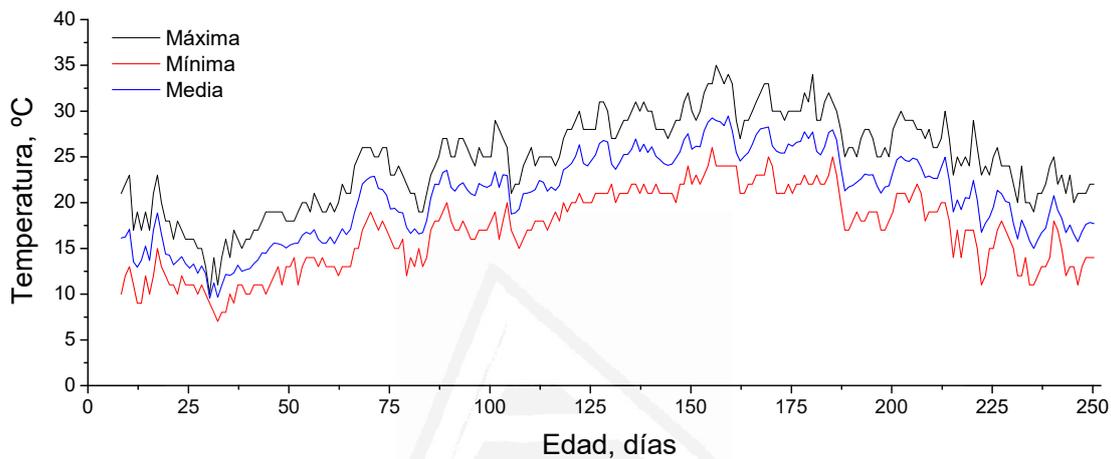


Figura 3.2. Evolución de la temperatura máxima, mínima y media diaria registradas en la estación de exposición real compatible con la clase XC4 durante el período de estudio.

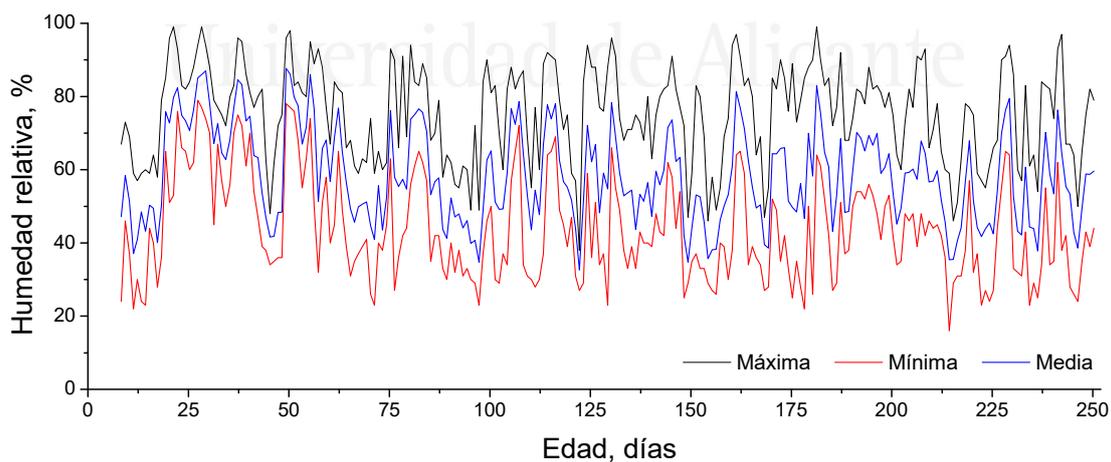


Figura 3.3. Humedad relativa máxima, mínima y media diaria registradas en el ambiente real compatible con la clase XC4 durante el tiempo de exposición estudiado.

En general tanto la temperatura como la humedad relativa mostraron una alta variabilidad. Respecto al periodo de tiempo hasta los 28 días de edad, coincidió con el final del invierno. Las temperaturas registradas en ese periodo fueron en general suaves, oscilando la temperatura media diaria entre 12°C y 18°C, con una temperatura máxima absoluta de 23°C. Además, a lo largo de este periodo hubo varios días de lluvia, lo que produjo que la humedad relativa fuera relativamente alta, especialmente entre los días 18 y 28, con un valor máximo absoluto cercano al 100%.

En relación al periodo comprendido entre los 28 y los 250 días de edad, éste abarcó las estaciones de primavera y verano y la parte inicial del otoño. Como era de esperar, en este periodo se registraron temperaturas medias diarias más altas, alcanzando un valor máximo absoluto de 35°C. La humedad relativa presentó variaciones, alterando períodos con valores moderadamente altos y bajos, aunque hubo varios días en los que se registró una humedad relativa inferior al 50%, con un valor mínimo absoluto en torno al 10%. Finalmente, se registraron escasas precipitaciones a lo largo de este periodo.

3.1.2.3. Ambiente real correspondiente a la clase XC3 del Eurocódigo 2

Este ambiente real in situ consistió en ubicar las probetas en el sótano de un edificio de viviendas, utilizado como garaje con circulación moderada de vehículos. En la Figura 3.4 se muestra una fotografía de parte de las probetas estudiadas en el punto de exposición correspondiente a este ambiente.

La concentración media de CO₂ medida en el lugar de exposición a lo largo del periodo de tiempo estudiado fue de alrededor de 2000 ppm, alcanzando un valor máximo absoluto ligeramente superior a 5000 ppm. Por otro lado, las temperaturas registradas se situaron en general en el rango entre 18°C y 23°C, mientras que la humedad relativa media se situó en el intervalo del 65% al 70%. En ese caso, este ambiente sería compatible con las especificaciones de la clase de exposición XC3

(corrosión inducida por carbonatación, humedad moderada) definida por el Eurocódigo 2 [6].

Al igual que en el anterior ambiente real, el periodo de exposición de las probetas comenzó a la edad de 7 días, al terminar el proceso de curado, de acuerdo con lo expuesto anteriormente en el apartado 3.1.1, y finalizó a la edad de 250 días.



Figura 3.4. Fotografía de algunas de las probetas estudiadas en este trabajo en la estación de exposición real correspondiente a la clase XC3.

3.1.3. Técnicas experimentales.

El análisis del comportamiento de los morteros preparados con las mezclas binarias y ternarias expuestas anteriormente y sometidos a las condiciones ambientales estudiadas se centrará en la microestructura y en parámetros relacionados con la durabilidad y con las propiedades mecánicas.

Al respecto, es de interés recordar que la microestructura está íntimamente relacionada con la durabilidad y la resistencia mecánica de los materiales base

cemento. Entre los diferentes métodos que existen para estudiar la microestructura de los morteros, en esta tesis doctoral se ha empleado la **porosimetría de intrusión de mercurio**, que entre otros aspectos, aporta información sobre la porosidad total y la distribución de poros por tamaño. Para la caracterización de la microestructura también se ha determinado la **resistividad eléctrica** en los morteros de forma no destructiva, parámetro que permite obtener información más global relativa a la red de poros de la probeta. Además, en el caso de los morteros expuestos al ambiente óptimo de laboratorio, también se realizaron ensayos de **análisis térmico diferencial**, con el fin de estudiar la formación o el consumo de portlandita por parte de los distintos componentes de los morteros bajo esta condición.

Por otra parte, en lo que respecta a los parámetros relacionados con la durabilidad, se determinaron la **absorción de agua** después de inmersión y la profundidad del frente de **carbonatación**. Además, se obtuvo de forma indirecta el **coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario** a partir de la resistividad eléctrica en probetas saturadas. En relación a las propiedades mecánicas, se estudiaron las **resistencias a compresión y a flexión**, y se realizó un seguimiento de la **velocidad de impulsos ultrasónicos** en los morteros estudiados.

En esta investigación, los ensayos se realizaron a las edades de 28 y 250 días, a excepción de la determinación de la resistividad eléctrica y la velocidad de impulsos ultrasónicos, ya que al obtenerse mediante técnicas no destructivas es posible hacer un seguimiento de su evolución más detallado, por lo que las medidas se realizaron en un mayor número de edades, hasta la citada edad máxima de 250 días.

3.1.3.1. Porosimetría de intrusión de mercurio.

En este trabajo, el ensayo de porosimetría de intrusión de mercurio se realizó mediante un porosímetro modelo Poremaster-60 GT del fabricante Quantachrome Instruments. Este ensayo es uno de los más utilizados para la caracterización de la microestructura de materiales [7–9]. Durante las 48 horas previas al ensayo, las muestras se secaron en una estufa a 50°C. Entre los parámetros obtenidos mediante

este ensayo, en este trabajo se analizaron la porosidad total y las distribuciones de poros por tamaño. Para elaborar estas distribuciones de poros, se ha optado por determinar el porcentaje total del volumen de poros que pertenecen a los siguientes intervalos de diámetro [10,11]:

- Poros con diámetros menores de 10 nm.
- Poros con diámetros comprendidos entre 10 nm y 100 nm.
- Poros con diámetros comprendidos entre 100 nm y 1 μm .
- Poros con diámetros comprendidos entre 1 μm y 10 μm .
- Poros con diámetros comprendidos entre 10 μm y 0,1 mm.
- Poros con diámetros mayores de 0,1 mm.

Por último, los ensayos se realizaron por duplicado en las dos edades estudiadas y las muestras ensayadas se extrajeron de las probetas cilíndricas con 5 cm de diámetro y 6 cm de altura.

3.1.3.2. Resistividad eléctrica.

La resistividad eléctrica permite obtener información relacionada con la estructura porosa y con la conectividad entre poros en los materiales base cemento [12,13]. En este trabajo, este parámetro se determinó mediante el método de las cuatro puntas o de Wenner descrito en la norma UNE 83988-2 [14]. El equipo utilizado fue un analizador Torrent Permeability Tester del fabricante Proceq, que permite directamente obtener el valor de la resistividad eléctrica de la probeta. Para este ensayo se emplearon probetas cilíndricas de 22 cm de altura y 10 cm de diámetro. En las probetas expuestas a los ambientes reales in situ, antes de cada medida se preparó su superficie humedeciéndola de acuerdo con la recomendación técnica número 5 de la organización ALCONPAT Internacional [15]. En el caso de las probetas mantenidas en un ambiente óptimo de laboratorio, esta operación no fue necesaria, porque la propia humedad del ambiente hacía que la superficie de la probeta estuviese lo suficientemente humedecida para permitir la realización de la medida. Finalmente, se

ensayaron tres probetas por cada tipo de mortero y ambiente, y en cada una de ellas se realizaron cuatro mediciones a cada edad de ensayo.

3.1.3.3. Análisis térmico diferencial.

En los morteros expuestos al ambiente óptimo de laboratorio se realizaron ensayos de análisis térmico diferencial (termogravimetría), para los que se empleó un equipo modelo TGA/SDTA851e/SF/1100 del fabricante Mettler Toledo. Este equipo es capaz de trabajar desde temperatura ambiente hasta los 1100°C. La rampa de calentamiento seleccionada fue de 20°C/min hasta 1000°C en atmósfera de N₂. Se ha estudiado el área del pico de la portlandita, calculada a partir de la curva diferencial de la variación de masa respecto a la temperatura. Se realizaron tres medidas en cada serie estudiada a los 28 y 250 días de edad. Las muestras de polvo ensayadas con esta técnica se obtuvieron a partir de fragmentos extraídos de probetas cilíndricas de 5 cm de diámetro y 6 cm de altura.

3.1.3.4. Absorción de agua.

En relación con esta propiedad, en este trabajo se estudió la absorción de agua tras inmersión, determinada siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM C642-06 [16]. Para cada tipo de mortero y ambiente de exposición, se ensayaron seis muestras extraídas de las probetas cilíndricas con dimensiones de 5 cm de diámetro y 6 cm de altura a 28 y 250 días.

3.1.3.5. Coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario.

El coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario se ha determinado de forma indirecta a partir de la resistividad eléctrica de probetas saturadas de agua. La resistividad eléctrica se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.1.3.2 de este capítulo. Previamente a realizar la medida, las probetas se saturaron de

agua destilada durante 24 horas siguiendo la norma ASTM C1202-97 [17]. Se ensayaron tres cilindros de 10 cm de diámetro y 22 cm de altura a los 28 y 250 días de edad para cada tipo de mortero y ambiente. Se realizaron cuatro medidas por probeta a ambas edades. Por último, a partir de la resistividad de las probetas (ρ) se calculó el coeficiente de difusión en estado estacionario (D_s) mediante la ecuación propuesta por Andrade et al. [18], que se expone a continuación:

$$D_s = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{\rho} \quad [3.1]$$

Las unidades de la constante $2 \cdot 10^{-10}$ son $\Omega \cdot m^3 / s$, por lo que si la resistividad se toma en $\Omega \cdot m$, el coeficiente de difusión en estado estacionario se obtendrá en m^2/s .

3.1.3.6. Profundidad del frente de carbonatación.

La profundidad del frente de carbonatación se determinó de acuerdo con la recomendación CPC-18 [19] de la RILEM (International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures). Este ensayo consistió en rociar el material con una solución de fenolftaleína al 1% y medir la profundidad de la parte incolora carbonatada desde la superficie externa de la probeta. En el ambiente óptimo de laboratorio no se observó carbonatación en ninguno de los morteros durante el período de estudio. Para cada serie analizada y ambiente, se ensayaron seis muestras extraídas de las probetas cilíndricas de 5 cm de diámetro y 6 cm de altura a 28 y 250 días de edad.

3.1.3.7. Resistencias mecánicas.

Las resistencias a compresión y a flexión de los morteros se determinaron según la norma UNE-EN 1015-11 [20]. En cada ambiente se ensayaron tres probetas

prismáticas de dimensiones 4 cm x 4 cm x 16 cm de los diferentes morteros analizados a las edades de 28 y 250 días.

3.1.3.8. Velocidad de impulsos ultrasónicos.

La velocidad de impulsos ultrasónicos se determinó según el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 12504-4 [21] a diferentes edades hasta 250 días. El ensayo consistió en medir el tiempo de propagación de las ondas ultrasónicas a lo largo de la dimensión más larga de la probeta (160 mm) mediante transmisión directa. El equipo utilizado fue un modelo Pundit Lab del fabricante Proceq. Se emplearon transductores de contacto que emitían impulsos ultrasónicos a 54 kHz y que fueron acoplados a los extremos de las probetas mediante un gel. La velocidad de impulso ultrasónico se calculó a partir del tiempo de propagación registrado y la longitud de la muestra. En cada ambiente, se ensayaron tres muestras prismáticas de dimensiones 4 cm x 4 cm x 16 cm para cada tipo de mortero y se realizaron tres medidas por probeta a cada edad estudiada.

3.2. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio en un ambiente óptimo de laboratorio.

En este epígrafe se incluye un resumen de los resultados, discusión y conclusiones correspondiente al estudio de los morteros analizados en un ambiente óptimo de laboratorio. Se recuerda que estos resultados se han publicado en el artículo *“Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone”* de la revista Applied Sciences (capítulo 4 de la tesis), y que corresponden con el primer objetivo específico de la tesis doctoral.

En primer lugar, en relación con la caracterización de la **microestructura** y particularmente con los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio, se observaron menores porosidades totales a 28 días en los morteros de referencia (serie

REF) y en los morteros con escoria de alto horno como única adición (serie S). Este resultado estaría relacionado con los efectos de las reacciones de hidratación del clínker y de la escoria [22,23] a edades tempranas, siendo más evidentes estos efectos en estos morteros porque en ellos no había otros componentes aparte del clínker o la escoria. En el caso de los morteros que incorporan únicamente caliza como adición (serie L), mostraron una mayor porosidad total a corto plazo, lo cual se podría explicar en relación a la ausencia de actividad hidráulica o puzolánica de esta adición [24], lo cual limitaría sus efectos en la microestructura, aunque sí que actúa como relleno o filler en el material [24].

Con respecto a los morteros que incorporan solo ceniza volante (serie F) y a aquellos preparados con la mezcla ternaria con la anterior adición y caliza (serie FL), presentaron valores relativamente elevados de porosidad a los 28 días en comparación con varios de los morteros analizados. Esto podría deberse al retraso en el desarrollo de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes [25], en comparación con las reacción de hidratación del clínker y la escoria, ya que para el inicio de las reacciones puzolánicas de la ceniza es necesaria la presencia de una cantidad suficiente de portlandita [25], formada como producto de la hidratación del clínker.

El efecto de este retraso de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes a corto plazo también pudo observarse en los morteros elaborados con la mezcla ternaria que incorpora escoria de alto horno y ceniza volante (serie SF) que mostraron una mayor porosidad a 28 días en comparación con los morteros con solo la adición escoria (serie S). Los morteros preparados con la mezcla ternaria con escoria y caliza (serie SL) también presentaron mayor porosidad total a la edad anterior que las probetas de la serie S, lo cual se podría relacionar con su menor contenido en una adición activa como la escoria, junto con la presencia de caliza como adición no reactiva [24,26].

En lo que atañe a las distribuciones de poros por tamaños observadas a 28 días de edad, la incorporación de ceniza volante y escoria de alto horno, tanto en mezclas binarias como ternarias, trajo consigo un mayor porcentaje de poros más finos, lo que indicaría un mayor refinamiento de la microestructura. Esto se debería probablemente

a la formación de fases sólidas como productos de la hidratación de la escoria [22,23] y de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes [25]. Este efecto fue especialmente notable para los morteros de la serie SF, donde se combinan ambas adiciones, mostrando las posibles sinergias entre ambas adiciones respecto al desarrollo de la microestructura. A 28 días, la red de poros menos refinada correspondió a los morteros de la serie L, lo cual estaría en consonancia con los resultados de porosidad total, mostrando el efecto de esta adición no activa.

Por lo que respecta a la evolución con la edad de las distribuciones de poros por tamaños, es de destacar que se observó para la mayoría de los morteros estudiados un mayor refinamiento de la red de poros a 250 días, en comparación con la edad de 28 días. Este resultado sugeriría un cierre progresivo de la microestructura con el tiempo, debido al desarrollo de reacciones de hidratación del clinker y de la escoria [27–29], así como de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes [25,30]. Según se ha explicado con anterioridad, estas reacciones producirían la formación de nuevas fases sólidas, reduciendo el tamaño de los poros y dando lugar a una microestructura más refinada.

Es de destacar el hecho de que el incremento de la proporción de poros más finos entre 28 y 250 días fue más notable en los morteros que incorporan sólo ceniza volante como adición activa (series F y FL). Este resultado podría estar relacionado con el mencionado retraso de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante [25,31] respecto a la hidratación del clinker y la escoria, lo que haría que sus efectos en la microestructura fuesen más evidentes a largo plazo [32]. Los resultados obtenidos mediante análisis térmico diferencial corroborarían este desarrollo de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes entre 28 y 250 días, ya que mostraron un consumo de portlandita en los morteros con ceniza volante. En el caso de la serie FL, en el relativamente elevado refinamiento de su red porosa podría haber influido también el efecto de la adición de caliza, cuyas partículas pueden actuar como centros de nucleación alrededor de los cuales se depositarían productos formados en la reacciones puzolánicas de las cenizas volantes, según ha sido publicado por otros autores [33].

Por otra parte, los efectos con el tiempo de la hidratación de la escoria en los morteros también fueron notables, como sugiere la microestructura más refinada observada las muestras preparadas con mezclas binarias y ternarias que incorporaban esta adición, en comparación con los morteros de referencia. Finalmente, en general se observó una escasa variación con el tiempo de la porosidad total en los morteros con adiciones estudiados. Este resultado en combinación con el refinamiento de la microestructura con la edad en estos morteros previamente descrito estaría de acuerdo con otros trabajos [34].

En relación con la resistividad eléctrica, se ha observado un incremento con la edad de este parámetro en los morteros estudiados, lo cual sugeriría una progresiva reducción del tamaño de los poros [35], estando en consonancia con el refinamiento de la microestructura anteriormente descrito en los resultados de porosimetría de mercurio, justificado en base al desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas de los diferentes componentes de los morteros [25,36]. Además, los morteros preparados con mezclas binarias y ternarias con escoria de alto horno y ceniza volante mostraron en general mayores resistividades, lo que sería concordante con la presencia en ellos de una mayor proporción de poros más finos en comparación con los morteros de referencia y los de la serie L, con solo caliza con adición.

A corto plazo, los morteros con escoria, especialmente los de la serie S, presentaron mayores valores de la resistividad eléctrica, lo cual probablemente se deba a los efectos de la hidratación de la escoria, que son más notables desde edades tempranas, a causa de la actividad hidráulica de esta adición [34], como se ha explicado para los resultados de porosidad total. Por otro lado, se observó un aumento más lento con el tiempo, sobre todo a edades tempranas, de la resistividad en los morteros con ceniza volante (series F, FL y SF), lo cual se podría relacionar con el retraso en el desarrollo de las reacciones puzolánicas [25,37], previamente explicado. Por último, a edades mayores de endurecimiento, se registraron valores más elevados de este parámetro en estos morteros con mezclas binarias y ternarias que incluían ceniza volante como adición, en comparación con los otros tipos de mortero analizados. Este resultado sugeriría una mayor presencia de poros más finos en su

microestructura, lo cual concordaría con lo observado en las distribuciones de poros por tamaño a 250 días.

Respecto a los parámetros relacionados con la **durabilidad**, se observó una disminución con el tiempo del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario, que estaría relacionada con el progresivo refinamiento de la microestructura producido por el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas, de acuerdo con los resultados de porosimetría y resistividad eléctrica, anteriormente descritos. Es de interés resaltar que a 28 días, los morteros de las series REF y S mostraron los valores más bajos de este coeficiente, mientras que los valores más altos correspondieron a los morteros con cenizas volantes (series F, FL y SF), lo cual también estaría en consonancia con la caracterización microestructural. A pesar de ello, los efectos a largo plazo de las cenizas volantes fueron muy notables en el coeficiente de difusión, en vista de la importante reducción de este parámetro que se produjo entre 28 y 250 días para las series F, SF y FL. Igualmente, este resultado coincidiría con lo apuntado por las distribuciones de poros por tamaño, la resistividad eléctrica y los resultados del análisis térmico diferencial, en relación al incremento de la proporción de poros de menores tamaños, ligado a los efectos de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes.

La adición de escoria tanto en mezclas binarias como ternarias también produjo un efecto beneficioso en el coeficiente de difusión a los 250 días, mejorando los morteros de referencia. Esto se debe al desarrollo progresivo de la hidratación de la escoria, tal como se ha explicado previamente al analizar la evolución de la red porosa. En el caso de los morteros con mezclas ternarias que incorporan escoria de alto horno, es interesante destacar el buen comportamiento a largo plazo que mostraron los morteros de la serie SF respecto a este coeficiente, probablemente producido por los efectos combinados de la hidratación de la escoria y las reacciones puzolánicas de la ceniza volante. Por otra parte, este parámetro fue ligeramente superior para los morteros de la serie SL al cabo de 250 días, lo que podría deberse a la presencia de caliza, adición que carece de actividad puzolánica o hidráulica, según se ha indicado previamente. Estos efectos fueron menos notables cuando en la mezcla ternaria se

combinan caliza y ceniza volante (serie FL). Esto quizás se pueda deber a una mayor influencia de las reacciones puzolánicas de la ceniza, a lo que también podría haber podido contribuir el posible efecto de las partículas de caliza como centros de nucleación cuando se combina con cenizas volantes [33,38].

Finalmente, también se observó una reducción con el tiempo del coeficiente de difusión en los morteros de las series REF y L, lo cual estaría de acuerdo con el aumento del porcentaje de poros más finos mostrado por porosimetría de mercurio, y que se relacionaría con el desarrollo de la hidratación del clínker [22]. El mayor coeficiente de difusión a largo plazo obtenido para los morteros de la serie L también coincidiría con los resultados anteriores, y se podría justificar por el carácter no reactivo de la adición de caliza [24].

En lo referente a la absorción de agua tras inmersión, este parámetro fue relativamente similar en todos los morteros estudiados. Por lo que respecta a los morteros con adiciones activas, las probetas de las series SL y FL mostraron valores ligeramente superiores de la absorción a 28 días, en comparación con las series S, F y SF, posiblemente causado por la presencia de la adición de caliza en las primeras, cuyos efectos ya se han explicado. No obstante, a largo plazo la absorción tras inmersión disminuyó para los morteros elaborados con mezclas ternarias, alcanzando valores similares a los obtenidos para las probetas de referencia. En vista de ello, el empleo de estas mezclas ternarias no produjo un empeoramiento en el comportamiento de los morteros en relación a este parámetro.

Por lo que respecta a las **propiedades mecánicas**, los resultados de la resistencia a compresión mostraron coincidencias con los obtenidos en la caracterización de la microestructura y con los del coeficiente de difusión. A 28 días, los valores más elevados de esta resistencia correspondieron a los morteros de las series REF y S, lo cual estaría en consonancia con sus menores porosidades totales y menores coeficientes de difusión observados a esa edad. Como se ha discutido, esto podría deberse a los efectos más notables a edades tempranas de la hidratación de la escoria y el clínker [22,23], en comparación con las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes. La resistencia a compresión aumentó con la edad para todos los

morteros estudiados, lo que también coincide con el progresivo refinamiento de la microestructura y la reducción del coeficiente de difusión, a causa del desarrollo de las reacciones mencionadas. Nuevamente, el aumento más considerable de la resistencia a compresión de 28 a 250 días se observó en los morteros con cenizas volantes (series F, FL y SF), lo que estaría también de acuerdo con el incremento de la proporción de poros más finos en estas series y con la notable disminución de su coeficiente de difusión.

En relación con la resistencia a compresión de los morteros preparados con mezclas ternarias, cabe destacar el buen comportamiento observado en la serie SF a 250 días, mostrando valores similares a los morteros de referencia. Este resultado sería indicativo de los efectos sinérgicos que produciría en esta resistencia la incorporación simultánea de dos adiciones activas [39], como son la ceniza volante y la escoria, tal como también se observó para el coeficiente de difusión. Sin embargo, cuando se combinó en la mezcla ternaria una de las dos adiciones activas anteriores con la caliza (series SL y FL), la resistencia a la compresión mostró valores más bajos. Esta influencia de la adición de caliza fue más notable en la resistencia a la compresión que en otros parámetros analizados en este trabajo [24]. Según se ha explicado para los resultados anteriormente expuestos, esto podría deberse al carácter no activo de la caliza [24]. Este efecto fue más evidente para los morteros que incorporaban la caliza como única adición (serie L), que presentaron las menores resistencias a compresión a lo largo del periodo de tiempo estudiado.

Las diferencias entre los diferentes morteros respecto a la resistencia a flexión fueron menores. No obstante, hubo coincidencias con los parámetros anteriores. Por un lado, a 28 días esta resistencia fue mayor para los morteros de las series REF y S, lo cual se relacionó anteriormente con el desarrollo más temprano de la hidratación de la escoria y el clínker. Por otro lado, para la mayoría de los morteros estudiados, la resistencia a la flexión mejoró con la edad, estando en consonancia con gran parte de los parámetros previamente analizados.

Los resultados de la velocidad de impulsos ultrasónicos también mostraron similitudes con los descritos hasta el momento. En primer lugar, a lo largo del periodo

de tiempo estudiado se observaron valores más bajos de este parámetro para los morteros de la serie L, lo que sugeriría un peor comportamiento mecánico, coincidiendo con los valores más bajos de resistencia a la compresión observados para este serie. La tendencia creciente de la velocidad de impulsos ultrasónicos para todos los morteros estaría también de acuerdo con el aumento con el tiempo de las resistencias a compresión y flexión. A edades tempranas este parámetro fue mayor para los morteros de las series REF y S, destacando el notable aumento hasta los 28 días para los de la serie S. Este resultado coincide con los previamente discutidos, especialmente con la resistencia a compresión, el coeficiente de difusión y la porosidad total, mostrando nuevamente los efectos tempranos de la hidratación del clínker y la escoria [22,23].

El incremento con el tiempo de la velocidad de impulsos ultrasónicos fue más lento para las mezclas binarias y ternarias con ceniza volante, lo cual también es coherente con los resultados anteriores, mostrando el retraso en el desarrollo de las reacciones puzolánicas de esta adición [25]. A edades mayores, se obtuvieron valores relativamente elevados de este parámetro en los morteros de las series F, S y SF, lo que sugeriría que su microestructura sería más compacta y su comportamiento mecánico sería mejor en comparación con otros morteros analizados. Este resultado también concordaría con los obtenidos en la caracterización de la microestructura y en la resistencia a la compresión, destacando los efectos beneficiosos producidos por las sinergias entre ceniza volante y escoria al incorporar ambas adiciones simultáneamente en el mismo mortero [39]. Por último, los valores ligeramente inferiores de la velocidad de impulsos ultrasónicos observados para los morteros de las series SL y FL a largo plazo en comparación con las series F, S y SF, serían coherentes con sus menores resistencias a compresión, mostrando igualmente los efectos de la adición de caliza en la reducción de las prestaciones mecánicas de los morteros con mezclas ternarias [24,40].

Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos, entre las principales **conclusiones** de esta parte del trabajo en la cual los morteros se han expuesto a un ambiente óptimo de laboratorio, en primer lugar es de interés destacar que todos los

morteros mostraron un progresivo refinamiento de su microestructura, de acuerdo con los resultados de la porosimetría de intrusión de mercurio y resistividad eléctrica. Este refinamiento produjo en general una reducción del coeficiente de difusión de cloruros y una mejora del comportamiento mecánico de los morteros.

Por otra parte, a edades tempranas, los morteros de referencia sin adiciones y los morteros con escoria presentaron en general menores porosidades, menores coeficientes de difusión, mayor resistencia mecánica y mayores velocidades de impulsos ultrasónicos, en comparación con las probetas con cenizas volantes. Sin embargo, a edades más avanzadas, los morteros que incorporaban cenizas volantes mostraron un elevado refinamiento de la red porosa, una notable reducción del coeficiente de difusión y una mejora de sus propiedades mecánicas. Estos resultados estarían relacionados con el retraso de las reacciones pozolánicas de las cenizas volantes en comparación con la hidratación de la escoria y del clínker, según se ha explicado. Este retraso estaría corroborado por los resultados de análisis térmico diferencial, que mostraba una reducción del área del pico de portlandita de 28 a 250 días en el caso de las mezclas con cenizas volantes.

A pesar de estas diferencias, en vista de los resultados de esta parte del trabajo, se puede indicar que la incorporación de escoria y ceniza volante en los morteros elaborados con mezclas binarias y ternarias produciría un mayor desarrollo de su microestructura y una mejor durabilidad y propiedades mecánicas. Esto se debería a los efectos de la actividad hidráulica de la escoria y la actividad pozolánica de la ceniza volante.

Los morteros binarios con caliza como única adición presentaron la mayor porosidad total, el menor refinamiento de poros, la menor resistividad eléctrica, el mayor coeficiente de difusión, la menor resistencia a compresión y la menor velocidad de impulsos ultrasónicos a largo plazo. Esto se explicaría en relación al carácter no reactivo de la caliza, por lo que sus efectos en el desarrollo de la microestructura y propiedades son más limitados en comparación con la escoria y la ceniza volante.

Por último, respecto a las mezclas ternarias estudiadas, en general se ha observado un mejor comportamiento de los morteros que incorporaban

simultáneamente escoria y ceniza volante como adiciones (serie SF), en comparación con los que llevaban caliza (series SL y FL). Esto sería indicativo de la mejora que puede suponer la incorporación de dos adiciones activas en cementos ternarios, debido en este caso a los efectos sinérgicos de la hidratación de la escoria y de las reacciones puzolánicas de la cenizas volante. Estos efectos fueron más notables en relación a la resistencia a compresión de los morteros.

3.3. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio en un ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2.

En este punto se expone el resumen de resultados relativo a la caracterización de los morteros expuestos a un ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2. Estos resultados se incluyen en el artículo *“Effects of a real exposure class XC4 Mediterranean climate environment in the behavior of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone”* publicado en la revista Materials (capítulo 5 de la tesis), y están directamente relacionados con el segundo objetivo específico de la tesis doctoral.

Respecto a la **caracterización de la microestructura** y concretamente a los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio, los morteros de referencia, los preparados con mezclas binarias con escoria de alto horno y ceniza volante (series S y F) y aquellos elaborados con la mezcla ternaria que incorpora las dos adiciones anteriormente mencionadas (serie SF) mostraron un mayor refinamiento de la microestructura a 28 días, con un porcentaje más elevado de poros más finos. Según se comentó en epígrafe anterior para el ambiente óptimo, estos resultados estarían relacionados con el desarrollo de reacciones hidráulicas del clinker y la escoria [22,23] y el de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante [25], que conllevan la formación fases sólidas que cerrarían progresivamente la microestructura, reduciendo la

porosidad del material y aumentando el porcentaje de poros con diámetros menores [34,41].

Como también se explicó al describir los resultados del ambiente óptimo, para iniciar el desarrollo de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante, es necesaria la presencia de suficiente portlandita, formada en la hidratación del clínker, por lo que los efectos de estas reacciones puzolánicas en la microestructura se observan por lo general con cierto retraso en comparación con los de la hidratación del clínker y de la escoria [25]. En este caso, a 28 días se observaron escasas diferencias en la porosidad total y en las distribuciones de poros por tamaño entre los morteros preparados con la mezcla binaria con ceniza volante como única adición (serie F), los morteros de referencia (serie REF) y los que sólo tenían escoria como adición (serie S). Esto sugeriría que se produjo un notable desarrollo a corto plazo de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante. Este resultado podría estar relacionado con las condiciones ambientales en el lugar de exposición hasta los 28 días. En este periodo llovió todos los días desde el día 18 al 28, y en algunos de ellos se registraron precipitaciones diarias superiores a los 15 mm.

Además, en ese periodo de tiempo la humedad relativa ambiental registrada en la estación de exposición fue relativamente alta, alcanzando valores máximos de este parámetro en torno al 100%. La combinación de la alta humedad relativa y de varios días de lluvia en ese período produciría un aumento del contenido de agua en las muestras, e incluso probablemente pudieron estar saturadas de agua en algunos períodos de tiempo a lo largo de los primeros 28 días de edad. La mayor disponibilidad de agua aportada por el ambiente facilitaría el desarrollo de la hidratación del clínker [22,29], por lo que se dispondría de una mayor presencia de portlandita a edades cortas. Esto permitiría un inicio más temprano de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes y su mayor desarrollo a corto plazo, como sugieren los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio.

Por otro lado, la temperatura ambiental también influye en el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas [22,29,31,42–44]. En esta línea, varios autores han apuntado que las bajas temperaturas ralentizarían estas reacciones [22,29,31,42–

44]. Hasta los 28 días de endurecimiento, las temperaturas registradas en el lugar de exposición fueron suaves, alcanzando un valor máximo de 23°C y oscilando la temperatura media diaria entre 12°C y 18°C. Por lo tanto, cabría esperar que estas temperaturas en el lugar de exposición ralentizaran escasamente el desarrollo de la hidratación y las reacciones puzolánicas [22,31,42,44]. Estas condiciones ambientales hasta los 28 días de endurecimiento (temperaturas suaves, alta humedad relativa y varios días de lluvia) también tendrían un efecto beneficioso en la hidratación de la escoria [22,29,43,44], como sugieren los resultados de porosidad total y distribución de poros por tamaño a esa edad en los morteros de la serie S, muy similares a los de referencia.

En relación con las mezclas ternarias, la red porosa más refinada a 28 días se observó en los morteros de la serie SF, que incorporaban simultáneamente ceniza volante y escoria. Esto podría deberse a las sinergias entre la hidratación de la escoria y las reacciones puzolánicas de la ceniza volante [39], tal como se comentó para el ambiente óptimo, aunque teniendo en cuenta también la influencia del ambiente de exposición en los efectos de la escoria y la ceniza volante en la microestructura, según se ha expuesto previamente. Al respecto, es de destacar que los morteros de la serie SF presentaron a 28 días un mayor porcentaje de poros con tamaños en el intervalo <10 nm en comparación con los morteros de las series REF, S y F, con una porosidad total similar.

Los morteros con mezclas ternarias que incorporaban caliza (series SL y FL) mostraron un menor refinamiento de la estructura porosa a 28 días que las mezclas binarias solo con adición escoria o ceniza volante (series S y F). Esto podría estar relacionado con la presencia de caliza, que carece de actividad hidráulica o puzolánica [24,26], teniendo únicamente un efecto de filler o relleno en la microestructura, según se explicó también para el ambiente óptimo. A pesar de ello, el desarrollo de la hidratación de la escoria y de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante, favorecidas por la alta humedad relativa y el agua aportada por el ambiente, tal como se ha expuesto anteriormente, reduciría la influencia de la caliza como adición inerte en la red porosa de estas mezclas ternarias a 28 días. El menor refinamiento de la

microestructura y la mayor porosidad a esa edad se obtuvo para los morteros de la serie L, lo cual estaría vinculado a los efectos mencionados de esta adición no activa [24].

Entre 28 y 250 días, se observó un aumento de la porosidad total y una pérdida de refinamiento de la estructura porosa para todos los morteros estudiados. Este resultado podría estar relacionado con las condiciones ambientales, ya que parte de ese periodo de tiempo incluyó los meses de primavera y verano en el lugar de exposición, donde se registraron temperaturas medias más altas, mayor número de horas de sol, menor humedad relativa y muy escasas precipitaciones. Estas condiciones producirían un secado de los materiales, dando como resultado que hubiera menos agua disponible para el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas a largo plazo [22,31], así como la posible formación de microfisuras por retracción [22,45,46]. Esto conllevaría un aumento de la porosidad total y un incremento de también la proporción de poros de mayor tamaño, lo cual es compatible con los resultados de porosimetría observados a 250 días. Además, la exposición a un ambiente real a la intemperie puede producir el desarrollo de carbonatación, lo cual también se ha observado en los morteros estudiados, según se describirá más adelante en este epígrafe del trabajo. Al respecto, varios autores [47–49] han señalado que, a largo plazo, el proceso de carbonatación daría lugar a una reducción de la porosidad, especialmente cuando se utiliza cemento Portland sin adiciones, y a una pérdida de refinamiento de los poros. En este caso, el aumento de la porosidad con el tiempo observado para todos los morteros estudiados, en principio sugeriría que la retracción por secado sería el proceso de deterioro del material prevaleciente en el lugar de exposición a edades elevadas.

A pesar de ello, si se comparan las distribuciones de poros por tamaño obtenidas a 250 días entre los morteros analizados, se observaron coincidencias a nivel global con las ya descritas a 28 días. La estructura porosa fue más refinada para los morteros de las series F, S, SF y REF, mostrando la mencionada influencia de la hidratación y las reacciones puzolánicas [22,25,34], así como de los efectos sinérgicos de la combinación de cenizas volantes y escorias en el mismo mortero [39]. Por el

contrario, los morteros con presencia de caliza (series L, SL y FL) mostraron un menor refinamiento de los poros, probablemente debido al carácter no reactivo de esta adición [24], como se ha explicado anteriormente.

Por otro lado, varios trabajos [42,50,51] han mostrado que una temperatura de exposición relativamente alta puede inducir a una hidratación más rápida de la escoria, lo que produce la formación de fases hidratadas densas alrededor de partículas sin reaccionar, evitando una mayor hidratación. Esta distribución no uniforme de los productos de hidratación podría conducir a una red de poros menos refinada a edades más tardías, con una presencia más elevada de poros de mayor tamaño en la microestructura [42,50,51]. Esto también podría contribuir al relativamente alto engrosamiento de la estructura de poros de 28 a 250 días observado para los morteros con solo escoria como adición activa (series S y SL), además de los efectos descritos de retracción por secado y el desarrollo de carbonatación.

En lo que atañe a la resistividad eléctrica, en primer lugar indicar que está muy influenciada por el proceso de secado, que modificaría el grado de saturación del material [15,35]. Este secado produce una disminución del volumen de electrolito que rellena la red de poros del material, dando como resultado un aumento de la resistividad eléctrica [35,52,53]. La reducción de la porosidad y la mayor presencia de poros más finos en la microestructura también conllevarían una reducción de la cantidad de electrolito presente en el material, produciendo también un aumento de la resistividad [54–56].

Por lo que respecta a los resultados de resistividad eléctrica obtenidos en este ambiente, destacar que se produjo un aumento progresivo con el tiempo de este parámetro para todos los morteros estudiados. A corto plazo, hasta los 28 días aproximadamente, la tendencia al alza de la resistividad eléctrica estaría más relacionada con el cierre de la microestructura, a causa del desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas, facilitadas por la elevada humedad relativa del ambiente durante ese periodo de tiempo, tal y como se ha explicado para los resultados de porosimetría. Sin embargo, desde entonces, este parámetro aumentó de forma notable con el tiempo, particularmente durante los meses de verano. Las

distribuciones de poros por tamaño a 250 días mostraron una reducción del refinamiento de la red de poros, de acuerdo con lo descrito previamente, por lo que el aumento de la resistividad a largo plazo podría estar más relacionado con el secado del material, lo que sería compatible con las condiciones del lugar de exposición en los meses más cálidos (mayor temperatura, menor humedad relativa, mayor número de horas de luz y escasas precipitaciones).

Igualmente, otro factor que también ha podido influir en los diferentes resultados de porosimetría y resistividad eléctrica a edades más avanzadas sería el tipo de muestras utilizadas para ambas técnicas. Para la porosimetría de intrusión de mercurio, las muestras ensayadas se extrajeron de las probetas cilíndricas de menor tamaño (5 cm de diámetro y 6 cm de altura). No obstante, la resistividad eléctrica se midió en probetas cilíndricas de mayor volumen y dimensiones (10 cm de diámetro y 22 cm de altura). El menor tamaño de las probetas utilizadas para la obtención de las muestras de porosimetría facilitaría un secado más rápido de toda la probeta, mostrando un efecto más uniforme del ambiente en la microestructura.

En el caso de las probetas cilíndricas en las que se ha determinado la resistividad eléctrica, los efectos del ambiente en la parte interna de la probeta, especialmente el proceso de secado, podrían retrasarse a causa de su mayor tamaño. Esto permitiría mantener suficiente electrolito disponible en la red de poros para desarrollar durante más tiempo las reacciones de hidratación y puzolánicas en la parte interna de la probeta, dando lugar a un mayor refinamiento de la microestructura en esa parte. Las medidas de resistividad eléctrica permiten obtener una información más global sobre los poros de la muestra, por lo que este parámetro puede estar influenciado por el posible desarrollo diferente de la microestructura entre las partes interna y externa de la probeta. Esto podría contribuir a explicar los diferentes resultados entre la porosimetría y la resistividad eléctrica, junto con la mencionada influencia del secado en este parámetro.

En relación con los resultados a largo plazo de resistividad eléctrica en los morteros analizados, en los que el grado de secado producido por el ambiente de exposición sería similar para todos ellos, se han observado varias coincidencias con los

resultados anteriormente comentados. En primer lugar, los morteros con adiciones activas mostraron una mayor resistividad eléctrica, estando de acuerdo con los resultados publicados por otros autores [35]. Los mayores valores a 250 días de este parámetro observados para los morteros de las series F y SF, en comparación con el resto, estarían de acuerdo con su mayor proporción de poros más finos a 250 días. Por otra parte, los menores valores a corto plazo de la resistividad en los morteros con ceniza volante, en comparación con las probetas con escoria, y su progresivo crecimiento con el tiempo, nuevamente serían indicativos del retraso de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante respecto a la hidratación de la escoria [25,30], ya explicado. Finalmente, la adición de caliza produjo una reducción de la resistividad eléctrica en los morteros, según se observó en la comparación entre los morteros con escoria (la serie SL tuvo menor resistividad respecto a las series S y SF) y entre los de ceniza volante (la serie FL tuvo menor resistividad respecto a las series F y SF). Este resultado estaría en concordancia con las distribuciones de tamaño de poro y se justificaría de nuevo en base a la ausencia de reactividad de la adición de caliza [24,26], previamente discutida.

Por lo que respecta a los parámetros relacionados con la **durabilidad**, se observó en general una disminución con el tiempo del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario en los morteros estudiados. Este resultado sería compatible con el aumento de la resistividad eléctrica, sugiriendo un refinamiento de los poros con el tiempo, pero no estaría en consonancia con la evolución de las distribuciones de poros por tamaño. En relación con ello, se recuerda que según se explicó al describir la metodología seguida en este trabajo, el coeficiente de difusión se calculó de forma indirecta a partir de la resistividad eléctrica medida en probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 22 cm de altura saturadas de agua. Estas probetas eran de las mismas características que las utilizadas para estudiar la resistividad en el material no saturado. Entre los argumentos anteriormente expuestos para justificar los resultados de la resistividad eléctrica, la influencia del grado de saturación en las probetas no sería aplicable para el coeficiente de difusión, ya que en el caso de este parámetro las probetas fueron saturadas en agua previamente a registrar su

resistividad eléctrica. Por lo tanto, las diferencias entre los resultados del coeficiente de difusión y las distribuciones de poros por tamaño se podrían deber al posible mayor refinamiento de la microestructura en la parte interna de las probetas, en comparación con su parte externa, discutido previamente para los resultados de la resistividad eléctrica.

Los resultados del coeficiente de difusión a 28 días mostraron similitudes con los obtenidos en la caracterización de la microestructura. Los morteros de referencia y los que incorporan escoria (series REF, S, SF y SL) mostraron menores valores de este parámetro a esa edad, en comparación con otros morteros con cenizas volantes (series F y FL). Nuevamente, esto sería indicativo del retraso de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes respecto a la hidratación de la escoria y el clinker [25,30], aunque este retraso parece ser más notable en el coeficiente de difusión que en las distribuciones de poros por tamaño. El ligero descenso con el tiempo de este parámetro observado en los morteros de las series REF y L sugeriría que el secado producido por el ambiente afectaría a la parte interna de las probetas de estas series antes que a la de aquellas con adiciones activas (escoria y ceniza volante), probablemente como consecuencia de una microestructura menos refinada. Por otro lado, la influencia del ambiente en la parte interna de las probetas empleadas para obtener el coeficiente de difusión sería menor a largo plazo para los morteros con adiciones activas, como indicaría su notable disminución con el tiempo del coeficiente de difusión. Esto estaría en consonancia con su mayor refinamiento de poros, que dificultaría el secado del electrolito presente en la microestructura, retrasando así los efectos negativos del ambiente de exposición. En este sentido, es interesante destacar que los morteros de las series S, F, SL, SF y FL mostraron coeficientes de difusión más bajos que las probetas de referencia al cabo de 250 días.

En lo referente a la absorción de agua tras inmersión, se observaron menores valores de este parámetro para los morteros de las series S, F y SF en comparación con las demás series estudiadas, lo cual sería coherente con los resultados descritos de los demás parámetros. No obstante, por lo general se registraron pequeños cambios con el tiempo y escasas diferencias globales entre los morteros analizados en relación a la

absorción de agua tras inmersión, lo que no estaría totalmente de acuerdo con los resultados discutidos anteriormente. Estos valores relativamente similares de la absorción de agua, independientemente del tipo de mortero, pueden tener explicación por el método utilizado para determinar este parámetro, definido en la Norma ASTM C642-06 [16] según se explicó al describir la metodología empleada. La fase inicial de este método requiere mantener las probetas entre 100 y 110°C durante al menos 24 horas, para a continuación una vez secas saturarlas de agua [16]. Este secado a alta temperatura podría producir el desarrollo de microfisuras por retracción en los morteros [46,57,58], lo que enmascararía notablemente la influencia del ambiente, dando lugar a un comportamiento más uniforme de los morteros en lo que se refiere al parámetro de absorción de agua.

En relación al proceso de carbonatación de los materiales estudiados, su desarrollo en principio sería esperable debido a su exposición a un ambiente real a la intemperie. Las diferencias respecto a la profundidad del frente de carbonatación entre los morteros analizados no fueron muy elevadas. En general, estas profundidades fueron mayores a lo largo del periodo de tiempo estudiado para los morteros de las series F y FL, lo que podría explicarse a causa del consumo de portlandita durante las reacciones puzolánicas de la ceniza volante, tal y como han publicado varios autores [48,57]. La profundidad del frente de carbonatación aumentó con la edad para los morteros expuestos al ambiente estudiado en esta parte del trabajo, lo cual estaría de acuerdo con los resultados de la distribución de poros por tamaño, mostrando que la carbonatación también podría contribuir a la pérdida de refinamiento de la microestructura, además de los efectos ya explicados de la retracción por secado. Además, otras publicaciones [49,57,59] han apuntado que el proceso de carbonatación produciría una reducción del refinamiento de los poros, debido a la formación de sílice como producto de la descomposición del gel C-S-H causada por la exposición al CO₂, por lo que los resultados aquí descritos también serían coherentes con los de estas publicaciones.

Respecto a la evolución de las **propiedades mecánicas**, se observó una disminución con el tiempo de las resistencias para la mayoría de morteros estudiados,

lo que sería compatible con el incremento de la porosidad total y la pérdida de refinamiento de la estructura porosa, discutido anteriormente. Este resultado estaría vinculado a las condiciones ambientales del lugar de exposición, principalmente con el secado de los materiales a largo plazo [5,46,60], aunque la carbonatación también podría haber ayudado a la reducción de las propiedades mecánicas, ya que este proceso de degradación afecta a estas propiedades según varios autores [61,62].

Es de destacar que las resistencias a compresión y flexión fueron relativamente elevadas a 28 días para los morteros de la serie F, muy similares a las de los morteros de las series REF y S. Este resultado también sería coherente con los obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio, apuntando a un desarrollo moderado de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante a corto plazo, probablemente favorecido por la alta humedad relativa y las lluvias registradas en la estación de exposición en los primeros días de exposición al ambiente real, como se ha explicado.

La incorporación de caliza en los morteros preparados con mezclas ternarias (series SL y FL) redujo en general las propiedades mecánicas de los morteros, en comparación con el resto de mezclas con escoria y/o ceniza volante (series S, F y SF). Estos resultados también coinciden con la mayoría de los ya descritos, que muestran los efectos de esta adición no activa [24,26]. Por último, es interesante mencionar que los morteros que incorporaban al menos una adición activa (escoria y/o ceniza volante) presentaron similares o incluso mejores resistencias a flexión y compresión a 250 días en comparación con los morteros de referencia.

Los resultados de la velocidad de impulsos ultrasónicos coincidieron en general con los obtenidos para las resistencias mecánicas. Los mayores valores de este parámetro a edades tempranas correspondieron a los morteros de las series REF, F, SF y S, coincidiendo con sus resistencias a compresión y flexión ligeramente mayores a 28 días. Este resultado estaría relacionado con los efectos de las reacciones de hidratación y puzolánicas [22,25,34], favorecidas por las suaves condiciones ambientales a corto plazo, como se ha comentado en la caracterización de la microestructura. Con el tiempo se observó una tendencia constante o decreciente de la velocidad de impulsos ultrasónicos para la mayoría de morteros estudiados, que estaría en consonancia con

la reducción general de las resistencias mecánicas desde los 28 hasta los 250 días, producida por la influencia del ambiente ya explicada. Finalmente, los valores más bajos de este parámetro fueron registrados para los morteros de la serie L a lo largo de todo el periodo de tiempo estudiado, coincidiendo con sus menores resistencias a compresión, lo que corroboraría la mencionada influencia de la adición de caliza en el comportamiento mecánico de los morteros bajo el ambiente estudiado.

En vista de los resultados obtenidos, entre las principales **conclusiones** de esta parte del trabajo en la cual los morteros se han expuesto a un ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2, indicar en primer lugar que los morteros estudiados mostraron en general un aumento de la porosidad total, una pérdida de refinamiento de la microestructura, un aumento de la profundidad del frente de carbonatación y una reducción de sus resistencias mecánicas con el tiempo. Esto podría deberse a los efectos a largo plazo de las condiciones ambientales en el lugar de exposición, que producirían un secado progresivo del material, dificultando el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas, y dando lugar probablemente a la formación de microfisuras por retracción. Esto conllevaría un empeoramiento con el tiempo del comportamiento de los morteros, al que también contribuiría, aunque en menor medida, el desarrollo de carbonatación.

Por otra parte, al cabo de 250 días de exposición, los morteros preparados con mezclas binarias que incorporaban escoria y ceniza volante (series S y F) y con la mezcla ternaria con ambas adiciones (serie SF), presentaron en general un mayor refinamiento de la estructura porosa y unas propiedades mecánicas similares o incluso mejores que los morteros de referencia sin adiciones. Esto se relaciona con los efectos de la hidratación de la escoria y de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante, así como por las sinergias producidas al combinar ambas adiciones en la mezcla ternaria. Por el contrario, también se observó en este ambiente que la incorporación de caliza en las mezclas ternarias (series SL y FL) trajo consigo un menor refinamiento de la microestructura y una reducción de las resistencias mecánicas en los morteros, causado principalmente por el carácter inerte de la adición de caliza.

Finalmente, las diferencias en relación a las profundidades del frente de carbonatación entre los materiales estudiados no fueron elevadas, aunque en general estas profundidades fueron algo mayores para los morteros solo con ceniza volante como adición activa (series F y FL). Este resultado puede deberse a su menor contenido en portlandita, como consecuencia del desarrollo de las reacciones puzolánicas de esta adición.

3.4. Resumen de resultados, discusión y conclusiones del estudio en un ambiente real in situ correspondiente a la clase de exposición XC3 definida en el Eurocódigo 2.

En este apartado se muestran los aspectos más relevantes relacionados con los resultados obtenidos durante la exposición a un ambiente real in situ con las condiciones de la clase de exposición XC3 del Eurocódigo 2, presentados en el artículo *“Performance of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone exposed to a real environmental condition compatible with exposure class XC3”* publicado en la revista Materials (capítulo 6 de la tesis). Se recuerda que estos resultados corresponden principalmente al tercer objetivo específico de la tesis doctoral.

En primer lugar, en relación con la **caracterización de la microestructura**, es de destacar que a 28 días se observaron escasas diferencias en la porosidad total entre los diferentes morteros analizados. Este resultado podría estar relacionado con la humedad relativa de la ambiente en el lugar de exposición de las muestras. Como se ha explicado al describir los ambientes de exposición, en esta condición compatible con la clase XC3 del Eurocódigo 2, la humedad relativa media registrada en el punto de exposición se situó en torno al 65%-70%. Esta humedad era relativamente alta, aunque inferior a la correspondiente a una condición óptima de laboratorio, que suele ser del orden de 95%-100%. En ese caso, esta menor humedad relativa en el ambiente podría afectar a las reacciones de hidratación de la escoria y el clínker [29,63], ya que necesitan la presencia de agua para desarrollarse [57,59]. Por lo tanto, con una menor

disponibilidad de agua en el ambiente, estas reacciones de hidratación se ralentizarían [29,50,63], dando como resultado que las diferencias de porosidad total fueran menos notables a corto plazo comparando los morteros analizados. Además, esto podría afectar al desarrollo de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante, que también podría verse ralentizado por una menor humedad relativa ambiental [31,64], de forma similar a lo que se ha explicado para la hidratación de la escoria y el clínker [29,50,63]. Del mismo modo, el desarrollo más lento de estas reacciones de hidratación podría producir un retraso en el inicio de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante [31], ya que necesitan la presencia de suficiente portlandita para desarrollarse [25,30].

En lo referente a las distribuciones de poros por tamaño a 28 días, las diferencias entre los diferentes morteros tampoco fueron elevadas, lo que podría estar relacionado con la influencia mencionada de la menor humedad relativa del ambiente, aunque en estas distribuciones sí que se observan varios efectos de las adiciones estudiadas en la microestructura de los morteros. Por un lado, la microestructura era más refinada a 28 días para los morteros de las series S, F y SF, como sugirió su mayor porcentaje de poros con tamaños inferiores a 100 nm, especialmente aquellos con diámetros menores a 10 nm, en comparación con las probetas de referencia. Como se comentó en los resultados de los ambientes previos, esto podría estar relacionado con la influencia a corto plazo en la microestructura de la hidratación de la escoria [23,29,63] y las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes [25], formando fases sólidas adicionales [34], cuyos efectos fueron notables a pesar de la menor humedad relativa presente en el punto de exposición.

Además, la distribución de poros por tamaño obtenida para los morteros de la serie SF a los 28 días mostró que la incorporación de las adiciones de escoria y ceniza volante en una misma mezcla ternaria también conllevaría un mayor refinamiento de la microestructura si se compara con los morteros de referencia. Por otro lado, en los morteros ternarios con caliza (series SL y FL) el refinamiento de la red porosa a corto plazo era ligeramente inferior al de la serie SF. Esto estaría relacionado con el carácter no reactivo de la caliza [24], cuyo efecto principal sería como relleno o filler [24], teniendo una influencia más limitada en la microestructura, tal como se explicó en los

ambientes anteriores. A su vez, esto también explicaría que la estructura porosa menos refinada de todos los morteros estudiados correspondiera a los morteros binarios con caliza (serie L).

Respecto a la evolución con el tiempo de las distribuciones de poros por tamaño, se observó una reducción del porcentaje de los poros más finos entre 28 y 250 días para todos los morteros analizados, lo que sugeriría una pérdida de refinamiento de su microestructura. Por un lado, esto podría deberse al desarrollo de carbonatación en los morteros, producido por el CO_2 presente en el ambiente, según se ha comentado previamente al describir las condiciones de exposición, y como también corroborarían las medidas realizadas de la profundidad del frente de carbonatación, cuyos resultados se expondrán más adelante en este punto de la memoria. De acuerdo con otros autores [49,57,59] esta red porosa más gruesa debida al desarrollo de la carbonatación podría estar relacionada con la formación adicional de sílice durante la descomposición del gel C-S-H causada por la exposición al CO_2 , según se expuso también al analizar la posible carbonatación de los materiales al otro ambiente real, compatible con la clase XC4.

Por otro lado, la menor humedad relativa en el ambiente también podría influir en esta reducción del refinamiento de la microestructura, ya que produciría un secado progresivo del material, pudiendo dar lugar a la formación de microfisuras de retracción [46,57,63], tal como se apuntó en el ambiente real previo. Según varios trabajos [45,57], la humedad relativa del ambiente de exposición afecta en gran medida a la magnitud de la retracción. En ese caso, el desarrollo de microfisuras por retracción podría contribuir a la estructura porosa con mayor proporción de poros más gruesos observada a largo plazo en los morteros analizados. Además, como ya se ha explicado, la menor humedad relativa ambiental haría más lento y difícil el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas una vez consumida el agua de amasado [29,31,50,63,64], por lo que la formación de fases sólidas adicionales como productos de esas reacciones no podría contrarrestar totalmente los efectos en la microestructura de la carbonatación y la retracción. A pesar de ello, es de destacar que los morteros preparados con las mezclas binarias y ternarias que incorporaban al

menos una adición activa, presentaron a 250 días un mayor refinamiento global de la red porosa, en comparación con las probetas de referencia, lo que revelaría sus efectos beneficiosos a largo plazo en la microestructura [34], incluso bajo la exposición a una condición real no óptima.

En lo que atañe a la evolución de la porosidad total entre 28 y 250 días, también estaría influenciada por los procesos de carbonatación y retracción por secado. Para algunos de los morteros estudiados (series REF, S, F y SL), este parámetro disminuyó con el tiempo, siendo esta reducción más notable para los morteros de referencia. Al respecto, varios autores [47–49] han obtenido resultados similares en materiales base de cemento sometidos a carbonatación. Esto podría estar relacionado con la formación de CaCO_3 en el interior de los poros, como producto de las reacciones de carbonatación, ya que el CaCO_3 ocupa un mayor volumen que las fases hidratadas a partir de las cuales se forma, dando como resultado una reducción de la porosidad [59].

La mayor reducción de la porosidad total observada en los morteros de la serie REF estaría también en consonancia con los resultados de otros investigadores [49] y se podría relacionar con su mayor contenido en clínker en comparación con los morteros con adiciones. Por esta razón, estos morteros de referencia también tendrían una mayor disponibilidad de portlandita (formada por la hidratación del clínker) para reaccionar con el CO_2 del ambiente, lo que daría lugar a la formación de una mayor cantidad de CaCO_3 , como consecuencia del proceso de carbonatación [49]. Esto tendría como resultado la reducción más notable de la porosidad total observada para la serie REF. Además, el hecho de que haya una pérdida de refinamiento de la microestructura debido a la carbonatación, según se ha expuesto previamente al describir la evolución de las distribuciones de poros por tamaño, mientras se producía simultáneamente una reducción de la porosidad total, también estaría de acuerdo con otros trabajos [48,49].

No obstante, el posible desarrollo de microfisuras por retracción a largo plazo debido a la menor humedad relativa en el ambiente, sería de esperar que trajese consigo un aumento de la porosidad total [45,46,57,63], tal y como se ha explicado

anteriormente para los resultados de las distribuciones de poros por tamaño. En ese caso, el efecto de la retracción por secado contrarrestaría la disminución de la porosidad producida por la carbonatación. La influencia más notable de esta retracción podría explicar el aumento de la porosidad total con la edad observado para algunos de los morteros analizados (series L, SF y FL).

Por lo que respecta a la resistividad eléctrica, para todos los morteros estudiados se observó un aumento de este parámetro con el tiempo, lo que sugeriría un progresivo refinamiento de la microestructura [35], con un aumento del volumen relativo de los poros más finos. Este resultado no estaría de acuerdo con los obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio, en particular con las distribuciones de poros por tamaño descritas anteriormente, que revelaron una pérdida de refinamiento de la red porosa con la edad. Estas discrepancias entre los resultados de ambas técnicas también se observaron para el otro ambiente real estudiado, correspondiente a la clase de exposición XC4 y los argumentos que se expusieron para justificar estas diferencias en ese ambiente también podrían ser en general válidos para esta segunda condición real compatible con la clase XC3.

En primer lugar, se recuerda que el grado de saturación del material es uno de los factores más importantes que pueden afectar a los valores de resistividad eléctrica [15,35]. Este grado de saturación cambia cuando se produce una desecación del material, por ejemplo en ambientes con humedad relativa no óptima. Al respecto, varios trabajos han concluido que la resistividad eléctrica aumenta considerablemente a medida que disminuye el grado de saturación del material [52,53]. En el ambiente tratado en este apartado, la humedad relativa media se situaba en torno al 65%, según se ha explicado, lo que produciría un secado progresivo de las probetas, pudiendo explicar el aumento gradual con el tiempo de la resistividad eléctrica observado en todos los morteros.

Por otra parte, en el ambiente anterior se explicó que otro posible factor que podría haber contribuido a las diferencias entre los resultados de resistividad eléctrica y porosimetría de mercurio, estaría relacionado con las características de cada técnica y la geometría de las probetas ensayadas en cada una. Por un lado, se recuerda que

mediante porosimetría de intrusión de mercurio se ensayaron pequeños fragmentos tomados de probetas cilíndricas de 5 cm de diámetro y 6 cm de altura. En el caso de la resistividad eléctrica, ésta se midió en cilindros de 22 cm de altura y 10 cm de diámetro.

Según se comentó en el ambiente anterior, en las probetas cilíndricas de 5 cm de diámetro y 6 cm de altura, debido a su volumen relativamente pequeño, el desarrollo de su microestructura al cabo de 250 días de exposición se vería afectado de forma más global por las condiciones ambientales, y como consecuencia por los mencionados procesos de deterioro desarrollados en este ambiente, anteriormente descritos. En el caso de los cilindros de 22 cm de altura y 10 cm de diámetro, su mayor tamaño y volumen implicaría que la parte externa de la probeta estaría más afectada por el ambiente, mientras que su influencia sería menor y sus efectos tendrían cierto retraso en la parte más interna de la probeta. Esto podría dar lugar a una microestructura más refinada en la parte interna de la probeta, ya que el secado del material afectaría a esa parte en menor grado, permitiendo un mayor desarrollo de la hidratación y de las reacciones puzolánicas [29,57,59,63]. Además, las medidas de resistividad eléctrica proporcionan una información más global sobre la red porosa de la probeta [35] en comparación con la porosimetría de intrusión de mercurio, que es una técnica que aporta datos en puntos más localizados, por lo que estas posibles diferencias en la red de poros entre las distintas partes de la muestra podrían contribuir a explicar la falta de coincidencia entre los resultados de resistividad y las distribuciones de poros por tamaño también en este ambiente compatible con la clase de exposición XC3.

A pesar de los argumentos anteriores, si se comparan los resultados de resistividad obtenidos para los diferentes morteros estudiados, a edades tempranas los morteros de las series S y SF mostraron valores de este parámetro mayores al resto, lo cual se podría relacionar con la hidratación de la escoria [34], ya explicada. Los morteros que incorporaban ceniza volante (series F y FL) presentaron a corto plazo bajos valores de resistividad, aunque desarrollaron un progresivo crecimiento con el tiempo (series F, SF y FL), superando incluso los valores registrados para los otros

morteros con escoria (series S y SL) a la última edad de ensayo. Esto sería indicativo de los efectos de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes [25,37], reduciendo el tamaño de los poros, así como del retraso de su inicio en comparación con la hidratación de la escoria y el clínker, explicado en resultados previos. Por último, la mayor resistividad eléctrica observada para los morteros que incorporan al menos una adición activa (ceniza volante y/o escoria), en comparación con los morteros de las series REF y L, estaría en consonancia con los resultados de porosimetría [35].

En lo referente a los resultados relacionados con la **durabilidad**, los valores más elevados del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario a 28 días correspondieron a los morteros elaborados con la mezcla binaria con ceniza volante (serie F), lo cual estaría relacionado con el mencionado retraso en el inicio de las reacciones puzolánicas de esta adición [25,30], en comparación con la hidratación de la escoria y del clínker, en lo que también podría afectar la menor humedad relativa del ambiente. Este retraso también se observó en las mezclas ternarias con ceniza volante (series FL y SF), aunque su coeficiente de difusión a 28 días fue menor al observado para la serie F, probablemente debido a la influencia de la otra adición presente en estas ellas, como sería el efecto como filler de la caliza [24,26] y la hidratación de la escoria [34,59]. Los coeficientes de difusión más bajos a 28 días se observaron en los morteros de las series REF y S, lo que podrían explicarse en relación la hidratación del clínker y de la escoria, en particular a su inicio más temprano [29,63], a pesar de la menor humedad relativa ambiental. En el caso del mortero binario con caliza (serie L), su coeficiente de difusión a corto plazo era relativamente elevado comparado con la mayoría de los analizados, lo cual podría estar relacionado con la falta de actividad hidráulica o puzolánica de esta adición [24,26], explicada en resultados previos. El carácter inerte de esta adición podría justificar también el mayor coeficiente a 28 días obtenido para los morteros de la serie SL en comparación con los de la serie S.

Respecto a la evolución del coeficiente de difusión, se observó una disminución de este parámetro entre 28 y 250 días. Esta tendencia estaría en general de acuerdo con el aumento con el tiempo de la resistividad eléctrica, aunque no coincidiría con la

evolución de las distribuciones de tamaño de poro. Se recuerda que también se obtuvo un resultado similar para el otro ambiente real estudiado compatible con la clase XC4. Dado que las probetas en las que se ha determinado el coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario a partir de la resistividad eléctrica estaban saturadas de agua, para el ambiente correspondiente a la clase XC4 se llegó a la conclusión de que las diferencias entre los resultados del coeficiente de difusión y las distribuciones de poros por tamaño podrían estar relacionadas principalmente con el posible mayor refinamiento de la microestructura en la parte interna de las probetas, comparado con su parte más superficial, a causa de una menor afección de los procesos de deterioro producidos por ambiente en esta parte interna, según se ha expuesto con anterioridad para los resultados de la resistividad eléctrica. Este argumento también podría justificar la evolución del coeficiente de difusión en el ambiente de clase XC3 que se está tratando en este punto.

En relación con los resultados del coeficiente de difusión a 250 días, es interesante destacar que todos los morteros elaborados con mezclas binarias y ternarias con escorias y/o cenizas volantes presentaron coeficientes de difusión más bajos a esa edad que los morteros de referencia en este ambiente, mostrando los efectos a largo plazo de la actividad puzolánica de la ceniza volante [25,30] y la hidratación de la escoria [34]. En los morteros de las series REF y L, la hidratación del clínker contribuiría a reducir este parámetro, aunque su microestructura menos refinada explicaría los mayores coeficientes de difusión observados para ellos a largo plazo.

En lo que concierne a la absorción de agua tras inmersión, se han observado escasas diferencias entre los morteros estudiados en las dos edades de ensayo, aunque con una ligera disminución de este parámetro para todos ellos entre 28 y 250 días. Este resultado no coincidiría con los comentados anteriormente, en particular los valores similares obtenidos para todos los morteros independientemente de su composición. Como se explicó para el otro ambiente real, compatible con la clase de exposición XC4, este resultado podría estar relacionado con el procedimiento experimental descrito en la norma ASTM C642-06 [16], mediante el cual se determinó

la absorción de agua. El primer paso de este procedimiento consiste en secar las probetas en estufa a una temperatura entre 100 y 110°C durante no menos de 24 h. Este acondicionamiento de las muestras podría inducir a la formación de microfisuras por retracción en los morteros [46,57,58], lo que homogenizaría su comportamiento en relación a la absorción de agua tras inmersión, ya que las probetas se saturaron de agua una vez terminado el proceso de secado en un segundo paso del procedimiento experimental [16]. Esto enmascararía y reduciría notablemente los efectos producidos por el ambiente de exposición en los morteros, dando como resultado la uniformidad obtenida en este parámetro.

Las profundidades del frente de carbonatación a 28 y 250 días fueron mayores para los morteros preparados con mezclas binarias y ternarias, en comparación con las probetas de referencia, lo cual estaría de acuerdo con los trabajos de otros autores [48,49,57,59]. Esto podría explicarse en relación con el menor contenido de portlandita en los morteros con adiciones [57], lo que implicaría una carbonatación más rápida del material para una misma concentración de CO₂ en el ambiente, alcanzando mayores profundidades en las probetas, como se ha señalado.

Comparando entre sí los morteros con adiciones, en las dos edades estudiadas la profundidad del frente carbonatación fue ligeramente superior para las series L, F y FL. En el caso de la ceniza volante, esto podría estar relacionado con su actividad puzolánica, lo que conllevaría una menor presencia de portlandita en el material, ya que ésta se consume en las reacciones anteriores [25,30,59]. Esto daría como resultado la mayor profundidad de carbonatación observada, estando en consonancia con los resultados señalados por otros autores [48]. En cuanto a la caliza, esta adición no tiene actividad puzolánica, por lo que las mayores profundidades de carbonatación, en particular para los morteros de la serie L, podrían explicarse también en términos del menor refinamiento de la estructura porosa producido por esta adición [57]. Por último, se observó un aumento de las profundidades del frente de carbonatación entre 28 y 250 días para todos los morteros estudiados. Este resultado sería esperable en relación al ambiente de exposición en un garaje subterráneo con circulación moderada de vehículos. Este desarrollo progresivo de la carbonatación sería compatible con la

pérdida de refinamiento de la microestructura con el tiempo, lo que además estaría de acuerdo con lo apuntado por otros trabajos [49,57,59].

El ambiente de exposición tratado en este epígrafe también influyó en el desarrollo de las **propiedades mecánicas** de los morteros. En general, se obtuvieron valores más bajos de la resistencia a compresión en los morteros que incorporaban la adición de caliza (series L, SL y FL). Como se ha explicado en la caracterización de la microestructura, esto se relacionaría con la falta de reactividad de esta adición [24], teniendo un efecto negativo en la resistencia a compresión de los materiales expuestos a este ambiente, incluso para las mezclas ternarias en las que se ha combinado con escoria o ceniza volante. También es interesante destacar el buen comportamiento de los morteros de la serie SF en relación a este parámetro, lo que indicaría los efectos sinérgicos de combinar dos adiciones activas en el mismo mortero [39]. La resistencia a flexión mostró un orden de magnitud similar para todos los morteros, lo que sugeriría una influencia similar del ambiente en todos ellos, independientemente de las adiciones que incorporen, siendo sólo destacables los menores valores de este parámetro obtenidos para los morteros de la serie L, atribuibles al mencionado carácter no activo de esta adición.

Con el tiempo de exposición, se observó una escasa variación o una disminución de las resistencias mecánicas, lo que estaría globalmente de acuerdo con las distribuciones de poros por tamaño, que mostraron una progresiva reducción del refinamiento de la red porosa. Esto estaría relacionado con la influencia del ambiente. Por un lado, la menor humedad relativa dificultaría el desarrollo de reacciones de hidratación y puzolánicas [29,31,50,63,64], limitando la mejora de las resistencias con el tiempo. Esta menor humedad relativa también podría producir el desarrollo de retracción por secado, lo que conllevaría la posible formación de microfisuras según ha expuesto con anterioridad, contribuyendo al escaso aumento o empeoramiento de las propiedades mecánicas de los morteros [5,46,60]. Por otro lado, el proceso de carbonatación ya descrito, también influiría en los resultados de las resistencias obtenidos, ya que su desarrollo también conllevaría un empeoramiento del comportamiento mecánico de los materiales [61,62]. Por último, es interesante

destacar la adecuada resistencia a compresión observada en los morteros de las series S, F y SF a 250 días, con valores muy similares a los de referencia.

Los resultados de la velocidad de impulsos ultrasónicos mostraron similitudes con los de las resistencias mecánicas. A corto plazo, este parámetro fue mayor para los morteros de referencia, aunque desde los 28 días disminuyó con el tiempo, lo que estaría en consonancia con los resultados de la resistencia a la compresión. Esto mostraría los efectos iniciales de la hidratación del clínker, cerrando la microestructura y mejorando el comportamiento mecánico del material, y por tanto incrementando la velocidad de impulsos ultrasónicos, así como la influencia a largo plazo de los procesos de deterioro causados por el ambiente, que se darían lugar a la reducción con el tiempo de este parámetro, tal como se ha observado.

El resto de morteros estudiados mostraron una tendencia similar, con un aumento de la velocidad de impulsos ultrasónicos a muy corto plazo, ligado al desarrollo temprano de las reacciones de hidratación y puzolánicas [34], para después mantenerse prácticamente constante o aumentando ligeramente a partir de los 28 días, debido a la degradación producida por el ambiente, previamente comentada. En el caso particular de los morteros de las series S y F, la velocidad de impulsos ultrasónicos se incrementó con el tiempo, pero con un ritmo más lento para la serie F, coincidiendo con sus resultados de la resistencia a compresión y mostrando el diferente comportamiento de las adiciones de escoria y ceniza volante.

Los morteros ternarios con adición de caliza en general mostraron valores de la velocidad de impulsos ultrasónicos ligeramente inferiores a largo plazo que los de referencia, lo que también coincidiría con su menor resistencia a compresión. Los valores más bajos de este parámetro se observaron en los morteros de la serie L, lo que estaría en consonancia con su menor resistencia a compresión de todos los morteros estudiados, debido a la influencia indicada de la caliza [24]. Finalmente, los morteros de las series S y F presentaron valores ligeramente mayores de la velocidad de impulsos ultrasónicos que las probetas de la serie REF a 250 días, estando de acuerdo con sus similares resistencias a compresión a esa edad.

En base a los resultados obtenidos, entre las principales **conclusiones** de esta parte del trabajo en la cual los morteros se han expuesto a un ambiente real in situ compatible con la clase de exposición XC3 del Eurocódigo 2, destacar primero que a corto plazo, las diferencias en la porosidad total y en las distribuciones de tamaño de poro no fueron elevadas entre los morteros estudiados. Este resultado se podría relacionar con la menor humedad relativa del ambiente, que ralentizaría el desarrollo de la hidratación del clínker y la escoria, así como las reacciones puzolánicas de la ceniza volante. De todos modos, la red porosa a 28 días fue más refinada en los morteros binarios con escoria y ceniza volante (series S y F) y para los morteros ternarios que incorporaban simultáneamente ambas adiciones (serie SF), mostrando los efectos beneficiosos en la red porosa de esas adiciones activas.

Por lo que respecta al comportamiento a largo plazo, se ha observado una pérdida de refinamiento de la microestructura con el tiempo en todos los morteros analizados. Esto podría estar relacionado con el desarrollo del proceso de carbonatación, debido al CO₂ presente en el ambiente, así como por el desarrollo de retracción por secado a causa de la menor humedad relativa en el ambiente. A pesar de ello, los morteros preparados con mezclas binarias y ternarias con al menos una adición activa mostraron en general un mayor refinamiento de estructura porosa a edades elevadas en comparación con los morteros de referencia. En relación a la carbonatación, ésta alcanzó mayores profundidades en los morteros binarios y ternarios analizados que en los de referencia, lo cual se puede relacionar con su menor contenido en portlandita, especialmente en el caso de los morteros con cenizas volantes

Por último, las resistencias mecánicas de los morteros apenas variaron o incluso disminuyeron con el tiempo independientemente de su composición, lo cual estaría en consonancia con la reducción del refinamiento de la microestructura. Esta evolución de las propiedades mecánicas estaría también relacionada con los procesos de deterioro ocasionados por el ambiente, como la retracción por secado causada por la menor humedad relativa y la carbonatación. Finalmente, destacar que los morteros binarios con escoria y ceniza volante (series S y F) y el mortero ternario con ambas

adiciones (serie SF) presentaron el mejor comportamiento mecánico a los 250 días en este ambiente, similar a los morteros de referencia.

3.5. Resumen de la comparativa entre los resultados más relevantes obtenidos en los diferentes ambientes.

En este epígrafe se recoge un resumen de la comparativa entre los resultados más relevantes obtenidos en los diferentes ambientes. Esta comparativa constituye el capítulo 7 de la tesis, en la sección de trabajos no publicados.

Respecto a la **caracterización de la microestructura**, es de destacar que para la mayoría de morteros estudiados, la porosidad total a 28 días era similar en la condición óptima y en el ambiente real compatible con la clase XC4, mientras que era más elevada para el ambiente correspondiente a la clase XC3. En el caso de las distribuciones de poros por tamaños se observó algo parecido, incluso mostrando por lo general una microestructura más refinada a 28 días para el ambiente de la clase XC4 en comparación con el óptimo, mientras que la proporción de poros con menores tamaños fue inferior en el ambiente de la clase XC3 para todas las series estudiadas.

Estos buenos resultados obtenidos a corto plazo en el ambiente real compatible con la clase XC4 en comparación con los otros ambientes, especialmente con el óptimo de laboratorio, se relacionaría con condiciones registradas hasta los 28 días de edad en el punto de exposición real (temperaturas suaves, alta humedad relativa y varios días de lluvia), según se ha expuesto en el análisis de los resultados de ese ambiente. Para el ambiente real relacionado con la clase XC3, el menor desarrollo a edades iniciales de la microestructura podría deberse a su humedad relativa media más baja, lo cual afectaría al desarrollo inicial de las reacciones de hidratación y puzolánicas, de acuerdo con lo explicado en el estudio detallado de los resultados bajo esta condición.

Al cabo de 250 días de exposición a los diferentes ambientes, la porosidad total en los morteros de referencia y en los de la serie L fue mayor cuando las muestras se expusieron al ambiente de la clase XC4, mientras que fue relativamente similar para la

condición óptima y para el ambiente compatible con la clase XC3. Los morteros binarios con escoria y cenizas volantes (series S y F) mostraron valores de porosidad total escasamente superiores para las condiciones reales in situ en comparación con el ambiente óptimo de laboratorio. Por último, las diferencias en la porosidad total a largo plazo entre las condiciones de exposición estudiadas fueron más notables para los morteros con mezclas ternarias, para los cuales se observó en general una mayor porosidad total para los ambientes reales que en la condición óptima.

En lo referente a las distribuciones de poros por tamaños a 250 días, se observó un menor refinamiento de la microestructura en los ambientes reales de exposición que en el óptimo, lo cual estaría relacionado con los procesos de deterioro que se desarrollan en estos ambientes reales, tales como la carbonatación y la retracción por secado, cuyos efectos se han expuesto al tratar de forma individual los resultados de cada uno de ellos. Por lo general, en los dos ambientes reales analizados, los morteros que incorporaban al menos una adición activa presentaron un refinamiento de poros similar o incluso mayor que los morteros de referencia sin adiciones.

Los resultados de los parámetros relacionados con la **durabilidad** y las propiedades mecánicas obtenidos en los diferentes ambientes presentaron similitudes con los de la caracterización de la microestructura. En el caso del coeficiente de difusión en estado estacionario, a 28 días este parámetro mostró valores similares o incluso menores en el ambiente real correspondiente a la clase de exposición XC4 que en la condición óptima para todos los morteros estudiados. Esto sería concordante con las distribuciones de poros por tamaños obtenidas a 28 días, donde los morteros expuestos al citado ambiente real presentaron un mayor refinamiento de la microestructura. En cambio, a esa edad el coeficiente de difusión fue más elevado en el ambiente compatible con la clase XC3 para todos los morteros, lo que también sería coherente con el menor refinamiento de su red porosa. Por otra parte, a 250 días, este coeficiente fue mayor para todos los morteros en el ambiente real de la clase XC4 que en el resto de condiciones, mostrando en cambio valores relativamente similares para los otros dos ambientes.

Respecto al proceso de carbonatación, éste se detectó en los morteros expuestos a los ambientes reales. A 28 días, las profundidades del frente de carbonatación eran relativamente similares en ambos ambientes reales para cada uno de los morteros estudiados. Sin embargo, después de 250 días estas profundidades fueron mayores en el ambiente correspondiente a la clase XC3, lo que podría relacionarse con la mayor concentración de CO₂ en el interior de un garaje subterráneo con circulación moderada de vehículos.

En relación a las **propiedades mecánicas**, la resistencia a compresión a 28 días de los morteros de las series REF y L apenas se vio afectada por el ambiente de exposición. Por otro lado, para los morteros con alguna adición activa (series S, F, SL, SF y FL), este parámetro fue similar en la condición óptima y en el ambiente real de la clase XC4, aunque mostró valores inferiores en el ambiente real correspondiente a la clase XC3. Esto estaría de acuerdo con la caracterización de la microestructura a corto plazo en los diferentes ambientes. A 250 días, las resistencias mecánicas fueron en general menores en los ambientes reales para todos los morteros estudiados, en comparación con la condición óptima, lo cual sería coincidente con las distribuciones de poros por tamaño, ya que la microestructura más refinada observada en el ambiente óptimo justificaría el desarrollo de unas mejores propiedades mecánicas.

Finalmente, los resultados de la velocidad de impulsos ultrasónicos en los diferentes ambientes fueron concordantes con los obtenidos para los anteriores parámetros. A largo plazo se observaron mayores valores de este parámetro en el ambiente óptimo de laboratorio, lo que estaría de acuerdo con el mayor refinamiento de la microestructura y el mejor comportamiento mecánico observado en esta condición.

3.6. Referencias.

1. AENOR UNE-EN 197-1:2011. *Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2011.

2. AENOR UNE-EN 196-1:2005. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2005.
3. Thomas, M. D. A.; Scott, A.; Bremner, T.; Bilodeau, A.; Day, D. Performance of slag concrete in marine environment. *ACI Mater. J.* **2008**, *105*, 628–634.
4. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Cabeza, M.; Climent, M. A. Short-Term Behavior of Slag Concretes Exposed to a Real In Situ Mediterranean Climate Environment. *Materials* **2017**, *10*, 915, doi: 10.3390/ma10080915.
5. Ramezani-pour, A. A.; Malhotra, V. M. Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume. *Cem. Concr. Comp.* **1995**, *17*, 125–133, doi:10.1016/0958-9465(95)00005-W.
6. CEN EN 1992-1-1. *Eurocode 2: Design of concrete structures - Part 1-1: General rules and rules for buildings*; European Committee for Standardization: Brussels, Bélgica, 2004.
7. Diamond, S. Mercury porosimetry. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 1517–1525, doi:10.1016/S0008-8846(00)00370-7.
8. Ouellet, S.; Bussière, B.; Aubertin, M.; Benzaazoua, M. Microstructural evolution of cemented paste backfill: Mercury intrusion porosimetry test results. *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37*, 1654–1665, doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.016.
9. Horpibulsuk, S.; Rachan, R.; Chinkulkijniwat, A.; Raksachon, Y.; Suddeepong, A. Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations. *Constr. Build. Mater.* **2010**, *24*, 2011–2021, doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.03.011.
10. Pedferri, P.; Bertolini, L. *La durabilità del calcestruzzo armato*; Mc Graw-Hill Education: Milano, Italia, 2000; ISBN 9788838608452.
11. Ho, L. S.; Nakarai, K.; Duc, M.; Kouby, A. L.; Maachi, A.; Sasaki, T. Analysis of strength development in cement-treated soils under different curing conditions through microstructural and chemical investigations. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *166*, 634–646, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.01.112.

12. Polder, R.; Andrade, C.; Elsener, B.; Vennesland, Ø.; Gulikers, J.; Weidert, R.; Raupach, M. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete. *Mater. Struct.* **2000**, *33*, 603–611, doi:10.1007/BF02480599.
13. Lübeck, A.; Gastaldini, A. L. G.; Barin, D. S.; Siqueira, H. C. Compressive strength and electrical properties of concrete with white Portland cement and blast-furnace slag. *Cem. Concr. Compos.* **2012**, *34*, 392–399, doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.11.017.
14. AENOR UNE 83988-2:2014. *Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2014.
15. Andrade, C.; Climent, M.A. *Recomendaciones sobre determinación de la resistividad eléctrica del hormigón in situ mediante el método de las cuatro puntas y del disco*; ALCONPAT Internacional: Mérida, Yucatán, México, 2020.
16. ASTM C642 - 06. *Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete*; ASTM International: West Conshohocken, USA, 2006.
17. ASTM C1202 - 12. *Standard Test Method for Electrical Indication of Concretes Ability to Resist Chloride Ion Penetration*; ASTM International: West Conshohocken, USA, 2012.
18. Andrade, C.; Alonso, C.; Arteaga, A.; Tanner, P. Methodology based on the electrical resistivity for the calculation of reinforcement service life. In *Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, supplementary papers.*; Malhotra, V. M., Ed.; American Concrete Institute: Barcelona, España, 2000; pp. 899–915.
19. RILEM CPC-18. Measurement of hardened concrete carbonation depth. *Mater. Struct.* **1988**, *21*, 453–455.
20. AENOR UNE-EN 1015-11:1999. *Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11: Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 1999.

21. AENOR UNE-EN 12504-4. *Ensayos de hormigón en estructuras. Parte 4: Determinación de la velocidad de los impulsos ultrasónicos*; Asociación Española de Normalización y Certificación: Madrid, España, 2006.
22. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions in the microstructure development of OPC and slag cement mortars. *Arch. Civ. Mech. Eng.* **2015**, *15*, 569–583, doi:10.1016/j.acme.2014.06.002.
23. Bouikni, A.; Swamy, R. N.; Bali, A. Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 2836–2845, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.040.
24. Meddah, M. S.; Lmbachiya, M. C.; Dhir, R. K. Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *58*, 193–205, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012.
25. Wang, A.; Zhang, C.; Sun, W. Fly ash effects. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 2057–2060, doi:10.1016/j.cemconres.2003.03.001.
26. Dhandapani, Y.; Santhanam, M.; Kaladharan, G.; Ramanathan, S. Towards ternary binders involving limestone additions — A review. *Cem. Concr. Res.* **2021**, *143*, 106396, doi:10.1016/j.cemconres.2021.106396.
27. Duan, P.; Shui, Z.; Chen, W.; Shen, C. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *44*, 1–6, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.02.075.
28. Tsakiridis, P. E.; Agatzini-Leonardou, S.; Oustadakis, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *116*, 103–110, doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.002.
29. Çakır, Ö.; Aköz, F. Effect of curing conditions on the mortars with and without GGBFS. *Constr. Build. Mater.* **2008**, *22*, 308–314, doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.08.013.
30. Papadakis, V. G. Effect of fly ash on Portland cement systems. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1727–1736, doi:10.1016/S0008-8846(99)00153-2.

31. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions on the microstructure development of sustainable fly ash cement mortars. *Materials* **2017**, *10*, 1130, doi:10.3390/ma10101130.
32. Fernandez, A.; Alonso, M. C.; García-Calvo, J. L.; Lothenbach, B. Influence of the synergy between mineral additions and Portland cement in the physical-mechanical properties of ternary binders. *Mater. Constr.* **2016**, *66*, e097, doi:10.3989/mc.2016.10815.
33. Mounanga, P.; Khokhar, M. I. A.; El Hachem, R.; Loukili, A. Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler. *Mater. Struct. Constr.* **2011**, *44*, 437–453, doi:10.1617/s11527-010-9637-1.
34. Bijen, J. Benefits of slag and fly ash. *Constr. Build. Mater.* **1996**, *10*, 309–314, doi:10.1016/0950-0618(95)00014-3.
35. de Grazia, M.T.; Deda, H.; Sanchez, L.F.M. The influence of the binder type and aggregate nature on the electrical resistivity of conventional concrete. *J. Build. Eng.* **2021**, *43*, 102540, doi:10.1016/j.job.2021.102540.
36. Ortega, J. M.; Ferrandiz, V.; Antón, C.; Climent, M. A.; Sánchez, I. Influence of curing conditions on the mechanical properties and durability of cement mortars. In *Materials Characterisation IV: Computational Methods and Experiments*; Mammoli, A.A., Brebbia, C.A., Eds.; WIT Press: Southampton, UK, 2009; pp. 381–392.
37. Chindaprasirt, P.; Jaturapitakkul, C.; Sinsiri, T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. *Cem. Concr. Compos.* **2005**, *27*, 425–428, doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.07.003.
38. De Weerdt, K.; Haha, M. B.; Le Saout, G.; Kjellsen, K. O.; Justnes, H.; Lothenbach, B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 279–291, doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.014.
39. Hale, W. M.; Freyne, S. F.; Bush Jr., T. D.; Russell, B. W. Properties of concrete

- mixtures containing slag cement and fly ash for use in transportation structures. *Constr. Build. Mater.* **2008**, *22*, 1990–2000, doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.07.004.
40. De Weerd, K.; Kjellsen, K. O.; Sellevold, E.; Justnes, H. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cem. Concr. Compos.* **2011**, *33*, 30–38, doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006.
 41. Wedding, P.; Manmohan, D.; Mehta, P. Influence of Pozzolanic, Slag, and Chemical Admixtures on Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes. *Cem. Concr. Aggregates* **1981**, *3*, 63, doi:10.1520/CCA10203J.
 42. Detwiler, R. J.; Kjellsen, K. O.; Gjorv, O. E. Resistance to chloride intrusion of concrete cured at different temperatures. *ACI Mater. J.* **1991**, *88*, 19–24.
 43. Barnett, S. J.; Soutsos, M. N.; Millard, S. G.; Bungey, J. H. Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies. *Cem. Concr. Res.* **2006**, *36*, 434–440, doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.002.
 44. Escalante-García, J. I.; Sharp, J. H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part II, blended cements. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28*, 1259–1274, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00107-0.
 45. Ma, B.-G.; Wen, X.-D.; Wang, M.-Y.; Yan, J.-J.; Gao, X.-J. Drying shrinkage of cement-based materials under conditions of constant temperature and varying humidity. *J. China Univ. Min. Technol.* **2007**, *17*, 428–431, doi:10.1016/S1006-1266(07)60119-9.
 46. Kanna, V.; Olson, R. A.; Jennings, H. M. Effect of shrinkage and moisture content on the physical characteristics of blended cement mortars. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28*, 1467–1477, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00120-3.
 47. Anstice, D. J.; Page, C. L.; Page, M. M. The pore solution phase of carbonated cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35*, 377–383, doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.041.
 48. Ngala, V. T.; Page, C. L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **1997**, *27*, 995–1007,

- doi:10.1016/S0008-8846(97)00102-6.
49. Díaz, B.; Freire, L.; Nóvoa, X. R.; Pérez, M. C. Chloride and CO₂ transport in cement paste containing red mud. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, *62*, 178–186, doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.02.011.
 50. Geiseler, J.; Kollo, H.; Lang, E. Influence of blast furnace cements on durability of concrete structures. *ACI Mater. J.* **1995**, *92*, 252–257.
 51. Aldea, C.-M.; Young, F.; Wang, K.; Shah, S. P. Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 465–472, doi:10.1016/S0008-8846(00)00200-3.
 52. Andrade, M. C.; Bolzoni, F.; Fullea, J. Analysis of the relation between water and resistivity isotherms in concrete. *Mater. Corros.* **2011**, *62*, 130–138, doi:10.1002/maco.201005777.
 53. Martínez-Molina, W.; Torres-Acosta, A. A.; Jáuregui, J. C.; Chávez-García, H. L.; Alonso-Guzmán, E. M.; Graff, M.; Arteaga-Arcos, J. C. Predicting concrete compressive strength and modulus of rupture using different NDT techniques. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *2014*, doi:10.1155/2014/742129.
 54. Yildirim, H.; Ilica, T.; Sengul, O. Effect of cement type on the resistance of concrete against chloride penetration. *Constr. Build. Mater.* **2011**, *25*, 1282–1288, doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.09.023.
 55. Nokken, M.; Boddy, A.; Wu, X.; Hooton, R. D. Effects of temperature, chemical, and mineral admixtures on the electrical conductivity of concrete. *J. ASTM Int.* **2008**, *5*, doi:10.1520/JAI101296.
 56. Bouzoubaâ, N.; Zhang, M.-H.; Malhotra, V. M.; Golden, D. M. Blended fly ash cements - A review. *ACI Mater. J.* **1999**, *96*, 641–650.
 57. Neville, A. M. *Properties of concrete*; 4th ed.; Pearson Education Limited: Harlow (UK), 1995; ISBN 978-0273755807
 58. Ortega, J. M.; Pastor, J. L.; Albaladejo, A.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Durability and compressive strength of blast furnace slag-based cement grout for special geotechnical applications. *Mater. Constr.* **2014**, *64*, e003, doi:10.3989/mc.2014.04912.

59. Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*; 2nd ed.; Thomas Telford Publishing: London, UK, 1997; ISBN 978-0727725929.
60. Ortega, J. M.; Tremiño, R. M.; Sánchez, I.; Climent, M. Á. Effects of environment in the microstructure and properties of sustainable mortars with fly ash and slag after a 5-year exposure period. *Sustain.* **2018**, *10*, 663, doi:10.3390/su10030663.
61. Atiş, C. D. Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2003**, *17*, 147–152, doi:10.1016/S0950-0618(02)00116-2.
62. Khan, M. I.; Lynsdale, C. J. Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 123–131, doi:10.1016/S0008-8846(01)00641-X.
63. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions in the microstructure development of OPC and slag cement mortars. *Arch. Civ. Mech. Eng.* **2015**, *15*, 569–583, doi:10.1016/j.acme.2014.06.002.
64. Shafiq, N.; Cabrera, J. G. Effects of initial curing condition on the fluid transport properties in OPC and fly ash blended cement concrete. *Cem. Concr. Comp.* **2004**, *26*, 381–387, doi:10.1016/S0958-9465(03)00033-7.



Sección Segunda

Trabajos publicados



4

Artículo primero:
“Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone”

Este cuarto capítulo de la tesis doctoral incluye el primer artículo del compendio de publicaciones. Se recuerda que este artículo se corresponde con el primer objetivo específico de la tesis doctoral, y en él se incluyen los resultados relacionados con estudio de la microestructura, parámetros de durabilidad y propiedades mecánicas de los morteros preparados con mezclas binarias y ternarias expuestos a un ambiente óptimo de laboratorio.

La referencia completa de artículo es la siguiente: J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega, *Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone*, Applied Sciences 11 (2021), artículo número 6388, ISSN 2076-3417, <https://doi.org/10.3390/app11146388>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Microstructure, Durability and Mechanical Properties of Mortars Prepared Using Ternary Binders with Addition of Slag, Fly Ash and Limestone

Referencia

J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega, *Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone*, Applied Sciences 11 (2021), artículo número 6388, ISSN 2076-3417.

Abstract / Resumen:

In order to improve the contribution to sustainability of cement production, several strategies have been developed, such as the incorporation of additions as clinker replacement. Regarding the production of commercial cements with additions, those made with binary binders are mostly produced. However, the use of ternary binders for manufacturing commercial cements is still very low, at least in Spain, and they could also be an adequate solution for producing eco-friendly cements. The objective of this research is to study the effects in the long term produced by ternary binders which combine the additions of blast furnace slag, fly ash and limestone in the microstructure, durability and mechanical performance of mortars, compared to mortars without additions and mortars made with binary binders. The ternary and binary binders accomplished the prescriptions for a cement type CEM II/B. The microstructure was characterized using mercury intrusion porosimetry, electrical resistivity and differential thermal analysis. Absorption after immersion, diffusion coefficient, mechanical strengths and ultrasonic pulse velocity were studied. The best performance was noted for ternary binder with both slag and fly ash, probably

produced by the synergetic effects of slag hydration and fly ash pozzolanic reactions. These effects were more noticeable regarding the compressive strength.

DOI

<https://doi.org/10.3390/app11146388>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



5

Artículo segundo:
***“Effects of a real exposure class
XC4 Mediterranean climate
environment in the behavior of
mortars made using ternary
binders with addition of slag, fly
ash and limestone”***

Este quinto capítulo de la tesis doctoral incluye el segundo artículo del compendio de publicaciones. Se recuerda que este artículo está directamente relacionado con el segundo objetivo específico de la tesis doctoral, y en él se han publicado los resultados de la caracterización de la estructura porosa y propiedades de los morteros analizados cuando están expuestos a un ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2.

La referencia completa de artículo es la siguiente: J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega, *Effects of a real exposure class XC4 Mediterranean climate environment in the behavior of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone*, *Materials* 14 (2021), artículo número 5848, ISSN 1996-1944, <https://doi.org/10.3390/ma14195848>

Effects of a Real Exposure Class XC4 Mediterranean Climate Environment in the Behavior of Mortars Made Using Ternary Binders with Addition of Slag, Fly Ash and Limestone

Referencia

J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega, *Effects of a real exposure class XC4 Mediterranean climate environment in the behavior of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone*, Materials 14 (2021), artículo número 5848, ISSN 1996-1944.

Abstract / Resumen:

For improving the contribution of the cement industry to mitigate global warming, many strategies have been put into practice, such as the use of eco-friendly cements with the incorporation of additions substituting clinker. Nevertheless, the use of ternary binders for the production of commercial cements is still reduced, particularly in Spain. The purpose of this research is to characterize the long-term influence produced by the exposure to a real in situ inland Mediterranean climate condition in the pore network, parameters related to durability and mechanical performance of mortars made with ternary binders, which incorporated limestone, fly ash, and ground granulated blast-furnace slag, in comparison with mortars without additions and binary blended mortars. The site verified the specifications of exposure class XC4 of Eurocode 2. The ternary and binary binders accomplished the prescriptions of cement type CEM II/B. The pore network was studied with mercury intrusion porosimetry and electrical resistivity. Water absorption, diffusion coefficient, carbonation depth, ultrasonic pulse velocity, compressive and flexural strengths have been determined. The exposure to the environment produced after 250 days an increase in porosity, a

loss of pore refinement, a rise of the carbonation depths, and a reduction in the mechanical strengths, highlighting the better overall performance of ternary mortar with both fly ash and slag.

DOI

<https://doi.org/10.3390/ma14195848>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



6

Artículo tercero:
***“Performance of mortars made
using ternary binders with
addition of slag, fly ash and
limestone exposed to a real
environmental condition
compatible with exposure class
XC3”***

Este sexto capítulo de la tesis doctoral incluye el tercer artículo del compendio de publicaciones. Se recuerda que este artículo incluye los resultados obtenidos en los trabajos relacionados con el tercer objetivo específico de la tesis doctoral, que trata sobre la caracterización del comportamiento de los morteros con mezclas binarias y ternarias bajo un ambiente real in situ correspondiente a la clase de exposición XC3 definida en el Eurocódigo 2.

La referencia completa de artículo es la siguiente: J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega, *Performance of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone exposed to a real environmental condition compatible with exposure class XC3*, *Materials* 14 (2021), artículo número 5937, ISSN 1996-1944, <https://doi.org/10.3390/ma14205937>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Performance of Mortars Made Using Ternary Binders with Addition of Slag, Fly Ash and Limestone Exposed to a Real Environmental Condition Compatible with Exposure Class XC3

Referencia

J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega, *Performance of mortars made using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone exposed to a real environmental condition compatible with exposure class XC3*, Materials 14 (2021), artículo número 5937, ISSN 1996-1944.

Abstract / Resumen:

The use of eco-friendly cements prepared with ternary binders could contribute to improving the sustainability of cement production. However, their use for manufacturing commercial cements is very low, at least in Spain. The purpose of this research is to study the behavior in the long term of mortars made with ternary binders which incorporated ground granulated blast furnace slag, fly ash, and limestone, exposed to environmental conditions compatible with the specifications of exposure class XC3 of the Eurocode 2, compared to mortars without additions and mortars with binary binders. The exposure station was placed in an underground floor of a building used as a garage with circulation of vehicles and moderately high CO₂ concentration. The ternary and binary binders verified the prescriptions of cement type CEM II/B. The microstructure was characterized using mercury intrusion porosimetry and electrical resistivity. Water absorption, diffusion coefficient, carbonation depth, mechanical strengths, and ultrasonic pulse velocity were determined. A loss of microstructure refinement with time was noted for all the analyzed binders, probably related to the development of carbonation and drying

shrinkage. The binary mortars with slag and fly ash and the ternary binder which combined them showed the best mechanical performance at 250 days.

DOI

<https://doi.org/10.3390/ma14205937>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Sección Tercera

Trabajos no publicados

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



7

**Comparativa de las propiedades
de los morteros entre los
ambientes estudiados**

En este capítulo se incluye una comparativa de los resultados obtenidos en los diferentes ambientes, lo puede resultar de interés para evaluar las posibles diferencias de comportamiento de los morteros estudiados entre las diferentes condiciones de exposición.

Como en los capítulos anteriores ya se han expuesto y discutido en profundidad de forma individual para cada ambiente los resultados de todos los ensayos realizados, en este capítulo con el fin de facilitar la claridad de la exposición, únicamente se hará referencia a aquellos resultados más relevantes, en los que se pueda observar mejor las diferencias de comportamiento entre los ambientes estudiados.

Finalmente, en este capítulo el ambiente óptimo de laboratorio se ha designado como ambiente A, el ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2 se ha denominado como ambiente B, y por último el ambiente real in situ correspondiente a la clase de exposición XC3 se ha nombrado como ambiente C.

7.1 Comparativa del desarrollo de la microestructura en los diferentes ambientes estudiados.

En relación con el desarrollo de la microestructura, a continuación se van a comparar los resultados de porosidad total y distribuciones de poros por tamaño en los diferentes ambientes estudiados.

Por lo que respecta a los resultados a 28 días, los correspondientes a la porosidad total se representan en la Figura 7.1, mientras que las distribuciones de poros por tamaño a esa edad se pueden observar en la Figura 7.2. El resultado más destacable es que para la mayoría de los morteros analizados, la porosidad total a 28 días era similar en los ambientes A y B, mientras que era más elevada para el ambiente C. En particular esto se ha dado para las series REF, S, F, SL y SF. En el caso de los morteros de la serie F se ha observado además que en el ambiente B la porosidad total

era incluso más baja que en el ambiente óptimo A. Por otra parte, en los morteros de la serie L y FL el ambiente de exposición apenas influyó en la porosidad a 28 días.

Las distribuciones de poros por tamaños también mostraron por lo general un mayor refinamiento de la microestructura a 28 días para el ambiente B en los morteros de las series REF, S, F, SL y SF en comparación con el ambiente A, mientras que el porcentaje de poros con menores tamaños era menor en el ambiente C para todos los morteros estudiados.

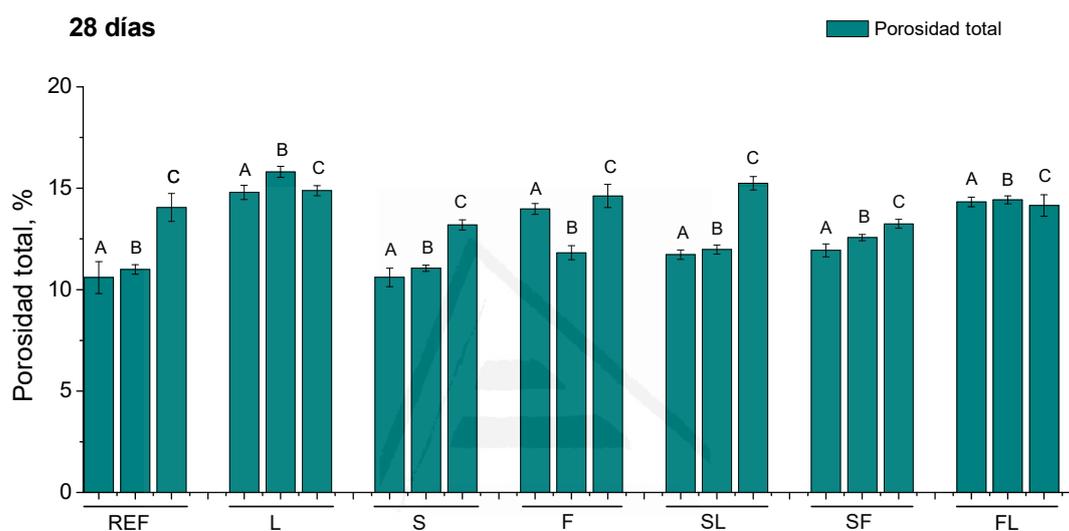


Figura 7.1. Resultados de porosidad total obtenidos a 28 días en los tres ambientes estudiados.

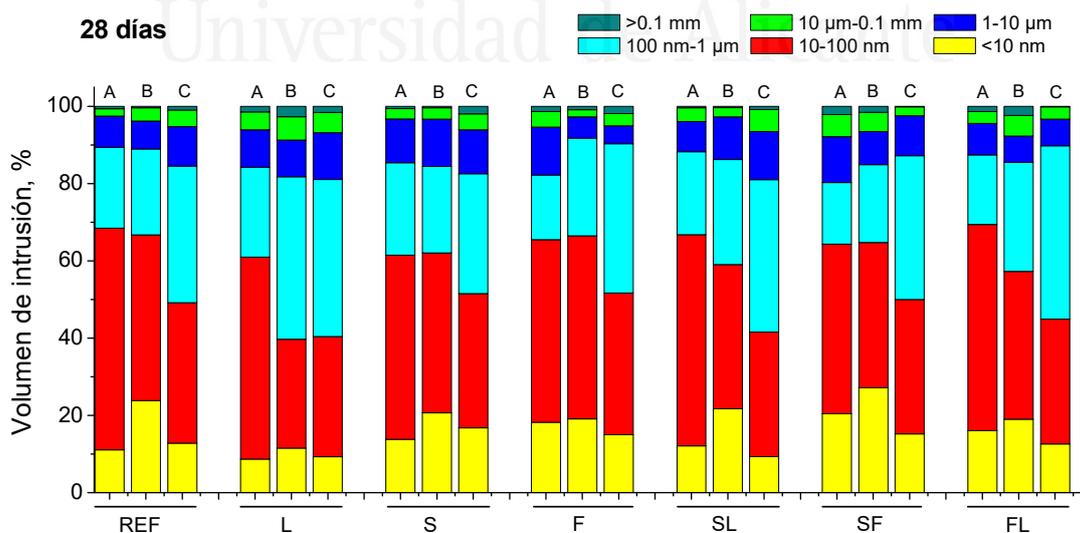


Figura 7.2. Distribuciones de poros por tamaños obtenidas a la edad de 28 días.

Los buenos resultados en relación a la microestructura a corto plazo en el ambiente real B en comparación con los otros ambientes, especialmente con el óptimo de laboratorio, se relacionarían con las condiciones registradas hasta los 28 días de edad en la estación de exposición del ambiente B (temperaturas suaves, alta humedad relativa y varios días de lluvia), que favorecerían el desarrollo a corto plazo de las reacciones de hidratación y puzolánicas [1–6], según se ha explicado en el capítulo 5. En el caso del ambiente real C, el menor desarrollo a edades tempranas de la microestructura podría relacionarse con su humedad relativa media más baja, lo cual afectaría al desarrollo inicial de las reacciones de hidratación y puzolánicas [2,4,7], de acuerdo con lo expuesto en el capítulo 6.

Los resultados de la porosidad total a 250 días en los tres ambientes analizados se muestran en la Figura 7.3. En el caso de los morteros de referencia, este parámetro era mayor cuando las muestras se expusieron al ambiente B, mientras que fue relativamente similar para las condiciones A y C. Esto también ocurrió con los morteros con caliza como única adición (serie L), aunque su porosidad fue mayor en comparación con los morteros REF para todos los ambientes analizados. Esta escasa diferencia entre las porosidades totales de los ambientes A y C en estos morteros, se podría relacionar con los efectos de la carbonatación, concretamente con la formación de CaCO_3 en el interior de la microestructura [8,9], tal como se explicó en el capítulo 6. Los morteros binarios con escoria y cenizas volantes (series S y F) se vieron ligeramente afectados por el ambiente de exposición a largo plazo, mostrando valores de porosidad total escasamente superiores para las condiciones reales in situ (ambientes B y C) en comparación con el ambiente óptimo de laboratorio. Las diferencias en la porosidad total entre las condiciones de exposición estudiadas fueron más notables para los morteros con mezclas ternarias, para los cuales se ha observado en general una mayor porosidad total para los ambientes B y C respecto a la condición A.

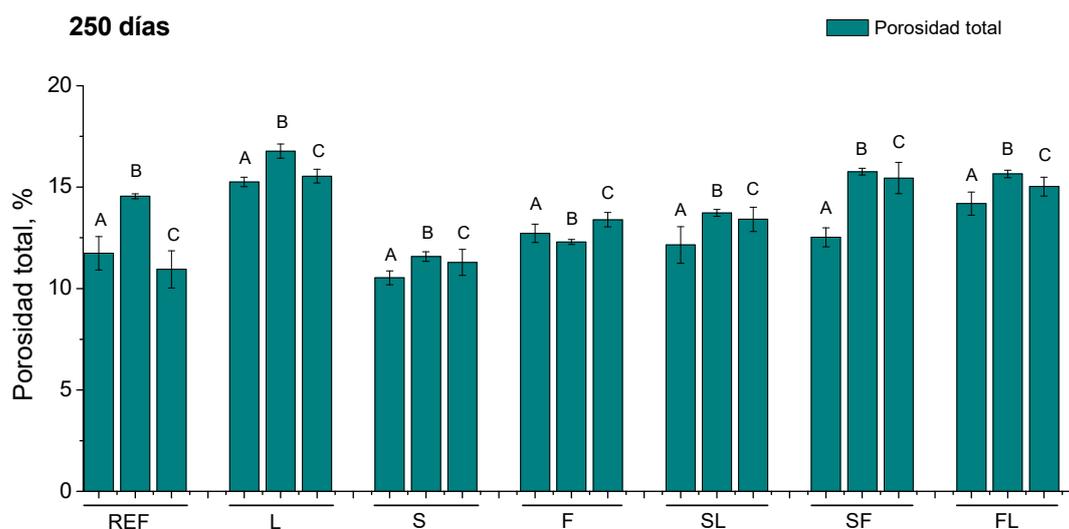


Figura 7.3. Resultados de porosidad total a 250 días.

En lo referente a las distribuciones de poros por tamaños a 250 días, éstas se representan en la Figura 7.4. Para todos los morteros estudiados, se ha observado un menor porcentaje de poros más finos (intervalos < 10 nm y 10-100 nm) en los ambientes reales B y C que en la condición de laboratorio A. La microestructura de los morteros de referencia se vio ligeramente más afectada por el ambiente real C que por el B. Para los morteros que incorporaban caliza (series L, SL y FL), el porcentaje de poros pertenecientes a los intervalos con menores tamaños fue mayor en la condición C que en la B, lo que también ocurrió para el mortero binario con escoria (serie S). Por el contrario, para el mortero elaborado con la mezcla binaria con ceniza volante (serie F) y con la mezcla ternaria con adiciones tanto de ceniza volante como de escoria (serie SF) se observó un mayor porcentaje de poros más finos cuando estaban expuestos al ambiente B, en comparación con la condición C.

La exposición al ambiente óptimo durante un periodo de tiempo relativamente largo, como son 250 días, permitiría un mayor grado de desarrollo de la hidratación del clínker y de la escoria [2,10], así como de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes [11,12], según se explicó en el capítulo 4. Esto daría como resultado el mayor volumen de poros más finos y el mayor refinamiento de la microestructura observado

para todos los morteros en este ambiente A, comparado con los otros ambientes reales analizados.

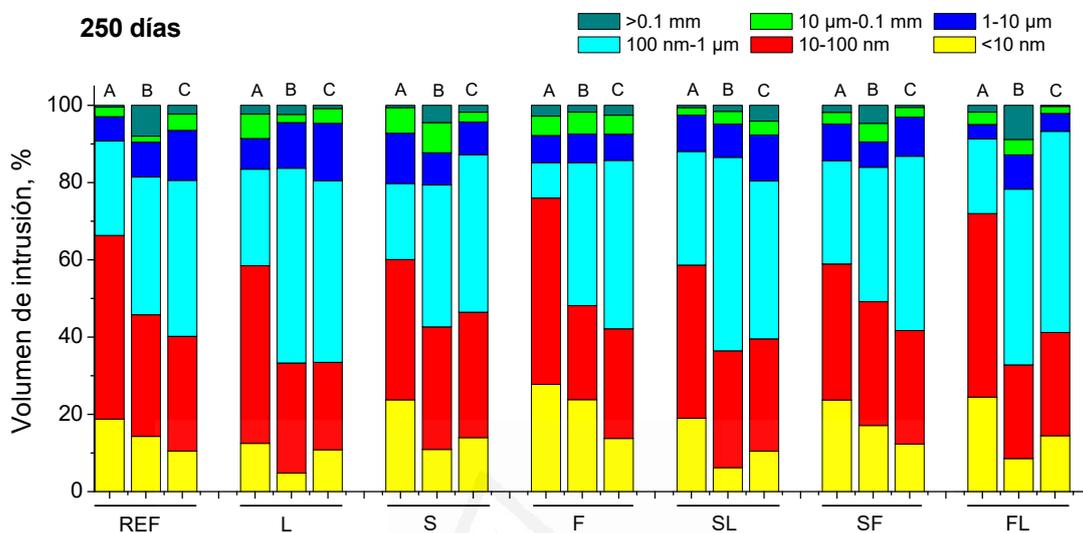


Figura 7.4. Distribuciones de poros por tamaños a 250 días de edad.

En relación con el ambiente B, se recuerda que las temperaturas registradas en el lugar de exposición hasta 250 días fueron relativamente suaves y la humedad relativa, a pesar de su variabilidad, fue en general menor que en la condición óptima A. Además, la mayor parte de este periodo correspondió a las estaciones de primavera y verano en el punto de exposición, en el que se registraron escasas lluvias y el número de horas de sol diarias fue mayor. De acuerdo con lo indicado en el capítulo 5, estos factores contribuirían a un progresivo secado del material [1,4], dificultando a edades mayores el desarrollo de la hidratación de la escoria y del clínker, así como las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes, que necesitan la presencia de suficiente agua para su desarrollo [1,4], por lo que sus efectos a largo plazo serían más limitados en la microestructura y propiedades de los morteros. Por otra parte, este secado progresivo del material podría producir la formación de microfisuras por retracción [1,13], según se expuso también en el capítulo 5, que podría afectar a la microestructura y al comportamiento de los morteros.

Por otro lado, en el ambiente C las temperaturas fueron relativamente similares al ambiente A (en torno a los 20°C), aunque la humedad relativa media fue menor (en el rango del 65% al 70%), de acuerdo con lo explicado en el capítulo 6. Por tanto, el progresivo secado del material a largo plazo, mencionado anteriormente, pudo producirse también en este ambiente, con los consiguientes efectos en el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas, ya explicados para el ambiente B, así como en la microestructura y propiedades de los morteros. Del mismo modo, se recuerda que la moderada concentración de CO₂ en este ambiente C igualmente podría conducir al desarrollo de la carbonatación en los morteros. Este proceso también podría afectar a las probetas expuestas al ambiente exterior B, pero probablemente en menor medida.

En general, estos procesos de deterioro explicarían el menor refinamiento general de la red porosa obtenido para todos los morteros expuestos a los ambientes reales B y C, si se compara con el ambiente A. Además, la menor proporción de poros más finos observada para los morteros de las series REF, F y SF expuestos al ambiente C, en comparación con la condición B, sugeriría que los efectos de un ambiente que combinara una mayor presencia de CO₂ con una humedad relativa menor, afectaría más al desarrollo de su microestructura. Se recuerda que según se expuso en los capítulos 5 y 6, varias investigaciones [9,14] han apuntado que el proceso de carbonatación produciría una estructura porosa menos refinada, a causa de la formación de sílice adicional como producto de la descomposición del gel C-S-H debido a la exposición al CO₂ del ambiente. Además, también se ha indicado que la adición de cenizas volantes produciría una mayor carbonatación [8]. En ese caso, el menor refinamiento de la red de poros observado para los morteros de las series REF, F y SF sería compatible con los efectos mencionados del proceso de carbonatación, aunque la posible formación de microfisuras de retracción también podría haber contribuido a este resultado bajo el ambiente C.

En el caso de las series S, L, SL y FL, su red de poros era menos refinada para el ambiente B que para el ambiente C. Esto indicaría que un ambiente exterior con el secado como principal proceso de deterioro, probablemente acompañado de

carbonatación, tendría más influencia en la evolución de su microestructura. En el caso de la escoria, se recuerda que varios autores [1,13] observaron una mayor tendencia a desarrollar fisuración por retracción en los materiales base cemento que incorporan esta adición, cuando son expuestos a condiciones con temperaturas relativamente elevadas y/o procesos de secado, lo cual sería compatible con los resultados obtenidos. Por otra parte, el hecho de que la incorporación de caliza en los morteros produjera también una reducción del refinamiento de la microestructura en un ambiente con predominio del proceso de secado, estaría también en consonancia con otros autores [15], que señalaron un ligero aumento de las tensiones de retracción por secado en mezclas ternarias con caliza [15].

Finalmente, es de destacar que para los dos ambientes reales estudiados, los morteros que incorporaban al menos una adición activa (escoria y/o cenizas volantes) mostraban, en general, un refinamiento de poros similar o incluso mayor que los morteros de referencia sin adiciones.

7.2. Comparativa de la evolución de los parámetros relacionados con la durabilidad y las propiedades mecánicas en los diferentes ambientes estudiados.

Con el fin de ilustrar las diferencias entre los ambientes en relación con los parámetros relacionados con la durabilidad y con las propiedades mecánicas, se van a exponer los resultados del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario, la profundidad del frente de carbonatación, las resistencias a compresión y a flexión, y la velocidad de impulsos ultrasónicos.

En primer lugar, los resultados del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario a 28 y 250 días están representados en las Figura 7.5 y Figura 7.6 respectivamente. Es de destacar que a la edad de 28 días, por lo general este parámetro muestra valores similares e incluso menores en el ambiente real B que en la condición óptima A para todos los morteros estudiados. Este resultado sería coherente con la comparativa entre las distribuciones de poros por tamaños a 28 días (ver Figura

7.2), donde se observaba un mayor refinamiento de la microestructura en el ambiente B que en el resto de condiciones para la mayoría de morteros, lo cual estaba ligado a las condiciones que se dieron en este ambiente a edades tempranas con temperaturas suaves, alta humedad relativa y varios días de lluvia. Por el contrario, el coeficiente de difusión a 28 días fue mayor en el ambiente C para todos los morteros, lo que concordaría con el menor refinamiento de su red porosa, causado por la menor humedad relativa del ambiente, según se expuso previamente.

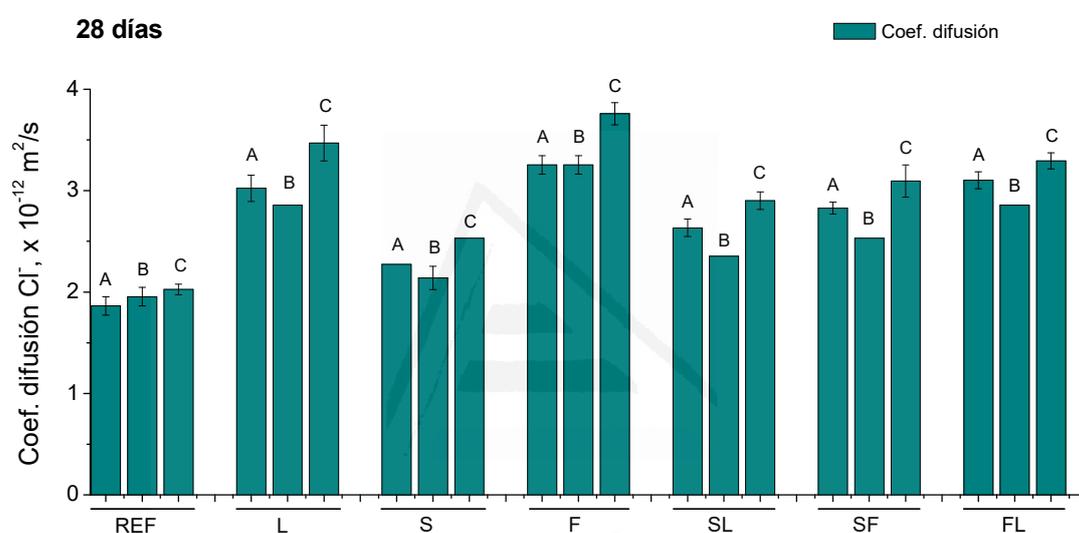


Figura 7.5. Resultados a 28 días del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario.

A 250 días, el coeficiente de difusión fue mayor para todos los morteros en el ambiente B que en el resto de condiciones, mostrando en cambio valores relativamente similares para los ambientes A y C. En estos resultados a largo plazo del coeficiente de difusión podrían influir las consideraciones que se explicaron en los capítulos 5 y 6 acerca del cálculo de este parámetro a partir de la resistividad eléctrica en probetas saturadas de agua, especialmente lo expuesto acerca del diferente desarrollo de la microestructura en las partes interna y externa de las probetas. En este caso, todo parece indicar que el proceso de secado predominante a largo plazo en el ambiente B y que se desarrollaría durante los meses más cálidos en el punto de

exposición a la intemperie, afectaría en mayor medida al coeficiente de difusión, en comparación con el ambiente C, en el cual la humedad relativa presenta menos variabilidad.

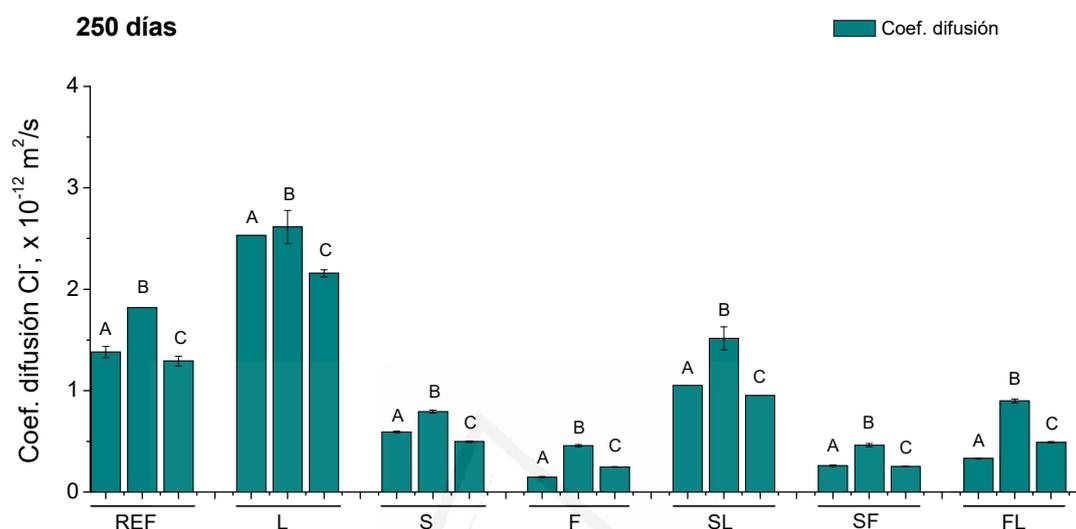


Figura 7.6. Resultados del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario a la edad de 250 días.

Los resultados de las profundidades del frente de carbonatación a las dos edades estudiadas se muestran en la Figura 7.7 y en Figura 7.8. En el ambiente A no se detectó carbonatación en ninguno de los morteros. Este resultado era esperable, ya que para este ambiente las probetas se almacenaron en contenedores herméticos con una humedad relativa del 100% a lo largo del periodo de tiempo estudiado, lo que evitaría el contacto de los materiales con posibles agentes agresivos presentes en la atmósfera exterior. Por el contrario, en las probetas expuestas a los ambientes reales B y C sí que se detectó carbonatación. A 28 días, las profundidades del frente de carbonatación eran relativamente similares en ambos ambientes para cada uno de los morteros estudiados. No obstante, al cabo de 250 días estas profundidades fueron mayores en el ambiente C, lo que podría deberse a la mayor concentración de CO_2 en el interior de un garaje subterráneo con circulación moderada de vehículos.

Por otro lado, tal como se indicó en el estudio de cada uno de los ambientes reales por separado, las profundidades de carbonatación fueron en general mayores para los morteros con adiciones, en comparación con los morteros de referencia, lo cual se recuerda que se relacionaba con su menor contenido en portlandita [8,9,14]. Además, las mayores profundidades de carbonatación a 250 días observadas en los ambientes B y C en comparación con el ambiente A para todos los morteros analizados, serían compatibles con el menor refinamiento de la microestructura observado en ambos ambientes reales, y que se relacionaba con la progresiva descomposición del gel C-S-H en contacto con el CO₂ [9,14].

Del mismo modo, es de destacar que los morteros de las series S, L, SL y FL presentaron menores profundidades de carbonatación cuando fueron expuestos al ambiente B, mientras que según los resultados de porosimetría, su red porosa era menos refinada en el ambiente B que en el C. Esto sería indicativo de la contribución de la retracción por secado producida en ambientes reales con una menor humedad relativa en la evolución de la microestructura, simultáneamente con los efectos del proceso de carbonatación.

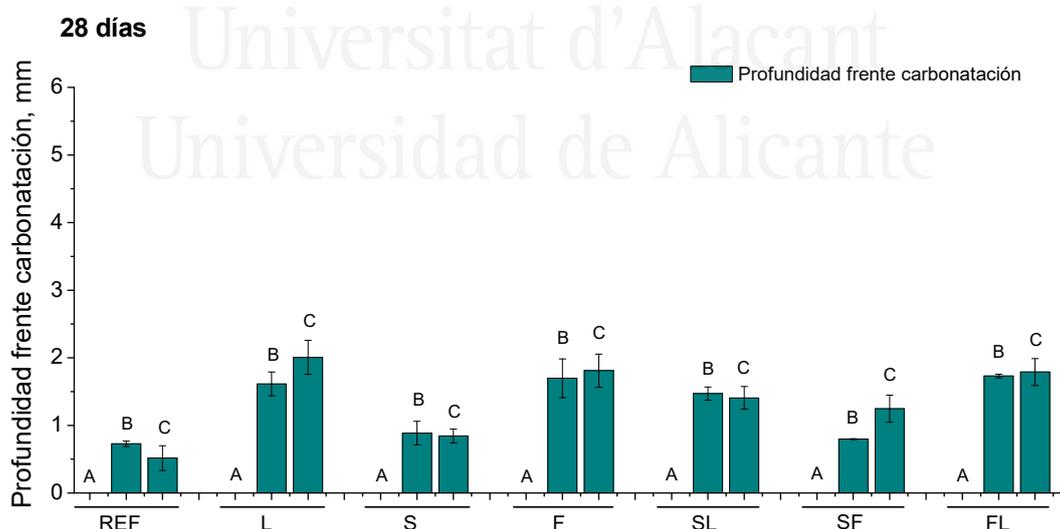


Figura 7.7. Profundidades del frente de carbonatación registradas a 28 días.

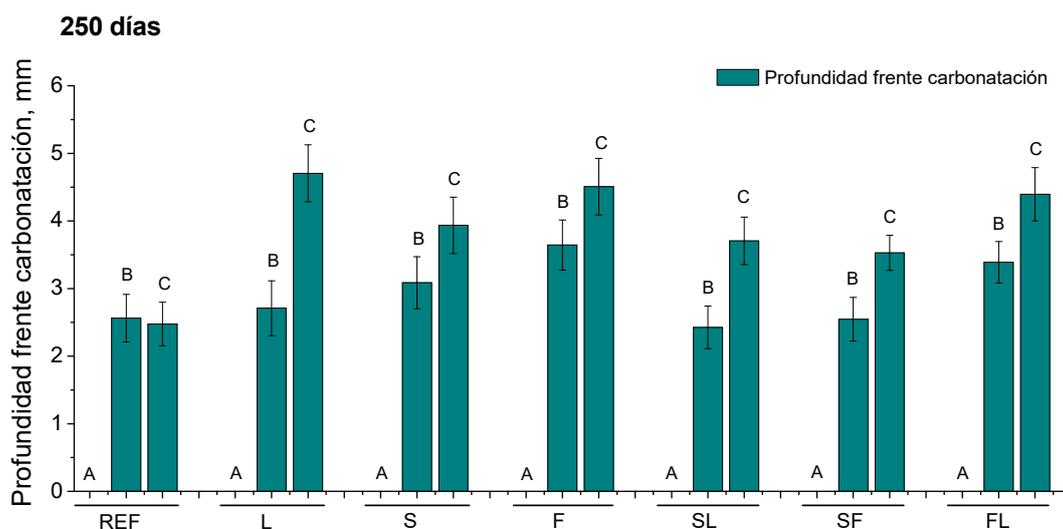


Figura 7.8. Profundidades del frente de carbonatación medidas a la edad de 250 días.

En lo referente a las propiedades mecánicas, los resultados de las resistencias a compresión y flexión a 28 días, se representan en la Figura 7.9 y en la Figura 7.10 respectivamente. La resistencia a compresión de los morteros de las series REF y L apenas se vio afectada por el ambiente de exposición. Por otra parte, para los morteros que contenían alguna adición activa (series S, F, SL, SF y FL), este parámetro era por lo general relativamente similar en los ambientes A y B, mostrando valores inferiores en el ambiente C, lo que estaría de acuerdo con lo indicado en la comparativa de los resultados de la microestructura a corto plazo en los diferentes ambientes. Esto era más notable para los morteros de las series S, F y FL. En el caso de la resistencia a flexión a 28 días, sus resultados tuvieron cierta variabilidad pero siempre dentro del intervalo comprendido aproximadamente entre 7 y 9 MPa. Para los morteros de las series REF, F y SF el ambiente apenas tuvo influencia en la resistencia a flexión, mientras que en los de las series L, SL y FL los menores valores de este parámetro se observaron en el ambiente B. Por último, en los morteros de la serie S la resistencia a flexión fue ligeramente mayor para el ambiente A, siendo similar para los dos ambientes reales.

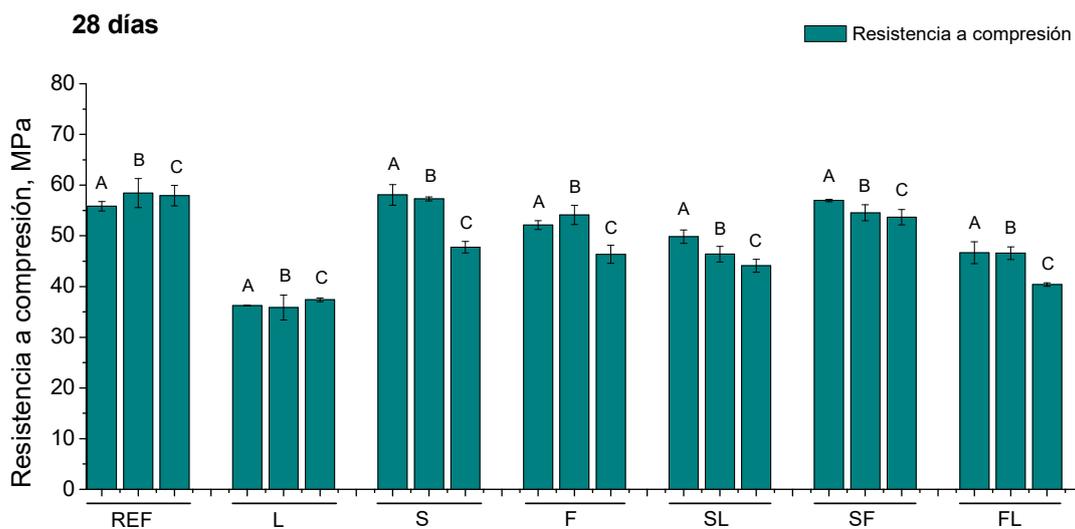


Figura 7.9. Resultados de la resistencia a compresión a 28 días.

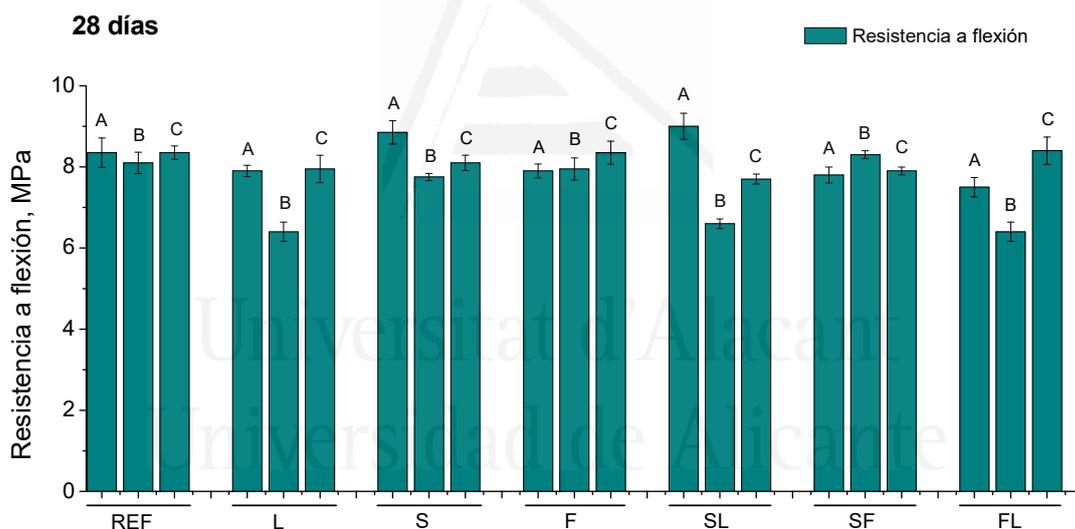


Figura 7.10. Resistencias a flexión obtenidas a 28 días de edad.

Por otra parte, las resistencias a compresión y a flexión obtenidas para los morteros analizados a 250 días se muestran en la Figura 7.11 y en la Figura 7.12, respectivamente. Ambas resistencias mecánicas fueron en general menores en los ambientes B y C para todos los morteros estudiados, en comparación con el ambiente A.

Los mayores valores de resistencia a compresión y a flexión en el ambiente A estarían de acuerdo con los resultados obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio, especialmente con las distribuciones de poros por tamaño, ya que una microestructura más refinada conllevaría mejores propiedades mecánicas, como se ha observado. Estos resultados pondrían de manifiesto nuevamente que la elevada humedad relativa disponible en este ambiente, combinada con una temperatura óptima, permitiría un adecuado desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas [2,11,12], como se ha explicado anteriormente, produciendo una progresiva formación de sólidos, lo que mejoraría las propiedades mecánicas de los morteros.

Respecto a las condiciones B y C, según se expuso con anterioridad, la menor humedad relativa del ambiente ralentizaría el desarrollo de la hidratación y las reacciones puzolánicas [1,4], por lo que sus efectos a largo plazo en el desarrollo de las propiedades mecánicas de los morteros fueron más reducidos en comparación con el ambiente óptimo [5,16]. Por otra parte, el proceso de carbonatación producido en esos ambientes reales, previamente explicado, también afectaría al comportamiento mecánico de los morteros, dando como resultado una reducción de las resistencias mecánicas [17,18]. Igualmente, el desarrollo de retracción por secado contribuiría a empeorar el comportamiento mecánico de los materiales [13,16,19]. Por lo tanto, los resultados a 250 días de las resistencias a compresión y a flexión para los ambientes reales B y C serían compatibles con los procesos de deterioro que se desarrollarían en dichos ambientes, así como con el menor refinamiento de la microestructura de los morteros observado en estas condiciones.

Por último, si se comparan los ambientes reales B y C, para la mayoría de los morteros analizados, en general la resistencia a compresión a 250 días fue ligeramente inferior en el ambiente C, mientras que la resistencia a la flexión fue inferior para el ambiente B. Estos resultados mostrarían que la resistencia a compresión estaría ligeramente más afectada por un ambiente real con predominio de la carbonatación, mientras que un ambiente con una mayor retracción por secado parece que afectaría más a la resistencia a flexión de los morteros estudiados.

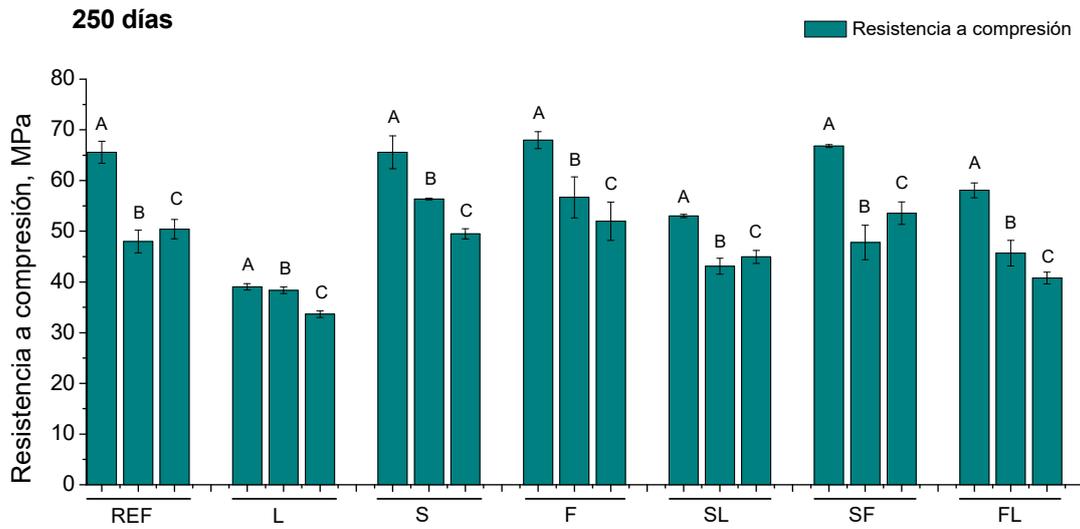


Figura 7.11. Resultados de la resistencia a compresión al cabo de 250 días.

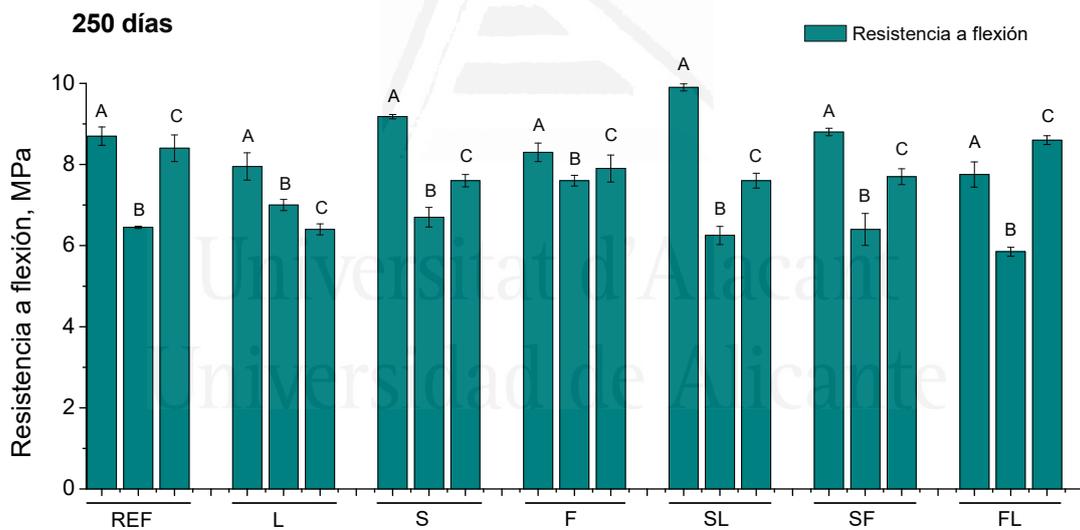


Figura 7.12. Resultados de la resistencia a flexión a la edad de 250 días.

Finalmente, los resultados de la velocidad de impulsos ultrasónicos en los diferentes ambientes fueron concordantes con los obtenidos para los anteriores parámetros. Por lo general, a largo plazo se observaron mayores valores de este parámetro en el ambiente A, lo que estaría de acuerdo con el mayor refinamiento de la microestructura y el mejor comportamiento mecánico observado en esta condición.

A modo de ejemplo, en la Figura 7.13 y en la Figura 7.14 se muestra la evolución de este parámetro para los morteros de las series REF y SL, respectivamente.

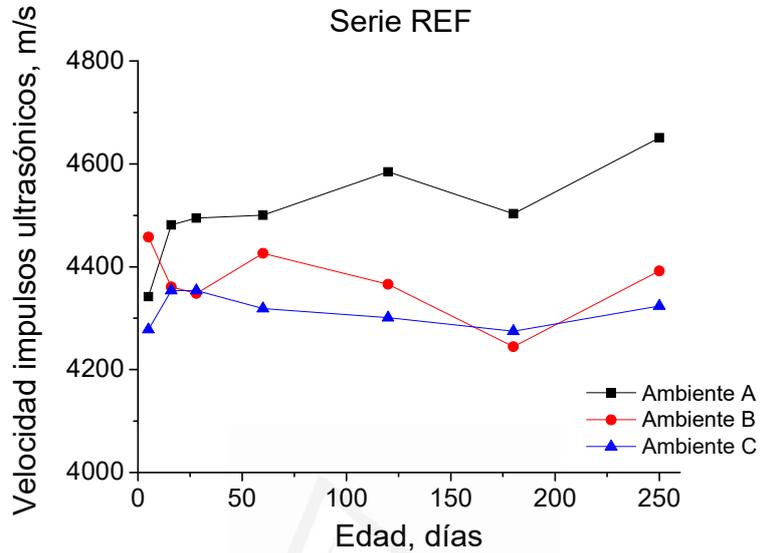


Figura 7.13. Evolución de la velocidad de impulsos ultrasónicos en los morteros de referencia.

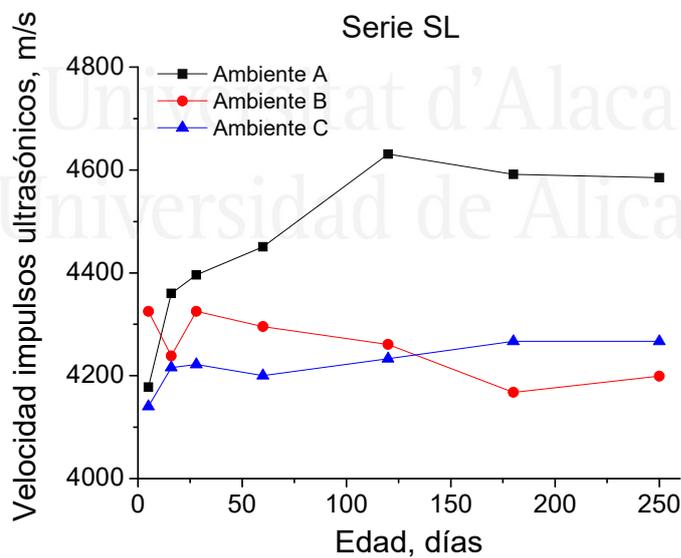


Figura 7.14. Variación con el tiempo de la velocidad de impulsos ultrasónicos en las probetas de la serie SL.

7.3. Referencias

1. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions in the microstructure development of OPC and slag cement mortars. *Arch. Civ. Mech. Eng.* **2015**, *15*, 569–583, doi:10.1016/j.acme.2014.06.002.
2. Çakır, Ö.; Aköz, F. Effect of curing conditions on the mortars with and without GGBFS. *Constr. Build. Mater.* **2008**, *22*, 308–314, doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.08.013.
3. Detwiler, R. J.; Kjellsen, K. O.; Gjorv, O. E. Resistance to chloride intrusion of concrete cured at different temperatures. *ACI Mater. J.* **1991**, *88*, 19–24.
4. Ortega, J. M.; Sánchez, I.; Climent, M. A. Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions on the microstructure development of sustainable fly ash cement mortars. *Materials* **2017**, *10*, 1130, doi:10.3390/ma10101130.
5. Barnett, S. J.; Soutsos, M. N.; Millard, S. G.; Bungey, J. H. Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies. *Cem. Concr. Res.* **2006**, *36*, 434–440, doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.002.
6. Escalante-García, J. I.; Sharp, J. H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part II, blended cements. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28*, 1259–1274, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00107-0.
7. Shafiq, N.; Cabrera, J. G. Effects of initial curing condition on the fluid transport properties in OPC and fly ash blended cement concrete. *Cem. Concr. Comp.* **2004**, *26*, 381–387, doi:10.1016/S0958-9465(03)00033-7.
8. Ngala, V. T.; Page, C. L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **1997**, *27*, 995–1007, doi:10.1016/S0008-8846(97)00102-6.
9. Díaz, B.; Freire, L.; Nóvoa, X. R.; Pérez, M. C. Chloride and CO₂ transport in cement paste containing red mud. *Cem. Concr. Compos.* **2015**, *62*, 178–186,

- doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.02.011.
10. Bouikni, A.; Swamy, R. N.; Bali, A. Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 2836–2845, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.040.
 11. Wang, A.; Zhang, C.; Sun, W. Fly ash effects. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 2057–2060, doi:10.1016/j.cemconres.2003.03.001.
 12. Papadakis, V. G. Effect of fly ash on Portland cement systems. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1727–1736, doi:10.1016/S0008-8846(99)00153-2.
 13. Kanna, V.; Olson, R. A.; Jennings, H. M. Effect of shrinkage and moisture content on the physical characteristics of blended cement mortars. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28*, 1467–1477, doi: 10.1016/S0008-8846(98)00120-3.
 14. Neville, A. M. *Properties of concrete*; 4th ed.; Pearson Education Limited: Harlow (UK), 1995; ISBN 978-0273755807
 15. Meddah, M. S.; Lmbachiya, M. C.; Dhir, R. K. Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *58*, 193–205, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012.
 16. Ramezani-pour, A. A.; Malhotra, V. M. Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume. *Cem. Concr. Comp.* **1995**, *17*, 125–133, doi:10.1016/0958-9465(95)00005-W.
 17. Atiş, C. D. Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Constr. Build. Mater.* **2003**, *17*, 147–152, doi:10.1016/S0950-0618(02)00116-2.
 18. Khan, M. I.; Lynsdale, C. J. Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 123–131, doi:10.1016/S0008-8846(01)00641-X.
 19. Ortega, J. M.; Tremiño, R. M.; Sánchez, I.; Climent, M. Á. Effects of environment in the microstructure and properties of sustainable mortars with fly ash and slag after a 5-year exposure period. *Sustain.* **2018**, *10*, 663, doi:10.3390/su10030663.



Sección Cuarta

Conclusiones

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

8

Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones que se pueden extraer a partir de todos los resultados anteriormente expuestos y discutidos, así como las futuras líneas de investigación abiertas con esta tesis doctoral. Por último, también se recopilan las publicaciones y comunicaciones a congresos derivadas de esta tesis.

8.1. Conclusiones obtenidas respecto al estudio en un ambiente óptimo de laboratorio.

- Los morteros estudiados en este ambiente mostraron un progresivo refinamiento de su microestructura con el tiempo, con un aumento con el tiempo del volumen de poros más finos, de acuerdo con los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio y con el incremento de la resistividad eléctrica con la edad. Este refinamiento de los poros se produciría como consecuencia del desarrollo de la hidratación de la escoria y el clínker y de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante.
- En lo referente a las propiedades, este refinamiento de la microestructura produjo en general una reducción del coeficiente de difusión de cloruros y la mejora de las propiedades mecánicas de los morteros.
- A edades tempranas, los morteros de referencia sin adiciones y los morteros con escoria presentaban generalmente porosidades menores, coeficientes de difusión de cloruros más bajos, mayor resistencia mecánica y mayores valores de la velocidad de impulsos ultrasónicos, en comparación con los morteros con ceniza volante.
- Por otro lado, a edades más elevadas, los morteros que incorporaban ceniza volante mostraron un elevado refinamiento de la red porosa, una notable reducción del coeficiente de difusión de cloruros y una mejora de sus propiedades mecánicas. Estos resultados estarían relacionados con el retraso en el desarrollo de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante con respecto a la hidratación de la escoria y del clínker , lo cual corroboraría

la reducción del área del pico de portlandita entre 28 y 250 días, determinada mediante análisis térmico diferencial, observada para los morteros con ceniza volante.

- En general, la incorporación de escoria y ceniza volante en los morteros elaborados con mezclas binarias y ternarias produjo un mayor desarrollo de la microestructura y una mejor durabilidad y propiedades mecánicas. Esto podría deberse a los efectos de la actividad hidráulica de la escoria y a la actividad puzolánica de la ceniza volante.
- La mayor porosidad total, el menor refinamiento de la estructura porosa, la menor resistividad eléctrica, el mayor coeficiente de difusión, la menor resistencia a la compresión y los valores más bajos de la velocidad de impulsos ultrasónicos se han observado en los morteros binarios con caliza como única adición. Esto podría deberse a la carencia de actividad hidráulica o puzolánica de esta adición, por lo que sus efectos beneficiosos en el desarrollo de la microestructura y las propiedades de los morteros son más limitados en comparación con la escoria y la ceniza volante.
- En el ambiente óptimo, la absorción de agua tras inmersión alcanzó valores similares a largo plazo para los morteros fabricados con mezclas ternarias en comparación con las probetas de referencia, por lo que el uso de estas mezclas no empeoraría en el comportamiento de los morteros respecto a este parámetro.
- En relación a los morteros preparados con mezclas ternarias, en general se ha observado un mejor comportamiento en el que incorporaba simultáneamente las adiciones de escoria y ceniza volante, en comparación con los que llevaban caliza. Esto mostraría la mejora que conllevaría la incorporación de dos adiciones activas en la misma mezcla ternaria, causada principalmente por las posibles sinergias entre la hidratación de la escoria y las reacciones puzolánicas de la ceniza volante. Estos efectos fueron más destacados respecto a la resistencia a la compresión de los morteros.

8.2. Conclusiones obtenidas respecto al estudio en un ambiente real in situ con las condiciones del clima Mediterráneo y compatible con la clase de exposición XC4 del Eurocódigo 2.

- Las condiciones ambientales con temperaturas suaves, alta humedad relativa y precipitaciones durante las primeras semanas del periodo de exposición mejoraron la microestructura y las propiedades de los morteros estudiados, facilitando el desarrollo de la hidratación del clínker y de la escoria, así como las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes a corto plazo.
- Los morteros estudiados mostraron en general un aumento de la porosidad total, una pérdida de refinamiento de la microestructura, un incremento de la profundidad del frente de carbonatación y una reducción de sus resistencias mecánicas con el tiempo. Esto podría deberse a los efectos a largo plazo de las condiciones ambientales en el lugar de exposición, que producirían un progresivo secado del material, lo cual dificultaría el desarrollo de las reacciones de hidratación y puzolánicas, pudiendo conllevar también a la posible formación de microfisuras por retracción. El desarrollo de carbonatación también contribuiría a estos resultados, aunque en menor medida.
- La resistividad eléctrica mostró un aumento progresivo con el tiempo para todos los morteros estudiados. Este resultado estaría causado principalmente por la reducción de la cantidad del electrolito que rellena la microestructura del material, producida en mayor medida por el proceso de secado como consecuencia de la exposición al medio real. Sin embargo, en este incremento de la resistividad con la edad podría influir también el posible mayor desarrollo de la microestructura en la parte interna de las probetas que en su parte externa, según sugeriría la reducción observada con la edad del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario,

determinado a partir de la resistividad eléctrica en probetas saturadas de agua de la misma geometría y dimensiones.

- Las diferencias en relación a las profundidades del frente de carbonatación entre los morteros estudiados no fueron elevadas, aunque en general fueron mayores en aquéllos con sólo ceniza volante como adición activa. Este resultado puede deberse a su menor contenido en portlandita, como consecuencia del desarrollo de las reacciones puzolánicas de la ceniza volante.
- A la edad de 250 días, en este ambiente los morteros elaborados con mezclas binarias con escoria y ceniza volante y con la mezcla ternaria que incorporaba ambas adiciones mostraron, en general, un mayor refinamiento de la estructura porosa y un comportamiento mecánico similar o incluso mejor que los morteros de referencia sin adiciones. Por el contrario, la incorporación de caliza en los morteros elaborados con mezclas ternarias produjo un menor refinamiento de la microestructura y una reducción de las resistencias mecánicas, en comparación con los otros morteros con escoria y/o ceniza volante.

8.3. Conclusiones obtenidas respecto al estudio en un ambiente real in situ correspondiente a la clase de exposición XC3 definida en el Eurocódigo 2.

- A corto plazo, las diferencias en relación a la porosidad total y a las distribuciones de poros por tamaño no fueron elevadas entre los morteros estudiados. Esto podría estar relacionado con la menor humedad relativa en este ambiente, que ralentizaría el desarrollo de la hidratación del clínker y la escoria, así como las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes. A pesar de ello, a 28 días la microestructura era más refinada el morteros que incorporaban escoria y/o ceniza volante.
- En este ambiente se ha observado una pérdida de refinamiento de la microestructura con el tiempo en todos los morteros analizados. Esto podría

estar relacionado con el desarrollo de la carbonatación, a causa del CO_2 presente en el ambiente, así como por la posible formación de microfisuras de retracción por secado a largo plazo debido a la menor humedad relativa ambiental. De todos modos, los morteros preparados con mezclas binarias y ternarias con al menos una adición activa mostraron en general a edades elevadas un mayor refinamiento de los microestructura en comparación con los morteros de referencia.

- El ambiente de exposición también influyó en la evolución de la porosidad total, aunque se ha observado que el desarrollo del proceso de carbonatación produjo una reducción de la porosidad total con el tiempo en varios de los morteros estudiados. Esta disminución fue más notable para los morteros de referencia, lo cual se ha relacionado con la mayor formación de CaCO_3 debido a la mayor presencia de portlandita en estos morteros.
- Al igual que ocurría en el ambiente de exposición compatible con la clase XC4, en este ambiente correspondiente a la clase XC3 también se observó para todos los morteros analizados un aumento con la edad de endurecimiento de la resistividad eléctrica y una reducción con el tiempo del coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario. Del mismo modo que en el ambiente anterior, por un lado estos resultados se podrían relacionar con la disminución de la cantidad del electrolito que ocupa la red porosa del material, a causa del secado producido por el ambiente, así como por el posible mayor grado de desarrollo de la microestructura en la parte interna de las probetas que en su parte externa.
- A pesar de lo anterior, los morteros binarios y ternarios que incorporaban al menos una adición activa mostraron valores más altos de resistividad eléctrica y coeficientes de difusión más bajos a largo plazo, lo cual estaría en concordancia con los resultados de porosimetría de mercurio.
- Las profundidades del frente de carbonatación fueron mayores para los morteros elaborados con mezclas binarias y ternarias en comparación con los morteros de referencia, probablemente a causa de su menor contenido

en portlandita. Esto fue particularmente notable para los morteros con cenizas volantes. En el caso de los morteros con adición de caliza, su microestructura menos refinada también contribuiría a desarrollar profundidades de carbonatación relativamente altas.

- Las resistencias mecánicas apenas variaron o incluso disminuyeron con el tiempo para la mayoría de los morteros estudiados. Este resultado estaría de acuerdo con la reducción del refinamiento de la microestructura observada mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Este empeoramiento de las propiedades mecánicas estaría también relacionada con la agresividad del ambiente y los procesos de deterioro que se producen en él (retracción por secado, carbonatación y desarrollo más limitado de las reacciones de hidratación y puzolánicas).
- Después de 250 días de exposición a este ambiente, los morteros binarios con escoria y cenizas volantes y el mortero ternario con ambas adiciones mostraron un adecuado comportamiento mecánico a los 250 días, similar a los morteros de referencia.

8.4. Conclusiones generales resultantes de la comparativa entre los resultados obtenidos en los diferentes ambientes estudiados.

- Para la mayoría de los morteros analizados, la porosidad total a 28 días era similar en el ambiente óptimo y en el ambiente compatible con la clase de exposición XC4, mientras que era más elevada para el ambiente correspondiente a la clase XC3. Del mismo modo, la microestructura a 28 días era más refinada en los ambientes óptimo y clase XC4, observándose incluso en algunos morteros un mayor refinamiento en el ambiente clase XC4. Estos resultados se podrían relacionar con condiciones registradas hasta los 28 días en la estación de exposición del ambiente clase XC4 (temperaturas suaves, alta humedad relativa y varios días de lluvia), favoreciendo el desarrollo a corto plazo de las reacciones de hidratación y

puzolánicas, en contraste con la humedad relativa media más baja del ambiente clase XC3.

- A la edad de 28 días, el coeficiente de difusión de cloruros en estado estacionario por lo general mostró valores similares e incluso menores en el ambiente clase XC4 que en el ambiente óptimo de laboratorio para todos los morteros estudiados, mientras que los mayores valores se registraron en el ambiente clase XC3. Estos resultados serían coherentes con los obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio, particularmente con las distribuciones de poros por tamaño.
- La resistencia a compresión a 28 días del mortero de referencia y el mortero binario únicamente con caliza como adición apenas se vio afectada por el ambiente de exposición. Por otra parte, para los morteros que contenían alguna adición activa, este parámetro a la edad de 28 días fue relativamente similar en los ambientes óptimo y clase XC4, mostrando valores inferiores en el ambiente clase XC3. Esto estaría de acuerdo con la caracterización de la microestructura y con los resultados del coeficiente de difusión, y se relacionaría con los efectos a corto plazo de los diferentes ambientes.
- A 28 días, las profundidades del frente de carbonatación eran relativamente similares en los ambientes clases XC3 y XC4 para cada uno de los morteros estudiados. Sin embargo, después de 250 días estas profundidades fueron mayores en el ambiente XC3, lo que podría deberse a la mayor concentración de CO₂ registrada en ese ambiente.
- Al cabo de 250 días, todos los morteros estudiados mostraron una microestructura más refinada en el ambiente óptimo. Este resultado podría explicarse en relación con la alta humedad relativa ambiental, combinada con la temperatura óptima de esta condición, lo que permitiría un desarrollo adecuado de la hidratación de la escoria y el clínker, y de las reacciones puzolánicas de las cenizas volantes. Esto también condujo a un mejor comportamiento mecánico de los morteros, en comparación con los ambientes reales.

- La menor humedad relativa presente en las ambientes reales compatibles con las clases de exposición XC3 y XC4 dificultaría el desarrollo a largo plazo de las reacciones hidratación y puzolánicas, produciendo también una progresiva retracción por secado de los morteros. Todo ello junto con el desarrollo de carbonatación en estos ambientes reales, han dado como resultado un menor refinamiento de la red porosa y un empeoramiento de las propiedades mecánicas de los morteros a 250 días en comparación con el ambiente óptimo.
- La retracción por secado fue el proceso de deterioro predominante a largo plazo en el ambiente real compatible con la clase XC4, mientras que la carbonatación fue el proceso de deterioro principal para el ambiente correspondiente a la clase XC3.
- El ambiente correspondiente a la clase XC3 afectó de forma más negativa al desarrollo de la microestructura a edades elevadas de exposición del mortero de referencia, del mortero binario con ceniza volante y del mortero ternario con escoria y ceniza volante. Por otro lado, el ambiente compatible con la clase XC4 tuvo unos efectos negativos mayores a largo plazo en la red porosa del mortero binario con escoria y de los morteros binarios y ternarios con adición de caliza.
- Los morteros que incorporaban al menos una adición activa (escoria y/o ceniza volante) mostraron en general un refinamiento de la microestructura similar o mayor a 250 días en comparación con los morteros de referencia. Esto se ha observado para todos los ambientes estudiados.
- La resistencia a compresión al cabo de 250 días fue en general ligeramente inferior en el ambiente correspondiente a la clase XC3, lo que sugiere que este parámetro se vio probablemente más afectado por un ambiente real con predominio de la carbonatación. Por el contrario, se observó una menor resistencia a flexión a largo plazo en el ambiente compatible con la clase XC4, lo que indicaría que una condición de exposición con un mayor

predominio de la retracción por secado afectaría en mayor medida a la resistencia a flexión de los morteros estudiados.

8.5. Futuras líneas de investigación.

Las futuras líneas de investigación con las que se puede dar continuidad a los trabajos realizados en la presente tesis doctoral son las siguientes:

- Estudio de la evolución de la microestructura y propiedades de los morteros que se han analizado en este trabajo en los ambientes estudiados a edades mayores de exposición (varios años).
- Estudio de otras mezclas binarias y ternarias expuestas a las condiciones analizadas en este trabajo. Estas mezclas podrían contener las mismas adiciones que aquí se han estudiado, pero con otros porcentajes de reemplazo de clínker, aunque también se podría plantear el estudio de mezclas que incorporen otras adiciones normalizadas.
- Ampliación de este trabajo a hormigones elaborados con cementos binarios y ternarios que incorporen las adiciones estudiadas en este trabajo y/o otras adiciones normalizadas, expuestos a los ambientes analizados, estudiando sus efectos en la microestructura, durabilidad y propiedades mecánicas.
- Análisis del comportamiento de los morteros estudiados sometidos a otros ambientes reales compatibles con otras clases de exposición definidas en el Eurocódigo 2 y en el Código Estructural español.
- Estudio del comportamiento de morteros y hormigones elaborados con nuevas adiciones aún no normalizadas expuestos a ambientes reales de exposición. Algunos ejemplos de estas adiciones podrían ser el polvo de vidrio, el polvo de ladrillo, el metacaolín, los lodos rojos, etc.
- Análisis de materiales base cemento elaborados con mezclas ternarias para aplicaciones específicas de edificación e ingeniería civil, como por ejemplo para cimentaciones especiales (lechadas para micropilotes, anclajes, etc.).

- Estudio de morteros y hormigones elaborados con mezclas ternarias sometidos a ambientes de laboratorio en los cuales se combinen temperaturas y humedades relativas no óptimas, o bien con determinadas condiciones de agresividad controladas, como por ejemplo por cloruros o CO₂.
- Complementar el estudio experimental realizado en esta tesis doctoral con otros ensayos específicos para evaluar la retracción o la resistencia a la corrosión. También se podría complementar con la implementación de otros ensayos no destructivos para caracterizar la microestructura y propiedades, como podría ser la espectroscopía de impedancia.

8.6. Publicaciones y comunicaciones a congresos relacionadas con este trabajo.

Además de los tres artículos que forman la tesis por compendio, ya presentados previamente, se han realizado las siguientes comunicaciones a congresos:

- Autores: J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega.
Título: Early performance of mortars prepared with binary and ternary binders exposed to a real exposure class XC4 Mediterranean climate environment.
Tipo de participación: Ponencia.
Congreso: 1st International Electronic Conference on Applied Sciences.
Lugar de celebración: Online.
Fecha: 10-30 Noviembre 2020.
- Autores: J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega.
Título: Microstructure, durability and mechanical properties of mortars prepared using ternary binders with addition of slag, fly ash and limestone.
Tipo de participación: Ponencia.

Congreso: 1st International Electronic Conference on Applied Sciences.

Lugar de celebración: Online.

Fecha: 10-30 Noviembre 2020.

- Autores: J. Ibáñez-Gosálvez, T. Real-Herraiz, J.M. Ortega.

Título: Effects of different exposure conditions on the microstructure and properties of mortars made with ternary binders.

Tipo de participación: Ponencia.

Congreso: II International Congress on Vitrification, Geopolymerization, Wastes Management, Green Cements and Circular Economy (VITROGEOWASTES 2021).

Lugar de celebración: Baeza (España).

Fecha: 24-26 Mayo 2021.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

