

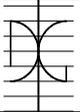
Trabajo de Investigación CST/MIH-02

EFFECTO DE LA ADICION DE PUZOLANAS ACTIVAS EN LA DURABILIDAD DEL GRC FABRICADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO E

por

Jesús Nuño Eiras Fernández

Diciembre / 2008

Autor / Author: Jesús Nuño Eiras Fernández		Fecha / Date: Diciembre/December 2008
Título / Title: EFFECTO DE LA ADICION DE PUZOLANAS ACTIVAS EN LA DURABILIDAD DEL GRC FABRICADO CON FIBRAS DE VIDRIO TIPO E EFFECT OF ACTIVE POZZOLANS IN THE DURABILITY OF E-GRC		
Directores trabajo / Supervisors: Dr. Mercedes Bonilla Salvador Dr. José María Monzó Balbuena		Código / Code No. CST/MIH-02
Departamento / Department: INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN Y PROYECTOS DE INGENIERÍA CIVIL		Nº páginas / No. pages 
Universidad / University: UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA		 UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA
Palabras clave / Keywords: GRC, cenizas volantes, fibra de vidrio AR, fibra de vidrio E, durabilidad		
Códigos UNESCO: 330506		

Resumen

En la fabricación de GRC, *Glass Fibre Reinforced Cement*, suele utilizarse fibras de vidrio AR que se comercializan como álcali resistentes. Dada su composición y preparación, el producto fabricado con este refuerzo presenta elevadas resistencias aunque también su coste es elevado. No obstante, es conocido que éstas van perdiendo su integridad con el tiempo debido al medio altamente agresivo de la matriz de cemento.

En este trabajo se pretende estudiar la influencia de la adición de ceniza volante activada mecánicamente, con una sustitución de cemento Pórtland en un 60% en peso, sobre morteros reforzados con fibras de vidrio tipos E y AR no dispersables de 12mm de longitud. Se ha analizado el comportamiento a flexotracción, así como a compresión a los 28 días de curado en cámara húmeda, con una humedad relativa del 95%, y tras someter las muestras a condiciones de envejecimiento acelerado por inmersión en agua a 55°C durante 7 días.

Se analiza igualmente la microestructura del composite y la durabilidad de las fibras E y AR en el mortero, después del proceso de curado y una vez ha sido sometido a envejecimiento acelerado, mediante el estudio y observación del material por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Dado que en este Departamento de Ingeniería de la Construcción ya se dispone de numerosos datos sobre comportamiento de las fibras AR en morteros que han pasado o no por procesos de envejecimiento, este trabajo se centra en ver el comportamiento de las fibras E. La metodología seguida en este trabajo ha sido la misma utilizada para el estudio de las fibras AR fruto de la experiencia de algunos de los miembros del grupo de investigación GIQUIMA y con el fin de poder comparar el comportamiento de estos dos tipos de fibras.

Índice	
1. Introducción	5
1.1. Objetivos	6
1.2. Metodología	6
2. Marco teórico	10
2.1. Cenizas volantes	
2.1.1. Clasificación de las cenizas volantes	
2.1.2. Composición química y mineralógica	
2.1.3. Morfología	
2.1.4. Actividad puzolánica	
2.1.5. Efectos sobre morteros y hormigones	
2.2. Fibras de vidrio	11
2.2.1. Fabricación	
2.3. Materiales compuestos de cemento reforzados con fibra de vidrio	13
2.3.1. Fabricación	
2.3.1.1. Procesos de proyección simultánea	
2.3.1.2. Premezcla	
2.3.2. Aspectos mecánicos del GRC	
2.4. Antecedentes sobre morteros de GRC y adiciones activas	14
2.4.1. Mejora de la durabilidad del GRC	
2.4.2. Efectos y propiedades del GRC	
2.5. Antecedentes sobre envejecimiento acelerado	20
2.5.1. Deemed to satisfy (DS)	
2.5.2. Envejecimiento acelerado predictivo	
3. Experimental	23
3.1. Materiales empleados	23
3.1.1. Cemento	
3.1.2. Filler calizo	
3.1.3. Fibra de vidrio	
3.1.4. Ceniza volante	
3.1.5. Árido	
3.1.6. Agua	
3.1.7. Aditivos	
3.2. Dosificación	24
3.3. Equipos y procedimientos	25
3.3.1. Activación mecánica y caracterización de cenizas volantes	
3.3.2. Amasado de morteros GRC	
3.3.2.1. Equipos de proceso de amasado	
3.3.2.2. Procedimiento de amasado	
3.3.2.3. Curado	
3.3.2.4. Envejecimiento acelerado	
3.3.2.5. Caracterización mecánica	
3.3.2.6. Caracterización óptica	
3.3.2.7. Caracterización SEM y EDX	
4. Resultados y discusión	33
4.1. Caracterización mecánica y óptica	34
4.2. Caracterización SEM y EDX	41
4.2.1. SEM de muestras atacadas con HCl	
4.2.2. SEM de morteros	
5. Conclusiones	49
6. Propuestas investigadoras	50
7. Bibliografía	51

1. Introducción

Los conglomerantes hidráulicos son materiales profusamente utilizados en el ámbito de la construcción. Sin embargo presentan escasa resistencia a la tracción y baja ductilidad. Es por ello que se pensó en la utilización de fibras para mejorar su comportamiento a tracción; así nacieron los fibrocementos usando fibras de amianto. Actualmente, éstas han sido prohibidas por problemas de salud por lo que como alternativa a las fibras de amianto, se han planteado fibras de muchos materiales como de acero, nylon, polipropileno, sisal, carbono, fique, aramida, vidrio, etc. Entre todas, las fibras de vidrio presentan una serie de ventajas sobre el resto de competidoras como ligereza y resistencia a la corrosión; dan lugar al denominado GRC, *Glass Reinforced Cement*, cuando son utilizadas como refuerzo de morteros de cemento.

Las primeras realizaciones incorporaron fibras de vidrio tipo E, ampliamente utilizadas en composites de matriz polimérica. Sin embargo, estas realizaciones basadas en cemento Pórtland ordinario no fueron posibles debido al rápido ataque químico que sufren éstas en ambientes fuertemente alcalinos — para el hormigón $\text{pH} > 13$ —. Es por ello que investigadores rusos [1], al principio de los años 60, desarrollaron aplicaciones de GRC con cementos de baja alcalinidad (cementos de alúmina), los cuales mostraron un grado menor de ataque sobre las fibras de vidrio tipo E. El buen comportamiento de estos composites en tenacidad, resistencia a flexión y alto módulo elástico, llevó a investigaciones para desarrollar fibras álcali resistentes que puedan utilizarse con cemento Pórtland convencional ya que éste supone el 95% de la producción mundial de cemento.

Fue en 1967 cuando el Dr. A.J. Majumdar demostró que ciertas composiciones de vidrio que contenían óxido de circonio le conferían álcali resistencia, lo que permitía en forma de fibra, el refuerzo de cementos Pórtland. El descubrimiento se hizo objeto de una serie de patentes, que fueron tramitadas por el *National Research Development Corporation* (NRDC), con el fin de favorecer su explotación comercial. La explotación y el desarrollo de la invención básica fue garantizada por la concesión de una licencia exclusiva desde la NRDC a *Pilkington Brothers Ltd*, la cual entró inmediatamente en una fase a amplia escala de ensayos y pruebas técnicas en estrecha colaboración con el *Building Research Stablishment* (BRE) y el NRDC, con el objetivo principal de desarrollar la explotación industrial y comercial de fibras álcali resistentes (AR) que llamaron Cem-FIL [2].

A pesar de la mayor resistencia de las fibras AR en matrices de cemento Pórtland comparadas con las fibras tipo E, el problema de degradación con el tiempo y especialmente en ambientes húmedos, se seguía mostrando reduciéndose su tenacidad y su resistencia al impacto. Aunque el mecanismo de degradación no está ampliamente consensuado, generalmente se acepta la coexistencia de dos mecanismos de ataque cuya importancia depende en esencia de la fibra utilizada como refuerzo del composite:

- Ataque químico de las fibras de vidrio, por la alta alcalinidad de la matriz de cemento ($\text{pH} > 13$) y por hidroxilación de las cadenas de sílice.
- Ataque por el crecimiento de densos productos de hidratación entre los hilos de las fibras, principalmente portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

El primer mecanismo de degradación es dominante cuando las fibras de refuerzo son tipo E, mientras que el segundo mecanismo es dominante cuando éstas son de tipo AR [3]. Por otro lado, la degradación parece además estar asociada a un mecanismo

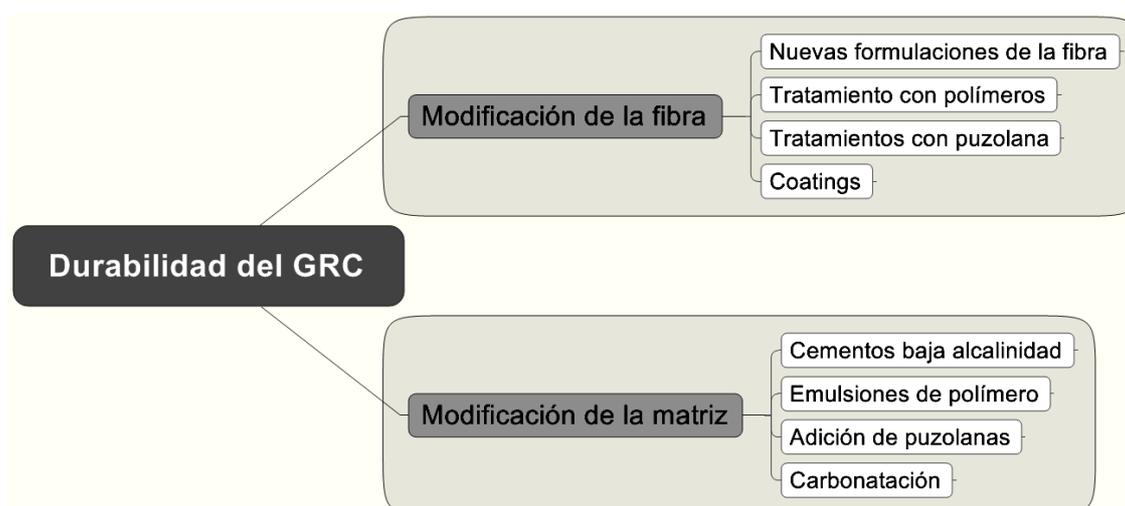
de corrosión bajo tensión, provocando el crecimiento de pequeños defectos preexistentes sobre la superficie de las fibras agravado por la nucleación de portlandita alrededor de estos [4]

En consecuencia, se han desarrollado diferentes vías de actuación para soslayar los efectos perniciosos de la matriz sobre las fibras que ya en [5] se clasificaban según se interviniera sobre la matriz o sobre la fibra.

- Actuaciones sobre la fibra mediante:
 - Nuevas formulaciones de las fibras. Se desarrollan nuevas generaciones de fibra AR, Cem-Fil 2 [6]. En este caso las fibras se tratan con un inhibidor que se libera gradualmente con el tiempo y reduce la velocidad de la reacción álcali-vidrio.
 - Tratamientos con aditivos poliméricos [7,8]
 - Impregnaciones con lechadas de puzolana: Humo de sílice[8,9,10], catalizador de craqueo catalítico, [11], etc.,
 - Recubrimientos o *coatings* mediante técnica sol-gel [12,13,14].

- Actuaciones sobre la matriz mediante:
 - Emulsiones poliméricas [8,15]
 - Adiciones puzolánicas. Cenizas volantes [16, 17, 18], humo de sílice [8,9], escorias de alto horno [15], residuo de catalizador de craqueo catalítico [17, 18, 19], etc.
 - Uso de cementos de baja alcalinidad. Cementos de alúmina[1], siderúrgicos, de sulfoaluminato [20], IPC — *Inorganic phosphate cement* — [21], etc.
 - Carbonatación de la matriz de cemento Pórtland. [22]

Figura 1.1
Procedimientos para mejorar la durabilidad del GRC



Las actuaciones sobre la matriz y la fibra conjuntamente o por separado están dirigidas a reducir el pH de la matriz, y evitar la penetración de cristales de portlandita entre las fibras y por tanto la degradación de éstas con el fin de garantizar las propiedades de los GRC a largo plazo, evitando la merma de resistencias con el envejecimiento.

1.1 Objetivos

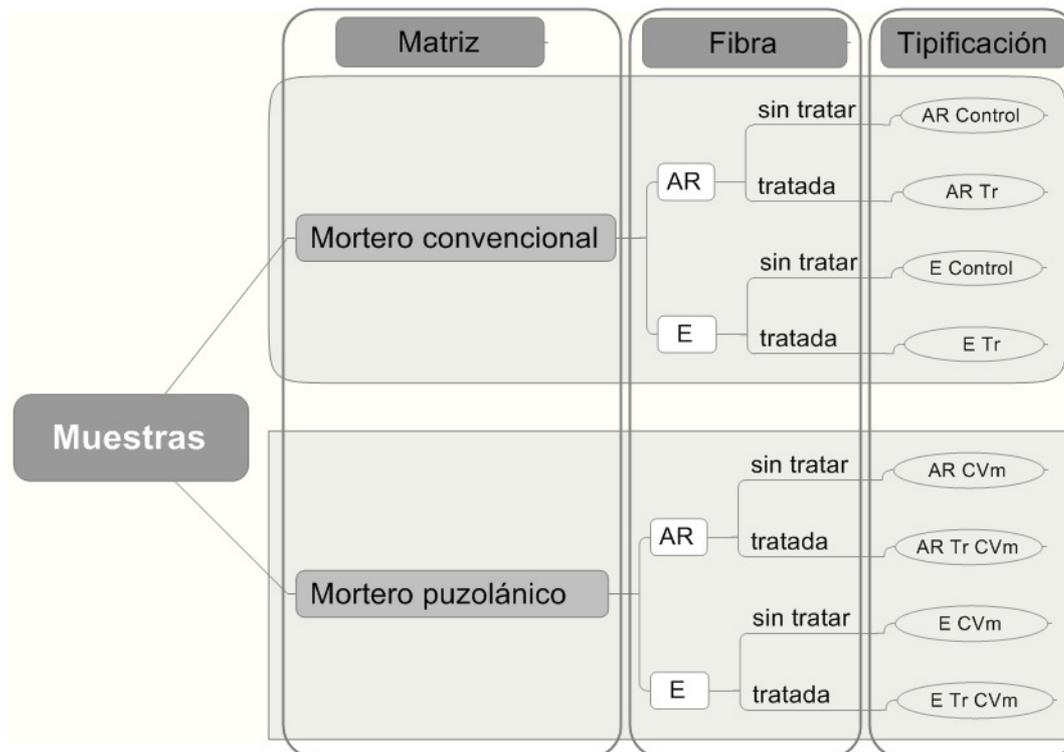
En composición, las fibras de vidrio álcali resistentes (AR), difieren del resto de tipos de fibras de vidrio por la inclusión de óxido de circonio ZrO_2 , el cual es el principal responsable de la resistencia en ambientes alcalinos de estas fibras. Sin embargo la incorporación del óxido de circonio en la composición del vidrio hace que éste sea más difícil de fibrar, lo que implica tecnología más exigente, y por lo tanto más cara, para asegurar la producción de fibras con las propiedades mecánicas y químicas deseadas.

El objetivo general de este estudio es comprobar el comportamiento mecánico y químico de las fibras de vidrio tipo E cuando son utilizadas en materiales compuestos de GRC convencionales, es decir, con solo cemento como material cementante, comparándolo con el comportamiento de morteros con ceniza volante, y considerar la posibilidad o no de sustituir las usadas fibras AR por las fibras E en compuestos de GRC, y por tanto abaratar el producto comercial.

1.2 Metodología

Para alcanzar el objetivo de este estudio se va a analizar de forma comparativa el comportamiento mecánico y químico de morteros de GRC fabricados con fibras E y AR. Teniendo en cuenta los antecedentes en la mejora de la durabilidad de los GRC se actúa modificando la matriz mediante la sustitución de parte de cemento por ceniza volante, y modificando la fibra mediante amasado previo de ésta en una lechada de ceniza volante. La eficacia de ambas medidas se evalúa conjuntamente y por separado para cada tipo de fibra de vidrio, de manera que obtenemos la siguiente variedad de muestras:

Figura 1.2
Tipificación de muestras empleadas



Se fija un porcentaje de sustitución del 60% para las muestras con matriz de mortero puzolánico. Se pretende la fijación de portlandita (CH) lo más rápido posible para evitar la deposición de ésta en la interfase fibra-matriz. Para sustituciones de cemento por ceniza volante altas (60%) y sin moler se observan valores positivos de CH fijada a partir de los 14 días de curado a 20°C. A tiempos largos (28, 90 y 180 días), a mayor porcentaje de sustitución, mayor es el porcentaje de CH fijada llegando a valores del 60% de CH fijada para porcentajes de sustitución del 60% a 180 días de curado [23]. Por otra parte, la molienda de la ceniza volante provoca un aumento de la actividad puzolánica y por tanto de la fijación de CH, por ello toda la ceniza volante empleada en este estudio es tratada mecánicamente mediante un molino de bolas planetario durante un tiempo de 35 minutos.

En cuanto a la modificación de la fibra, se proponen muestras en las que las fibras se someten a un tratamiento previo consistente en un amasado durante 10 minutos en una lechada 1:1 de ceniza volante molida (CVM). A continuación, las fibras se dejan secar a temperatura ambiente durante 24 h. La cantidad de fibras amasada en una sola vez es la misma cantidad en masa que la lechada, por tanto la relación en masa fibra-lechada es de 1:1.

Figura 1.3
Tratamiento de las fibras de vidrio



Se elaboran probetas de 40x40x160 mm por el proceso de premezcla; dos amasadas por serie. Se fijan para todas las muestras las relaciones agua/cemento 0,35, árido/material cementante 0,67, el contenido de fibra de 3% y la cantidad de aditivo superplastificante necesaria para conseguir una trabajabilidad similar de todas las series. Una vez elaboradas las amasadas se conservan las probetas en cámara húmeda con una temperatura de 20°C al 95% de humedad relativa durante 24h seguidamente se desmoldan y se curan sumergidas en agua durante 28 días en la cámara húmeda. Seguidamente una amasada de cada serie se somete a envejecimiento acelerado en un baño termostático a una temperatura de 55°C durante 7 días. Se obtienen las resistencias mecánicas de las series a 28 días de curado y a los 28+7días de envejecimiento acelerado.

El tiempo de curado previo al envejecimiento debe ser tal, que permita reflejar el comportamiento real del material cuando se encuentra en condiciones normales de servicio. Si se someten a condiciones de envejecimiento acelerado, morteros GRC con adición de CV que han sido previamente curados durante tiempos cortos (3 a 7 días) a 20°C, la ceniza volante no muestra actividad puzolánica y los procesos químicos de degradación de la fibra y reacción puzolánica se superponen de forma que no se refleja un comportamiento real. Para tiempos mayores de curado (28 días) a 20°C, la CV muestra ya actividad puzolánica suficiente, de forma que las muestras pueden ser sometidas a condiciones de envejecimiento acelerado [16].

Seguidamente a los ensayos mecánicos, se conservan las probetas ensayadas para caracterizar mediante fractografías las superficies de rotura. Además las muestras se caracterizan por microscopía electrónica de barrido (SEM) y energía dispersiva de rayos X (EDX). Las muestras se machacan en un mortero, y pedazos de cada espécimen, se destinan a cada tipo de caracterización. Para caracterizar el ataque químico sufrido por las fibras a 28 días y a 28+7días de envejecimiento mediante microscopía electrónica, se conservan fracciones de las muestras, sumergidas en acetona para detener el proceso de hidratación, de forma que se identifican los productos fijados y el nivel de degradación. Para observar el estado superficial integro de la fibra en el interior de la matriz se conservan fracciones de muestra en ácido clorhídrico (HCl), con una concentración 1 Molar, para eliminar los productos de hidratación del mortero adheridos a la fibra.

2. Marco teórico

2.1 Cenizas volantes

La ceniza volante es un material sólido inorgánico que proviene de la combustión del carbón en las centrales termoeléctricas de carbón, proceso durante el cual las partículas inorgánicas no sufren una combustión completa generando así las cenizas. Las propiedades químicas, mineralógicas y físicas dependen de:

- El origen del carbón quemado en las plantas. Influyen principalmente en el contenido final de carbono.
- Las instalaciones productoras. Influyen en el grado de pulverización del carbón.
- La temperatura y el tiempo de permanencia del carbón en el proceso de combustión. Influye en la cristalinidad.

2.1.1 Clasificación de las cenizas volantes

Según la norma UNE-EN 197-1:2000 [24], las cenizas volantes pueden ser de naturaleza silíceas (V) o calcáreas (W):

- **Ceniza volante silícea (V).** Es un polvo fino de partículas esféricas que tiene propiedades puzolánicas. Consta esencialmente de dióxido de silicio reactivo (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3). El resto contiene óxido de hierro (Fe_2O_3) y otros compuestos.
- **Ceniza volante calcárea (W).** Es un polvo fino que tiene propiedades hidráulicas y/o puzolánicas. Consta esencialmente de óxido de calcio reactivo (CaO), dióxido de silice reactivo (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3). El resto contiene óxido de hierro (Fe_2O_3) y otros compuestos.

Por otra parte, la norma americana ASTM C 618 [25] clasifica las cenizas volantes en:

- **Clase F.** Incluye las cenizas volantes que provienen de la combustión de antracitas. Se caracterizan por un porcentaje superior al 70% de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , un bajo contenido en CaO , y presentan propiedades puzolánicas.
- **Clase C.** Incluye las cenizas volantes que provienen de la combustión de lignitos. Se caracterizan por un contenido en SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 superior al 50%, y un alto contenido en CaO , presentando características hidráulicas.

Las cenizas de clase F son aptas a ser adicionadas a morteros y hormigones o en la propia fabricación del cemento Pórtland, debido a sus propiedades puzolánicas.

2.1.2 Composición química y mineralógica

La composición química de las cenizas volantes muestra mayoritariamente: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CaO , mientras que los constituyentes secundarios suelen ser: MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , MnO , TiO_2 y C. Un parámetro importante es la pérdida al fuego,

donde el carbón es el componente más decisivo a la hora de determinar la demanda de agua de morteros y hormigones que incorporan esta puzolana.

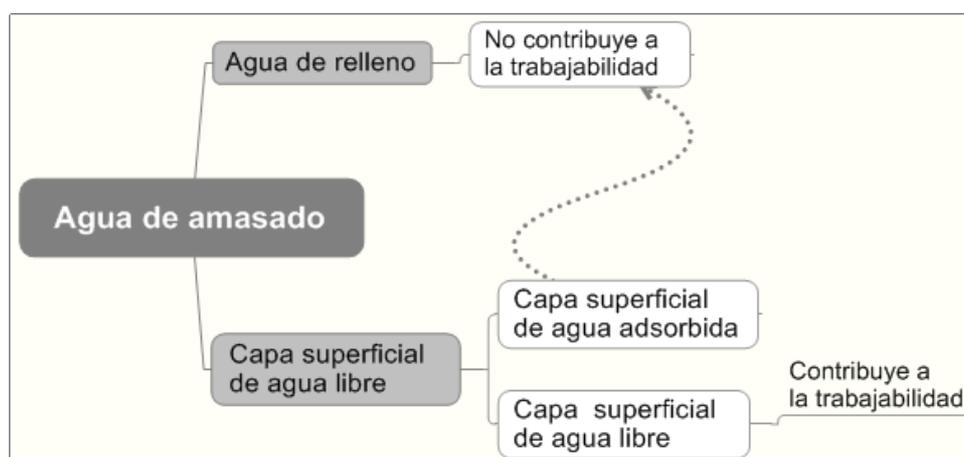
Las cenizas volantes muestran un carácter vítreo bastante elevado. Este hecho se atribuye al proceso de fabricación de dichas cenizas que se produce por un calentamiento rápido del carbón, acompañado de diversas reacciones químicas, fusión parcial o total del material y enfriamiento brusco. Por otra parte presentan fases cristalinas compuestas de los siguientes minerales: Cuarzo, mullita, hematites, magnetita (Clase F), y cuarzo, aluminato tricálcico, aluminato sulfocálcico, anhidrita, cal libre, periclasa y sulfatos alcalinos (Clase C).

2.1.3 Morfología

Las cenizas volantes presentan mayoritariamente partículas esféricas de 1 a 100 μm , con un tamaño medio de partícula de 20 μm , aunque variable según su origen. Estas partículas presentan superficie lisa en el caso de cenizas volantes de la clase F y rugosa para las de la clase C.

La morfología juega un papel muy importante sobre las propiedades del hormigón fresco reduciendo la demanda de agua y para los casos de alta esfericidad y lisura de superficie, aumentando la trabajabilidad. La siguiente figura representa la acción del agua y su contribución a la trabajabilidad.

Figura 2.1
Acción del agua y su contribución a la trabajabilidad [26]



2.1.4 Actividad puzolánica

La actividad puzolánica es una reacción ácido-base. Se debe a que la cal liberada por el cemento Pórtland es consumida por dicha ceniza, generando más productos de hidratación. Los óxidos de sílice y de aluminio reaccionan con la cal para formar silicatos y aluminatos cálcicos hidratados.

2.1.5 Efectos de las cenizas en morteros y hormigones

Los principales efectos que se pueden encontrar al adicionar cenizas volantes al mortero de cemento son:

- Reducción de la demanda de agua necesaria para obtener una trabajabilidad similar a la de un mortero sin ceniza volante. Se produce un aumento de la plasticidad y mayor cohesión.
- Permite una reducción en la cantidad de cemento.
- Genera un aumento de los tiempos iniciales y finales de fraguado.
- Disminución del calor de hidratación del cemento, por lo tanto menor fisuración por retracción.
- Disminución de las resistencias iniciales y aumento de las resistencias finales.
- Disminución de la porosidad y por tanto, menos vulnerabilidad al ataque de agentes exteriores.

2.2 Fibras de vidrio

Los principales tipos de fibras de vidrio que podemos encontrar son los siguientes:

- **Vidrio E:** Eléctrico. Se caracteriza por sus cualidades dieléctricas, el aislamiento de conductores eléctricos sometidos a temperaturas altas era ofrecido por filamento de vidrio E, usado solo o en asociación con barniz o resinas sintéticas, con su primera aplicación industrial en larga escala. La fibra de vidrio E es el tipo más comúnmente usado, tanto en la industria textil como en compuestos donde representa el 90% de los refuerzos usados.
- **Vidrio A:** Alto contenido en álcali. Está formado por el sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO}$. Es menos resistente y tiene un módulo más bajo que el vidrio E. Presenta gran resistencia química
- **Vidrio R ó S:** Fibras de alto desempeño mecánico. Este tipo de filamento fue creado a pedido de los sectores *leading-edge*: aviación, espacio y armamento. Satisface las exigencias de estos sectores en términos de comportamiento de materiales con relación a fatiga, temperatura y humedad. Desarrollado principalmente para estas aplicaciones, también encontró otras salidas, por ejemplo en la industria de deportes y recreación, transporte y blindaje balístico.
- **Vidrio D:** Dieléctrico. Los compuestos a partir de fibras de vidrio D tienen muy bajas pérdidas eléctricas, y son usados entonces como un material que es permeable a ondas electromagnéticas con beneficios muy importantes en términos de características eléctricas. La fibra de vidrio D es usada en la fabricación de radomes, ventanas electromagnéticas, y superficie de circuito impreso de alto desempeño.

- **Vidrio AR:** fue desarrollado especialmente para reforzar cemento. Su alto contenido de óxido de zirconio ofrece resistencia excelente para los compuestos alcalinos liberados en la hidratación del cemento.
- **Vidrio C:** Químico. Es usado para la producción de *mats* de vidrio para las cuales son requeridas propiedades de resistencia a la corrosión en capas superficiales, debido a su alta resistencia química.
- **Vidrio B:** Boro. Excelentes propiedades eléctricas y gran durabilidad. Se trata de borosilicato de calcio de bajo contenido en álcali.
- **Vidrio ERC:** Propiedades eléctricas combinadas con y resistencia química.
- **Vidrio X:** Con base de Li_2O por su transparencia a los rayos X.

2.2.1 Fabricación

Son varios los procedimientos que conducen a la producción de fibras de vidrio, pero en general, el principio sobre el cual se basan es siempre el mismo: Estiramiento a muy alta temperatura, por tracción mecánica o por acción de fluidos en movimiento, de una veta o vena de vidrio fundido y su inmediata solidificación [27]

Tabla 2.1
Propiedades de fibras de vidrio E y AR

Tipo	E	AR
Densidad (kg/m^3)	2580	2680
Módulo de elasticidad (GPa)	72,5	72
Resistencia a tracción (GPa)	3,4	3
Alargamiento a rotura (%)	4,8	3,6

En todo proceso de fabricación se distinguen las siguientes fases:

- Composición-fusión.** Las materias primas finamente molida, se dosifican con precisión y se mezclan de forma homogénea. La mezcla es introducida en un horno de fusión y calentada a una temperatura determinada dependiente del tipo de fibra a fabricar.
- Fibrado.** El vidrio fundido del horno es conducido por canales y alimenta a las hileras, que son baños de platino/rodio en forma prismática y agujereados en su base. El vidrio fundido se mantiene en la hilera a una temperatura de 1250°C , temperatura que permite su colada por gravedad, dando lugar a barras de algunas décimas de μm de diámetro. A la salida de la hilera, el vidrio se estira a gran velocidad, entre 10 y 60 m/s y se enfría, primero por radiación y después por pulverización de agua.
- Ensimado.** Los filamentos carecen de cohesión, no resisten la abrasión, sufren ataques del agua al salir de la hilera, por lo que son inutilizables en esta forma. Por ello es necesario revestir los filamentos con una fina película (ensimaje), que esta constituida en general por una dispersión acuosa de diversos compuestos químicos. El proceso de ensimado se lleva a cabo a la salida de la hilera de los filamentos cuando la temperatura del vidrio aun está entre 80 y 120°C , según las condiciones de fibrado.

- d. **Bobinado.** El conjunto de filamentos se agrupa en una o varias unidades para dar lugar a productos finales (roving directo) o productos intermedios (ovillos), que se bobinan según diferentes formas y geometrías.
- e. **Secado.** Los productos procedentes del bobinado se pasan por diferentes dispositivos de secado con objeto de eliminar el exceso de agua en que se había disuelto el ensimaje.

2.3 Materiales compuestos de cemento reforzados con fibras de vidrio

2.3.1 Procesos de fabricación

Los principales procesos de fabricación son los conocidos como procesos de proyección simultánea y los de premezcla. Por lo general las resistencias obtenidas con los procesos de premezcla son inferiores a las obtenidas por proceso de proyección simultánea [28]. En los siguientes apartados se describen ambos procesos.

Tabla 2.2
Resistencias mecánicas de un panel GRC de 10cm de espesor a 28 días [28]

Característica	Ud	Proyección	Premezcla
Contenido de fibra AR	%	5	3
Resistencia a flexión	Modulo de rotura	20-30	10-14
	Limite elástico	7-11	5-8
Resistencia a compresión	Modulo de rotura	8-11	4-7
	Limite elástico	5-7	4-6
Resistencia a cortante	Interlaminar	3-5	
	En el plano	8-11	4-7
Resistencia a compresión	MPa	50-80	40-60
Resistencia al choque	kJ/m ²	10-25	10-15
Módulo de elasticidad	GPa	10-20	10-20
Deformación a la rotura	%	0,6-1,2	0,1-0,2
Densidad del material	t/m ³	1,9-2,1	1,8-2,0

2.3.1.1 Procesos de proyección simultánea

La proyección simultánea es un proceso de fabricación mediante el cual se obtienen piezas de GRC reforzadas de forma bidireccional (en el plano). La fabricación consistirá en la proyección de capas que posteriormente se irán compactando entre sí hasta formar el espesor total de la lámina o panel de GRC (habitualmente entre 10 y 15 mm).

2.3.1.2 Premezcla

En el proceso de premezcla, el refuerzo de la fibra de vidrio actúa de forma tridimensional, debido a que las fibras se orientan aleatoriamente en el espacio. Todos los procesos de premezcla tienen en común el acto de amasado el cual se realiza en una hormigonera o en una amasadora simple de paletas.

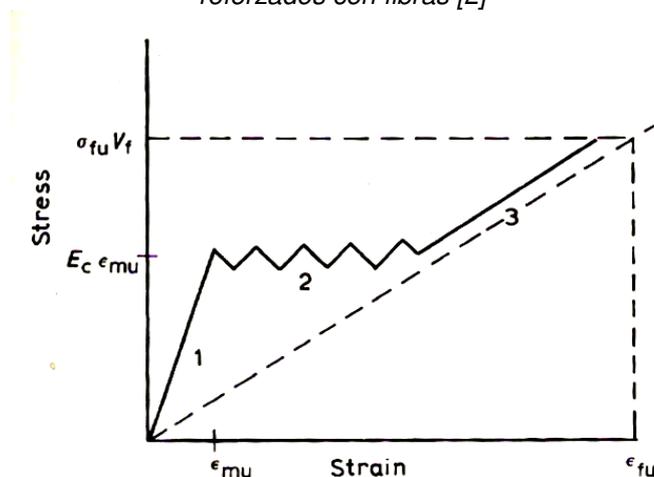
El proceso de premezcla consta, normalmente, de dos etapas. En la primera se mezclan y amasan los componentes del mortero y se adicionan los de vidrio y en la segunda se aplica la mezcla al molde (o en su caso a la realización de la obra in-situ, como por ejemplo en la realización de morteros monocapa, revoques, soleras, etc.). Dentro de este proceso de fabricación del GRC destacamos:

- a. **Proceso de colado-vibrado:** Es el proceso más difundido de aplicación de premezcla. Las fases de realización de un colado-vibrado son: Realización de la premezcla, colado en un molde, vibrado, fraguado, desmoldeo y curado. Este proceso se emplea para la fabricación de un gran número de piezas tanto ornamentales como arquitectónicas.
- b. **Proyección de premezcla:** Esta aplicación ha tenido gran aceptación en los últimos años pues el nivel de resistencia que las piezas de GRC adquieren con él está entre las grandes resistencias del GRC procedente de proyección simultánea y las de un GRC procedente del colado-vibrado.

2.3.2 Aspectos micromecánicos del GRC

Para cualquier composite con las fibras de refuerzo alineadas en el plano, la curva tensión-deformación a tracción directa, puede ser la siguiente:

Figura 2.2
Curva tensión deformación idealizada a tracción directa, para composites de cemento reforzados con fibras [2]



En zona elástica el composite deforma de forma elástica y el módulo de elasticidad puede ser predicho por la regla de las mezclas. En esta región, pueden iniciarse microfisuras pero éstas quedan restringidas por las fibras; esto puede evidenciarse con ligeras desviaciones de la linealidad en la curva tensión-deformación.

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m$$

Donde:

E_c	Módulo de Young del composite
E_f	Módulo de Young de la fibra
E_m	Módulo de Young de la matriz
V_f	Fracción de volumen de la fibra
V_m	Fracción de volumen de la matriz

Con un volumen suficiente de fibras que soporten la carga una vez la matriz ha fisurado, le sigue una segunda zona de múltiples fisuras. El contenido crítico de fibras se puede definir como aquella fracción de volumen que debe ser excedido para que aparezca la zona 2 o aquel por debajo del cual el composite fallaría en un solo modo de fractura. Por lo tanto se debe cumplir:

$$\sigma_{fu} \cdot V_f > E_c \cdot \varepsilon_{mu}$$

Donde:

σ_{fu}	Tensión última de la fibra
ε_{mu}	Deformación última de la matriz

Una vez la matriz no es capaz de soportar carga, toda ésta es soportada por las fibras y la pendiente de la tercera zona esta gobernada, por la curva tensión deformación de las fibras, hasta el fallo.

En el caso particular de los GRC la situación es más compleja debido a que las fibras usualmente, no son continuas y se disponen de forma alineada, sino que se utilizan fibras cortas dispuestas en un plano o en el espacio de forma aleatoria sin ninguna orientación predeterminada. Entonces la regla de las mezclas queda modificada:

$$E_c = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m$$

Donde:

η_1	Coeficiente que tiene en cuenta la longitud finita de las fibras cortas.
η_2	Coeficiente que tiene en cuenta la disposición aleatoria de las fibras.
η_3	Coeficiente que tiene en cuenta la forma de refuerzo. Fajos de fibras o hilos cortados.

En cuanto al uso de la forma de refuerzo del composite, fajos de rovings alineados o hilos cortados de forma aleatoria, tenemos que destacar los resultados dispares que encuentran los estudios de Bartos, Marikunte y Paradela con los de Bentur, ya que medidas propuestas para la durabilidad de morteros GRC, son efectivos o no en función del tipo de refuerzo utilizado. En el siguiente apartado podemos ver los trabajos realizados por dichos autores.

2.4 Antecedentes sobre morteros de GRC y adiciones activas

2.4.1 Mejora de la durabilidad del GRC

A. Bentur, S. Diamond [9].

Teniendo en cuenta que el deterioro de las fibras de vidrio en un GRC es por crecimiento de cristales de portlandita alrededor de los filamentos de las fibras de vidrio, se pretende eliminar dicha deposición mediante un tratamiento previo de las fibras sumergiéndolas en una lechada de humo de sílice que reaccione con la portlandita de la matriz. El tratamiento consiste en inmersión en la lechada de humo de sílice (50% del peso de las fibras) durante 10 minutos de *rovings* de fibra de vidrio AR y secado con aire seco durante 15 minutos.

Se ensayan probetas a flexión de 110x20x10 mm con *rovings* de fibra de vidrio situados en dos capas equidistantes en los 10 mm de espesor. Las muestras se curan a 20°C durante 28 días sumergidas en agua y se someten a envejecimiento acelerado igualmente en agua a 50°C durante tiempos entre 28 días y 5 meses. Las series se estudian por combinación de matrices de cemento y de cemento con adición de humo de sílice (10% y 16%) con fibras tratadas y sin tratar.

Se concluye que la sustitución de cemento por humo de sílice en la matriz del composite mejora ligeramente las propiedades mecánicas en las fibras sin tratar y moderadamente en las fibras tratadas. El tratamiento propuesto es eficaz manteniendo las resistencias incluso después del envejecimiento en todas las series. Sin embargo se comprueba que la tenacidad de parte de las muestras que incorporan el tratamiento de fibras disminuye con el envejecimiento, lo cual se atribuye en el estudio, a la formación de una capa de humo de sílice reactiva alrededor del perímetro de las fibras mediante el tratamiento. No obstante, ésta capa aumenta su impermeabilidad con el tiempo permitiendo que la medida de la tenacidad se estabilice a un valor alto.

Shashidara Marikunte et al. [10]

Las adiciones puzolánicas en general densifican la matriz reaccionando con la portlandita, la cual es susceptible de precipitar sobre la interfase de las fibras rellenando espacios intersticiales entre los filamentos de las fibras y fragilizándolas en última instancia. El estudio compara morteros de GRC sin adición puzolánica y usando adiciones de metacaolín y humo de sílice con morteros convencionales de cemento.

Se preparan por tanto un mortero de cemento que actúa de control y especímenes de GRC con fibra de vidrio AR y utilizando tres tipos de matrices: Mortero convencional de cemento, con adición de metacaolín y con adición de humo de sílice. Las muestras se curan durante 9 días a 20°C y humedad relativa del 50% y después a 100% durante 28 días. Las series se someten a envejecimiento acelerado por inmersión en agua caliente a 50°C durante 28 y 84 días. Se determinan resistencias a flexión y tracción.

La interpretación de los resultados de los ensayos determina que la adición de humo de sílice en morteros de GRC no retiene las resistencias con el envejecimiento. Se atribuye a que el menor tamaño de partícula (<1µm) del humo de sílice puede penetrar entre los filamentos y dar lugar a silicatos cálcicos hidratados (SCH) en el interior de las fibras debilitándolas. Sin embargo el uso de metacaolín muestra una sólo ligera disminución tras el envejecimiento de su resistencia flexión, su tenacidad y su límite elástico mientras que su resistencia a tracción se mantiene.

Peter J. M. Bartos, Wengzhong Zhu [8]

Entre las medidas adoptadas para mejorar la durabilidad de los GRC se incluyen entre otros, tratamientos de la fibra de refuerzo y/o la modificación de la matriz. Sin embargo hay una falta de acuerdo en la efectividad de tales medidas. En este estudio se utilizan diferentes tratamientos de fibra y modificaciones de matriz, a base de humo de sílice y polímero acrílico, con el fin de determinar la mayor efectividad de tratamiento o modificación. Además se estudian probetas incorporando rovings o hilos de fibra de vidrio AR en todos los casos con el fin de discernir las reservas expuestas al trabajo de Bentur et al. [9] ya que trabaja con *rovings* cuando la forma habitual es con hilos cortos de fibra de vidrio.

En la preparación de las series se emplea o tratamiento de fibra o la modificación de la matriz, sin combinar ambos efectos. Las modificaciones de matriz se llevan a cabo con sustituciones del 10% de humo de sílice o del 10% de dispersiones de polímero acrílico. Los tratamientos de hilos y *rovings* se llevan a cabo por inmersión de éstas en lechada o dispersión durante un tiempo fijado. Las dimensiones de probetas son de 110x20x9 mm y el sistema de refuerzo se lleva a cabo de forma continua siguiendo las mismas disposiciones que A. Bentur en [9], Las probetas se curan durante 7 días a 20º y se envejecen en agua a 60ºC para 7, 21 y 42 días. Se realizan ensayos de flexión y microdureza para las fibras.

Los resultados confirman que tras el envejecimiento se produce una reducción de la resistencia a flexión y tenacidad; cambia el modo de fractura de pull-out a rotura frágil de las fibras. Por otra parte, el aumento de la microdureza de las fibras está estrechamente relacionado con la fragilización debida al envejecimiento. En cuanto a los tratamientos de fibra o la modificación de la matriz, se demuestra que el tratamiento de la fibra es más efectivo que la modificación de matriz. Por otra parte se concluye que el mejor tratamiento para cadenas de *rovings* es por humo de sílice mientras que las muestras que incorporaban hilos de fibra de vidrio mostraron mejor comportamiento con el tratamiento en polímero acrílico.

Y. Zhang et al. [16]

Se estudia el efecto de las propiedades de los composites a base de cemento reforzados con fibra de vidrio con grandes cantidades de ceniza volante, mediante ensayos de flexión, difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Para ello se realizan probetas de 40x40x160 mm, con diferentes tipos y contenidos (40, 50 y 60%) de ceniza volante comparados con especímenes sin adición puzolánica y fijando para todas las muestras la cantidad de fibras (AR), las relaciones agua y arena/masa cementante.

Las series se curan inmersas en agua a 20ºC durante 3, 7, 28 y 56 días y tras los tiempos de curado iniciales se someten las condiciones de envejecimiento acelerado siguientes: Inmersión en agua a 80ºC durante 7, 4 y 11 días. Antes de realizar ensayos de flexión de las muestras envejecidas son precuradas durante 7 días a 20ºC.

Se concluye que para curados iniciales cortos de curado (3 y 7 días) se obtienen detrimentos en las resistencias a flexión mayores tras someterse a envejecimiento que para los tiempos de curado inicial mayores (28 y 56 días). Es por ello que se recomienda prolongar los tiempos de curado inicial para que los tratamientos de envejecimiento acelerado reflejen el comportamiento real del material.

Además se determina que las resistencias a flexión muestran tendencia ascendente para todos los tiempos de envejecimiento estudiados en las series con un contenido de ceniza volante del 60%, no siendo así en las series con 40 y 50%. Todas las series se mantienen por encima del control (sin adición puzolánica).

Wen Liang et al. [13]

Estudian un recubrimiento de fibras de vidrio tipo E a base de $15\text{CaO}-15\text{BaO}-20\text{SiO}_2-50\text{TiO}_2$. Se realizan ensayos de flexión, compresión y retracción sobre probetas cúbicas de 14,4 mm de lado y en forma de lámina delgada de 60x10x10 mm de pastas de cemento sin fibras, con fibras E (E-GRC) y con fibras E recubiertas (CE-GRC), a las edades de 7, 28, 60, 90 y 150 días. Se comprueba que la resistencia a compresión aumenta al incorporar fibras de tipo E así como la resistencia a flexotracción respecto a la pasta sin fibras. Sin embargo solo las muestras de CE-GRC mantienen sus características mecánicas a los 150 días. Por otra parte, la incorporación de fibras tipo E disminuye la retracción para todas las edades mostrándose los mejores resultados con las muestras de CE-GRC.

Por tanto el recubrimiento a base de $15\text{CaO}-15\text{BaO}-20\text{SiO}_2-50\text{TiO}_2$ sobre las fibras de vidrio E mejoran la durabilidad de los GRC. Los autores atribuyen la resistencia alcalina del recubrimiento principalmente por cuatro razones:

- El SiO_2 forma enlaces fuertes con los productos adyacentes.
- Los óxidos alcalinotérreos CaO y BaO densifican la red.
- El exceso de cationes calcio en la superficie inhibe los iones hidroxilos (OH^-)
- El recubrimiento de gel esconde los defectos sobre las superficies de las fibras de vidrio.

J. Payá et al. [17]

La reacción puzolánica produce una reducción del valor final de pH de la matriz y reduce la recristalización de portlandita entre los filamentos de los hilos en el GRC. El objetivo de este estudio es remplazar parte del cemento empleado en la fabricación de GRC por adición de residuos con carácter puzolánico como son la ceniza volante molida (GFA) y sin moler (FA), y el residuo de craqueo catalítico (FC3R) procedente de la industria petrolífera. Se estudia por tanto el efecto de ambas puzolanas en combinación y por separado con varios porcentajes de sustitución (25 y 50% en FA y GFA y 10% en FC3R, FA-FC3R, GFA-FC3R) comparándolas con un mortero GRC control sin adición alguna.

Se elaboran probetas de 40x40x160 mm curadas durante 28 días a una temperatura de 20°C y humedad relativa del 95%, y sometidas a envejecimiento acelerado posteriormente, sumergiendo las probetas en agua caliente a 55° durante 7 y 28 días antes de los ensayos a flexión. Se realizan adicionalmente ensayos de microscopía electrónica de barrido y termogravimétricos, para estudiar la evolución de la fibra y de la reacción puzolánica respectivamente.

De acuerdo con Zhang [7] se concluye que grandes porcentajes de sustitución retienen la resistencia cuando los especímenes son sometidos a envejecimiento. La GFA tiene mejor comportamiento al haber sido aumentada su reactividad por tratamiento mecánico [23]. En el caso de la combinación GFA-FC3R se produce un efecto sinérgico incrementando altamente las resistencias desde los primeros días de envejecimiento. En cuanto a las fibras, presentan distintos comportamientos en función

de la matriz en la que se encontraban. Se mostraron signos de deterioro de las fibras en las matrices control y con adición de FC3R, sin embargo éstas permanecían prácticamente inalteradas para las matrices con adición de ceniza volante y su combinación con FC3R.

Qian Xiao-qian, Zhan Shu-lin [15]

El propósito de este trabajo es comprobar el efecto del polvo de alcohol de polivinilo (PVA) para mejorar la pérdida de ductilidad de los GRC en condiciones de envejecimiento. Se estudian placas elaboradas por extrusión de 6 mm de espesor con fibras cortas alineadas de vidrio tipo AR y de PVA en matrices de cemento Pórtland con adición de escorias de alto horno o con adición de polvo de PVA. Las placas se someten durante 24 horas a inmersión en agua a 80°C y posteriormente se caracterizan los especímenes mediante ensayos mecánicos de tracción, microdureza, microscopía óptica con luz polarizada y microscopía electrónica de barrido con difracción de rayos X.

Se demuestra que cuando las fibras son mezcladas con mortero de cemento con alcohol de polivinilo, los filamentos de fibra de vidrio son rodeados por las partículas poliméricas previniendo la deposición de hidróxido cálcico y el ataque químico. Esto puede ser atribuido a la migración del polvo de PVA disuelto en el agua de amasado a la superficie de las fibras de vidrio.

2.4.2 Efectos y propiedades del GRC

Faiz A. Mirza, Parviz Soroushian [29]

Se estudian los efectos de la adición de fibras de vidrio álcali resistentes sobre la retracción plástica y térmica, la resistencia a flexión y la ductilidad de hormigones aligerados.

Se ensayan por tanto probetas cilíndricas de hormigón frente a retracción restringida por un anillo metálico interior. Se someten estas probetas a un curado de 23 °C y 50% de humedad relativa. Durante un mes se registran el número y el ancho de fisura particularizado para contenidos de fibra diferentes (de 0% a 3% a intervalos de 0,5%). Se comprueba que las fibras de vidrio álcali resistentes minimizan el número y el ancho de fisura mejorando por tanto la durabilidad de hormigones aligerados, obteniéndose los mejores resultados para un contenido en fibras del 3%.

Los ensayos a flexión se realizan sobre probetas de 38x38x160 mm de hormigón aligerado con distintos contenidos de fibra. Se registra además la deformación. Dado que el uso del hormigón aligerado esta previsto para usar en chimeneas, las mismas probetas se someten a una temperatura de 400°C cuando cuentan con 7 días de edad. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento se fijan en 40°C/min. Después del tratamiento térmico se someten al ensayo de flexión. Se demuestra que la incorporación de fibras aumenta la resistencia a flexión, la ductilidad y controla los efectos negativos de temperaturas altas en el hormigón.

R. M. de Gutiérrez et al. [30]

La hipótesis de partida es que la incorporación de fibras de forma aleatoria disminuye la resistencia a compresión, aumenta la permeabilidad y en consecuencia disminuye

la durabilidad. El objetivo es por tanto determinar el efecto de puzolanas que densifiquen los morteros, tales como humo de sílice (SF), ceniza volante (FA), escorias de alto horno (GGBS) y metacaolín (MK). Para la realización de los especímenes se emplean diferentes tipos de fibras, naturales y sintéticas.

Para determinar los efectos de las puzolanas sobre los morteros con fibras se realizan ensayos de compresión, absorción de agua y penetración a los cloruros. Se observó que las resistencias a compresión disminuyen con la inclusión de fibras en general. En el caso de las fibras de vidrio la resistencia aumenta con respecto al mortero sin fibras únicamente cuando se utiliza humo de sílice. Por otra parte el humo de sílice reduce notablemente la capilaridad comparando con el resto de puzolanas empleado, densificando el mortero; sin embargo el uso de fibras en general en morteros, incrementa la penetración a los cloruros debido a que se incrementa la porosidad capilar.

2.5 Antecedentes sobre envejecimiento acelerado

El uso de materiales que vayan a ser sometidos a las condiciones de ambiente exterior requiere pruebas que garanticen su durabilidad durante su vida útil. Es por ello que se utilizan pruebas de envejecimiento acelerado a partir de los cuales se extrapola para obtener la vida útil aproximada para las condiciones ambientales a las que va a estar sometido el material en servicio.

Los tests de envejecimiento acelerado pueden clasificarse en dos amplias categorías [31], *Deemed to Satisfy* (DS) y test predictivos de envejecimiento acelerado.

2.5.1 Deemed to Satisfy (DS)

Las pruebas DS en general someten a las muestras problema a severas pruebas en las que se controla un parámetro, generalmente la resistencia. Si muestran degradación o pérdida de la propiedad que es controlada por debajo de un umbral preestablecido el material no será apto para ser utilizado. En este tipo de pruebas no se estima una vida de servicio ya que se utilizan para control de calidad. Un ejemplo de este tipo de prueba lo podemos encontrar en la norma UNE ENV 1170-8 [32]:

Envejecimiento cíclico, donde cada ciclo consta de 24 horas de inmersión en agua a 20°C y 30 minutos de aire seco a 70°C a 1 m/s, 23 horas en aire a 70°C y 30 minutos de enfriamiento forzado mediante aire a 20°C a 1 m/s durante 10, 25 y 50 ciclos.

2.5.2 Envejecimiento acelerado predictivo

En este caso se trata de equiparar periodos cortos de exposición a altas temperaturas con periodos largos de exposición en condiciones reales de servicio. Este proceso está basado en la ley de Arrhenius, en la cual se expresa que la variación de una propiedad X está relacionada con la temperatura por una energía de activación E, expresada en KJ.mol^{-1} .

$$\frac{dx}{dt} = A.e^{\left[\frac{-E}{R.T}\right]}$$

$$x = A.e^{\left[\frac{-E}{R.T}\right]}.t + x_0$$

Donde:

- X₀ Valor inicial de la propiedad
- A Constante. Factor de frecuencia.
- R Constante universal de los gases.
- E Energía de activación.
- T Temperatura.

Esto es válido si un único proceso de degradación domina todo el proceso durante toda la vida de servicio del material. Por lo tanto las extrapolaciones derivadas de la ley de Arrhenius son válidas para periodos cortos de tiempo, aunque hay evidencias [31] de que en ciertos ambientes el valor de degradación puede incrementar con el tiempo después de un periodo de inducción de 200 días. Esto ha sido atribuido al filtrado de componentes alcalinos desde las fibras de vidrio provocando un aumento de la alcalinidad en la interfase y acelerando en consecuencia, la degradación. Este fenómeno se puede describir incluyendo un exponente β como sigue:

$$\frac{dx}{dt} = A.e^{\left[\frac{-E}{R.T}\right]}.t^\beta$$

$$x = \frac{A}{\beta + 1}.e^{\left[\frac{-E}{R.T}\right]}.t^{\beta+1} + x_0$$

Para β > 0 la degradación se acelera mientras que para β < 0 la degradación decelera, como sería el caso de una capa pasivante sobre aceros al carbono.

El uso de pruebas de envejecimiento acelerado ha sido ampliamente aceptado en el estudio de la durabilidad del GRC debido a la inevitable caída de resistencias y de dureza que sufre el material dado que la alta alcalinidad del mortero de cemento repercute en el deterioro de las fibras de vidrio. Los primeros modelos predictivos se basaban en los modelos anteriores donde se tomaba el tiempo necesario para alcanzar un cierto grado de degradación fijado para un valor de temperatura y el tiempo hasta alcanzar el mismo grado de degradación para la temperatura de referencia de 50°C. El proceso de envejecimiento se suele llevar cabo en inmersión en agua caliente. Los resultados son presentados y aplicados en términos de factores de aceleración más que predicciones de vida útil. Por ejemplo los mostrados en la tabla:

Tabla 2.3
Equivalencias de envejecimiento acelerado según diversos autores

Autor	Curado	Condiciones de curado	Equivale a	Condiciones reales
B. Mu et al [33]	25 días	vapor a baja presión	1 año	20°C ambiente húmedo
P. Purnell et al.[34]	1 día	55°C	100 días	Condiciones Reino Unido
X. Qian et al. [15]	1 día	80°C	1 año	20°C ambiente húmedo
Marikunte et al. [10]	1 día	50°C	100 días	20°C ambiente húmedo

Un modelo más reciente [34] difiere en que la pérdida de resistencia es causada por crecimiento subcrítico de defectos en la superficie de las fibras. El modelo asume que el nivel de deterioro o imperfección superficial de la fibra permanece constante para un valor de temperatura.

$$S = \frac{1}{\sqrt{1 + k.t}}$$

Donde S es la tensión normalizada. Tensión para un determinado tiempo t, dividida por la tensión obtenida para el compuesto sin envejecer y k es función de la temperatura, el contenido de CH, el pH, etc. Sin embargo todos los modelos asumen que la temperatura permanece constante con el tiempo, lo que en muchos casos puede inducir grandes errores. En [31] se propone un valor de temperatura equivalente T*, que represente el perfil de temperaturas de un lugar determinado, asumiendo que la temperatura es función del tiempo, T=f(t) con el fin de disminuir errores en la predicción de la vida de servicio. Por lo tanto:

$$\frac{dx}{dt} = A.e^{\left[\frac{-E}{R.T(t)}\right]}$$

$$x = \int A.e^{\left[\frac{-E}{R.T(t)}\right]}.dt + x_0$$

El valor de temperatura equivalente T* sería aquel que produjera el mismo grado de degradación que produce la variación de la temperatura con el tiempo T(t).

$$T^*(t) = \frac{-E}{R.\ln\left(\frac{1}{t} \cdot \int_0^t e^{\left[\frac{-E}{R.T(t)}\right]}.dt\right)}$$

3. Experimental

3.1 Materiales empleados

3.1.1 Cemento

El cemento empleado es de tipo CEM I 52.5R suministrado por la empresa CEMEX de Buñol (Valencia), al cual se le adiciona filler calizo con una relación filler masa cementante de 1:4 para disminuir su calor de hidratación.

La composición química promedio del cemento Pórtland empleado es la que sigue:

Tabla 3.1
Composición química del cemento Pórtland CEM I

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	*p.p.c
% en peso	20,21	4,94	2,85	62,87	1,05	3,54	0,92	0,10	1,95

*p.p.c: Pérdida por calcinación

3.1.2 Filler calizo

El filler calizo utilizado fue tamizado por la malla de 80 µm y tiene un contenido máximo de CaCO₃ del 87,8%, condiciones adecuadas para ser adicionado al cemento.

3.1.3 Fibra de vidrio

En la realización del estudio se emplean fibras de vidrio E y AR de 12 mm de longitud no dispersables en agua, suministradas por la empresa Vetrotex Cem-FIL S.L (Alcalá de Henares (Madrid)). En las siguientes tablas podemos apreciar la composición química y las propiedades de los dos tipos de vidrio empleados en el estudio:

Tabla 3.2
Composición química fibras AR y E

Tipo de fibra	SiO ₂	ZrO ₂	Alcalinos	Alcalinotérreos	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	F ₂
AR (%)	55-75	15-20	11-21	0-6	0-2	0-5	0-3	0-2
E (%)	53-54	-	-	26,5-33	6,5-9	14-15,5	-	-

Tabla 3.3
Propiedades de filamentos simples de vidrio AR y E

Tipo	AR	E
Densidad (kg/m ³)	2540	2780
Módulo de elasticidad (GPa)	70	72,5
Resistencia a tracción (GPa)	2,5	3,5
Alargamiento a rotura (%)	3,6	4,8
Diámetro (µm)	14	14
Longitud (mm)	12	12

3.1.4 Ceniza volante

La ceniza volante adicionada fue suministrada por la central termoeléctrica de Andorra (Teruel), y sometida a un proceso de molienda durante 35 minutos en un molino de bolas planetario tipo Gabrielli Mill-2 para aumentar su reactividad. Además, para determinar la eficacia de la molienda se realiza una caracterización granulométrica de la ceniza molida y sin moler, con un granulómetro modelo Mastersizer2000. La distribución de tamaños de partícula, se recoge en el apartado 3.3.1.

De acuerdo con la norma ASTM [25] el tipo de ceniza volante empleada se puede clasificar como de Clase F. La composición química final queda reflejada en la tabla siguiente:

Tabla 3.4
Composición química de la CV

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	*p.f
% en peso	40,94	24,65	13,59	9,83	1,59	1,60	1,40	0,34	2,44

*p.f: Pérdida al fuego

3.1.5 Árido

El árido empleado para la realización de los morteros fue árido silíceo AFA80 suministrado por la empresa Caolines Lapiedra de Llíria (Valencia) con un módulo de finura de 3,1.

3.1.6 Agua

Para la preparación de las pastas se utilizó agua potable procedente de la red de suministro a la Universidad Politécnica de Valencia.

3.1.7 Aditivos

En la preparación de morteros se utiliza el aditivo Melment L-240 fabricado por la empresa BASF Construction Chemical España S.L. Se trata de un aditivo superplastificante/reductor de agua, de alta actividad, que permite la fabricación de hormigón de elevadas resistencias iniciales sin mermar las resistencias finales. Es un producto a base de éter policarboxílico el cual se presenta con un color azulado-grisáceo y su dosificación habitual está entre el 0,6-3% sobre el peso del cemento. Tiene una densidad de 1,19 g/cm³ y un pH entre 8 y 11,5 [35].

3.2 Dosificación

Las relaciones de dosificación fijadas para todos los morteros objeto de este estudio son:

- Relación agua/masa cementante de 0,35
- Relación árido/masa cementante de 0,67
- Plastificante 1% para matrices de cemento sin adición.
- Plastificante 0,75% para matrices de cemento con CVm.
- Cantidad de fibra sobre la masa del mortero del 3%. Cantidad de fibra recomendado para la confección de GRC por el método de premezcla [28].

3.3 Equipos y procedimientos

3.3.1 Activación mecánica y caracterización de cenizas volantes

Para el proceso de molienda de la ceniza volante se utilizó un molino de bolas planetario modelo Gabrielli Mill-2, el cual está dotado de un temporizador.

Figura 3.1
Molino de bolas planetario Gabrielli-Mill 2



Se introducen 78 bolas de alúmina de 2 cm de diámetro y 400 g de ceniza volante, en un recipiente cerámico de 1 litro de capacidad. La duración del proceso de molienda se fija en 35 minutos para toda la ceniza volante empleada en este estudio. Una vez transcurrido el tiempo fijado se recoge la ceniza molida y se limpian las bolas y la jarra de los posibles restos con el fin de no mermar la eficacia de la molienda.

Para determinar la eficacia del proceso de molienda se determina la distribución de tamaños de partículas mediante el granulómetro modelo Mastersizer2000 de Malvern Instruments, el cual permite medir partículas en el rango entre 0,02 a 2000 μm .

Figura 3.2
Granulómetro Mastersizer2000



Figura 3.3
Distribución acumulada de los tamaños de partícula de la ceniza volante.

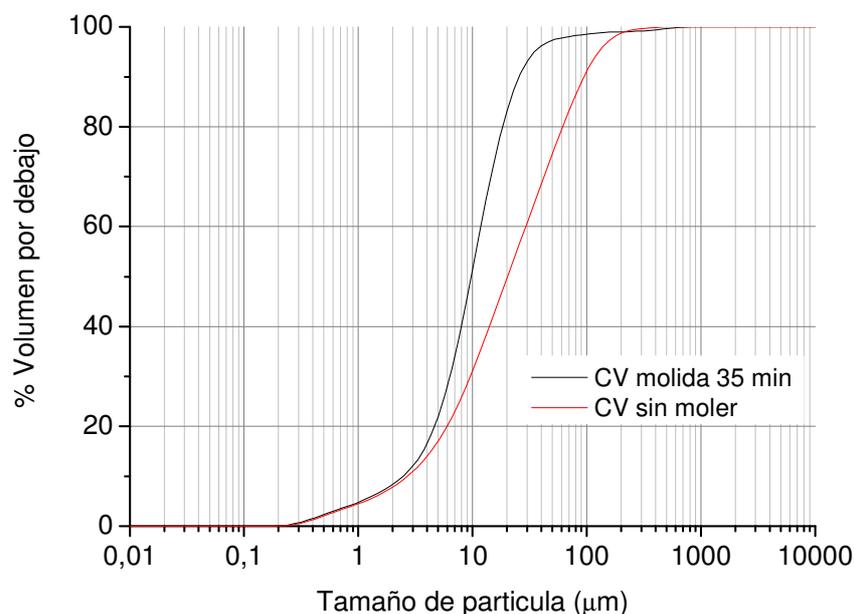


Tabla 3.5
Parámetros estadísticos del proceso de molienda de la ceniza volante molida (CVm) y sin moler (CV)

Tipo	Diámetro medio (µm)	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
CV	37,591	2,710	20,248	94,293
CVm	16,947	2,487	9,757	25,465

3.3.2 Amasado de morteros GRC

3.3.2.1 Equipos de proceso de amasado

La amasadora para la realización de los morteros cumple las exigencias de la norma UNE-EN 196-1:2005 [36].

- Recipiente de acero inoxidable de una capacidad de 5 litros, con forma y dimensiones normalizadas y equipada de manera que pueda ser fijada firmemente al bastidor de la amasadora durante el amasado y que la altura del recipiente con relación a la pala y por consiguiente, la separación entre la pala y recipiente, pueda ajustarse y mantenerse con precisión.
- Una pala de acero inoxidable, de forma y medidas normalizadas por [36] accionada por un motor eléctrico de velocidades controladas, con movimientos de rotación sobre su propio eje, y con un movimiento planetario alrededor del eje del recipiente. Los dos sentidos de rotación deben ser opuestos, y la relación entre las dos velocidades debe ser un número entero. Velocidad lenta $140 \pm 5 \text{ min}^{-1}$ y $62 \pm 5 \text{ rpm}$ y velocidad rápida $285 \pm 5 \text{ min}^{-1}$ y $125 \pm 5 \text{ rpm}$

Figura 3.4
Amasadora



El molde, figura 3.5, debe disponer de tres compartimentos horizontales para la preparación simultánea de tres probetas prismáticas de 40x40x160. El molde debe ser de acero con un espesor aproximado de pared de 10mm.

Figura 3.5
Molde de acero para las probetas UNE EN 196-1:2005



El equipo de compactación, figura 3.6, se compone de una mesa rectangular unida rígidamente por dos brazos ligeros a un eje de rotación, que dista 800 mm del centro de la mesa. Durante el funcionamiento, la mesa es levantada por una leva que le permite la caída desde una altura de $15,0 \pm 0,3$ mm, entre el martinete y el yunque.

Figura 3.6
Compactadora



3.3.2 Procedimiento de amasado

La preparación de las probetas se realizó siguiendo el método de premezcla (ver apartado 2.3.1.2) siguiente:

- Homogeneización de la masa cementante (cemento, filler calizo y ceniza volante molida en su caso).
- Amasado durante 30 segundos a velocidad rápida, la masa cementante con agua y la mitad del plastificante.
- Adición del árido uniformemente distribuida en el tiempo durante los siguientes 30 segundos.
- Se deja reposar la mezcla, a la vez que se remueve del fondo y de las paredes del recipiente el material adherido.
- Amasado a velocidad rápida adicionando el resto de plastificante.
- Adición de la fibra de forma uniforme y distribuida en el tiempo durante los siguientes 30 segundos. Velocidad de amasado lenta.
- El amasado se prolonga 45 segundos a velocidad lenta con fin de homogeneizar el contenido de fibras en el mortero.
- Rellenado de los moldes de acero de dimensiones 40x40x160mm.
- Compactado mediante compactadora (mesa de golpes). Número de golpes 60.
- Enrasado de la superficie del molde con espátula, eliminando el mortero en exceso.

En estas condiciones el mortero está preparado para iniciar el proceso de endurecimiento y curado en cámara húmeda.

3.3.3 Curado

La cámara húmeda se trata de un habitáculo que mantiene unas condiciones de temperatura de 20°C al 95% de humedad relativa, cumpliendo con las condiciones de conservación y curado de probetas de mortero de cemento establecido por la norma UNE EN 196-1:2005 [36]:

- Temperatura 20°C \pm 1°C
- Humedad relativa > 90%

Una vez realizado el amasado, el molde se cubre con un cristal para evitar evaporación. El mortero endurece y fragua en cámara húmeda a una temperatura de 20°C al 95% de humedad relativa durante 24 horas. Transcurridas las 24 horas se procede al desmolde de las probetas, las cuales se sumergen en agua y se conservan en la cámara húmeda a temperatura de 20°C para su curado durante 28 días.

3.3.4 Envejecimiento acelerado

El proceso de envejecimiento acelerado se lleva a cabo en un baño termostático que mantiene una temperatura de 55°C. El equipo está compuesto por un recipiente aislado térmicamente que alberga las probetas, dos resistencias que se encargan de elevar la temperatura del baño, un agitador que se encarga de homogeneizar la temperatura del agua en todo el volumen del contenedor y un termostato que conecta y desconecta las resistencias con el fin de mantener la temperatura fijada.

Las probetas se someten a un proceso de envejecimiento acelerado durante 7 días en baño termostático a una temperatura de 55°C. Las probetas se introducen en bolsas herméticas llenas de agua al 50% de su capacidad con agua procedente de la red de suministro. A continuación se cierran las bolsas y se introducen en botes rellenando el resto del volumen con agua de la red de suministro al 50% y el restante con agua procedente del baño termostático a 55°C. La finalidad de este procedimiento es evitar un fuerte choque térmico en las probetas.

Figura 3.7
Acondicionamiento de las probetas para envejecimiento acelerado.



3.3.5 Caracterización mecánica

La caracterización mecánica se lleva a cabo con una máquina universal de ensayos Mohr IBERTEST.

Figura 3.8
Máquina universal de ensayos Mohr



Se determinan resistencias a flexión y compresión a edades de 28 días \pm 8 h curadas en cámara húmeda según condiciones expuestas en el apartado 3.3.3. Transcurridos los 28 días de curado se determinan las resistencias tras 7 días \pm 2 h de envejecimiento acelerado según las condiciones del apartado 3.3.4. Previamente a la realización de los ensayos de las series envejecidas, se dejan enfriar una vez extraídas del baño termostático durante 1 hora a temperatura ambiente.

3.3.6 Caracterización óptica

Se utiliza un microscopio óptico modelo Olympus SZ61 el cual lleva incorporada una cámara para la captación de imágenes, modelo ALTRA 20.

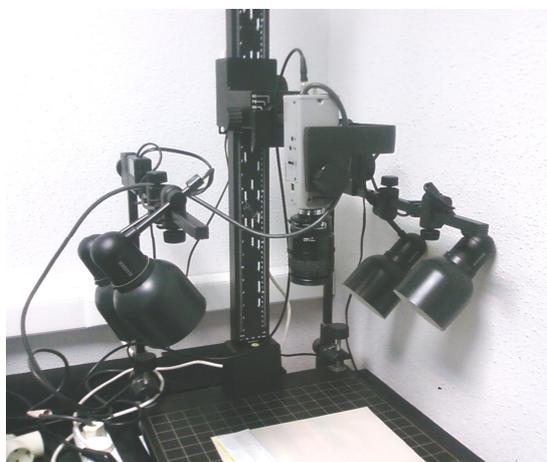
Figura 3.9
Microscopio óptico Olympus SZ61



Las muestras son trituradas en mortero a partir de las probetas ensayadas en la caracterización mecánica y se sustraen fibras de cada muestra de forma que se les provoque el menor deterioro posible y se pueda reflejar las condiciones reales de su estado en la matriz.

Para la realización de las capturas de imagen de las superficies de fractura de las probetas ensayadas a flexión, se utiliza una cámara SONY ExwaveHAD, la cual es una cámara de alta resolución y sensibilidad, apropiada para microscopía.

Figura 3.10
Cámara SONY ExwaveHAD y soporte.



3.3.7 Caracterización SEM y EDX

La caracterización microestructural se lleva a cabo con un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL JSM 6300 que dispone de una sonda de microanálisis de energías dispersivas de rayos X (EDX), INCA de Oxford Instrumentents Ltda. Los resultados obtenidos se procesan mediante el software INCA.

La alta resolución del SEM requiere finas películas conductoras para aprovechar plenamente su potencia de aumento. Las muestras se recubren de grafito mediante un equipo de pulverización catódica modelo BALTEC SCD 005 para SEM y para microanálisis EDX, mediante unidad de evaporación de carbón. Los parámetros del proceso de recubrimiento son los siguientes:

- Distancia de la muestra: 5 mm
- Tiempo de recubrimiento: 90 s
- Corriente: 40 mA
- Presión: 0,024 mbar
- Espesor de la capa: 5-7nm

Las imágenes se obtienen mediante el equipo SEM a partir de los electrones secundarios generados en las siguientes condiciones:

- Voltaje de 20 kV
- Distancia de trabajo de 15mm

Las muestras son trituradas en un mortero inmediatamente después de los ensayos mecánicos, de manera que para cada serie se conservan:

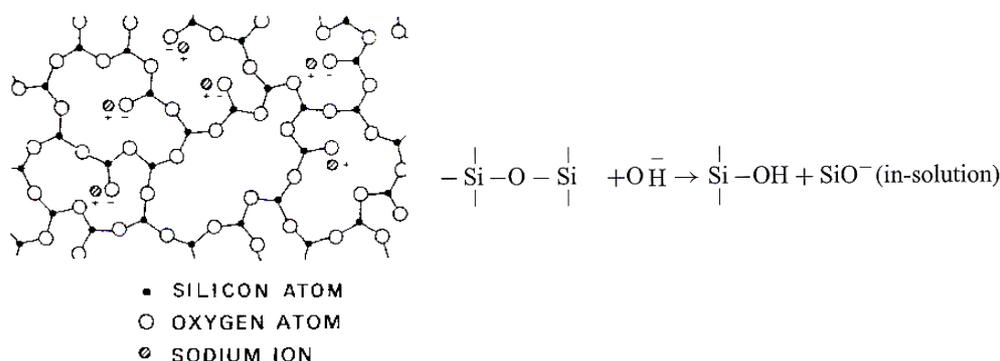
- Fibras en ácido clorhídrico 1 Molar, para eliminar la mayor parte posible de restos de mortero en la superficie de las fibras.
- Pedazos de mortero en acetona, para detener el proceso de hidratación, de modo que se pueda correlacionar las imágenes y microanálisis obtenidos con SEM y EDX, con los valores de resistencia obtenidos en la caracterización mecánica para las mismas edades.

4. Resultados y discusión

Se propone garantizar la durabilidad a largo plazo de morteros GRC realizados con fibra de vidrio tipo E con el fin de sustituir las de tipo AR e intentar así, abaratar el producto comercial. Teniendo en cuenta los mecanismos de ataque a las fibras descritos en la bibliografía:

- Ataque químico de las fibras de vidrio, por la alta alcalinidad de la matriz de cemento ($\text{pH} > 13$) e hidroxilación de las cadenas de sílice.

Figura 4.1
Mecanismo de ataque por hidroxilación de las cadenas de sílice [39]



- Ataque por el crecimiento de densos productos de hidratación entre los hilos de las fibras, principalmente portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- Fatiga estática. Mecanismo de corrosión bajo tensión, que provoca el crecimiento de pequeños defectos preexistentes sobre la superficie de las fibras agravado por la nucleación de portlandita alrededor de éstas [4].

Se propone soslayar los ataques químicos y por crecimiento de productos de hidratación entre los filamentos de las fibras, con la adición de cenizas volantes en grandes porcentajes de sustitución, y el tratamiento de las fibras con lechada de ceniza volante, con el fin de reducir el pH de la matriz y en el entorno inmediato de la fibra; además, se fija portlandita que es susceptible de precipitar sobre las fibras, la cual las degrada produciendo la separación y la hidroxilación de las cadenas de sílice de los filamentos de vidrio.

Se han caracterizado las muestras mecánicamente a flexión y a compresión, mediante microscopía óptica, SEM y EDX con el objeto de probar la eficacia de las medidas propuestas para mejorar la durabilidad de los morteros GRC fabricados con fibra de vidrio tipo E.

4.1 Caracterización mecánica y óptica

Las variables que afectan a las resistencias mecánicas y durabilidad de los morteros GRC en cuanto a materiales empleados en este estudio, son las siguientes:

Para las fibras:

- Propiedades mecánicas de las fibras de vidrio. Módulo de elasticidad.
- Geometría de la fibra. Aspecto de forma y longitud.
- Composición del vidrio de las fibras.
- Resistencia a la abrasión y química del ensimaje.

Para la matriz:

- Propiedades mecánicas de la matriz. Módulo de elasticidad.
- La hidratación del cemento.
- La actividad puzolánica de la ceniza volante.
- El potencial de hidrógeno, pH.

En principio, atendiendo al módulo elástico y en ausencia de otros fenómenos, la resistencia esperada para los especímenes con fibras de tipo E, debería ser mayor que el de las fibras AR. Si utilizáramos de forma somera la regla de las mezclas, para una misma matriz e igual volumen de fibras, es fácil ver que el mayor módulo de las fibras E, daría resistencias más altas al composite final.

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m$$

$$V_f + V_m = 1$$

Tabla 4.1
Propiedades de filamentos individuales de vidrio AR y E

Tipo	AR	E
Módulo de elasticidad (GPa)	70	72,5
Resistencia a tracción (GPa)	2,5	3,5
Alargamiento a rotura (%)	3,6	4,8

Sin embargo, los datos de la tabla anterior son para filamentos individuales de fibra de vidrio, mientras que para hilos cortados (fibra) las propiedades son menores dependiendo de la distribución de los filamentos en el hilo. Por ello, las resistencias mecánicas mejoran cuando la relación de aspecto (relación longitud y diámetro) es grande [37]. En la siguiente figura podemos ver la menor relación de aspecto de los hilos cortados de fibra de vidrio tipo E frente las de tipo AR, lo que supone mejores características mecánicas para las fibras de vidrio tipo AR en este sentido.

Figura 4.1
Hilos cortados de fibra de vidrio AR y E (izquierda y derecha respectivamente)



No obstante, el mayor condicionante que se encuentra en las fibras es su interacción con la matriz, que provoca que las fibras fragilicen, y en última instancia disminuye la resistencia del GRC. En este sentido, la composición del vidrio de las fibras juega un papel importante, siendo más favorable el de las fibras AR. Además los hilos cortados de fibra tipo E empleados muestran mayor superficie expuesta, debido a su menor relación de aspecto, que es más fácil de ser degradada por abrasión durante el amasado y por ataque químico de los álcalis al tener mayor superficie expuesta, y como consecuencia de su composición más vulnerable en ambiente alcalino.

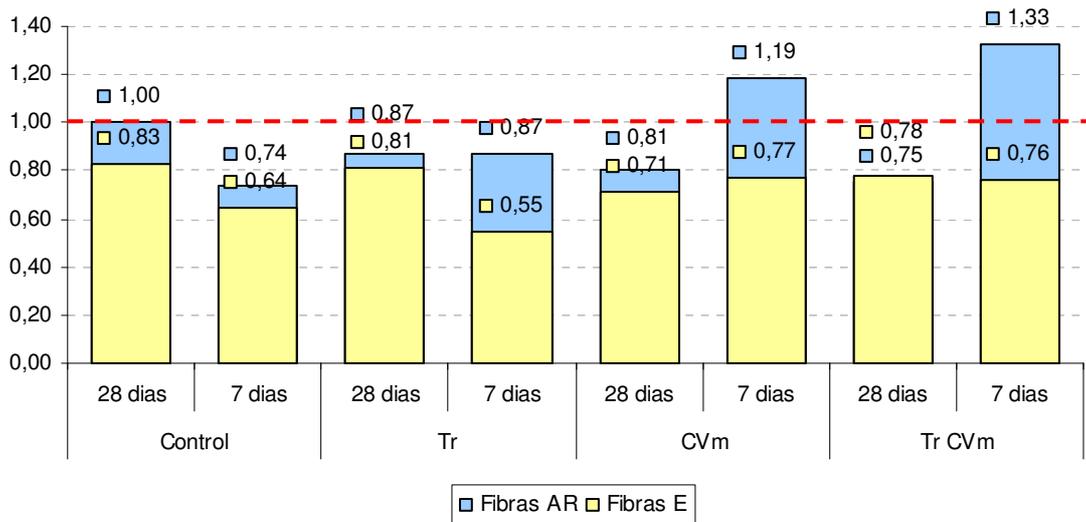
Los valores obtenidos de los ensayos mecánicos se reflejan en la tabla siguiente. Las resistencias en gráficas se muestran normalizadas respecto a las resistencias obtenidas para el mortero AR control. Puede observarse entonces, que la pérdida de propiedades mecánicas con el tiempo de ambos tipos de fibras sigue distinta tendencia para cada tipo de fibra, lo que evidencia que los mecanismos de degradación son diferentes para cada tipo de fibra.

Tabla 4.2
Resistencias obtenidas de los ensayos mecánicos en MPa

Mortero	Rf		Rc		Coef. Variación Rf		Coef. Variación Rc	
	28 días	7 días	28 días	7 días	28 días	7 días	28 días	7 días
ARControl	18,64	13,82	58,94	59,90	5,58%	22,20%	4,32%	2,70%
AR CVm	15,04	22,15	38,98	65,76	21,28%	20,42%	3,97%	6,68%
ARTr	16,27	16,19	61,04	64,53	16,12%	8,44%	2,71%	5,19%
ARTrCVm	13,98	24,77	38,98	65,89	8,04%	17,40%	4,98%	1,54%
E Control	15,45	12,02	60,33	58,07	17,17%	12,41%	1,53%	5,15%
E CVm	13,24	14,39	36,39	60,75	20,62%	5,21%	1,14%	2,49%
ETr	15,12	10,22	57,25	55,03	9,91%	21,78%	5,60%	11,28%
ETr CVm	14,47	14,14	33,70	62,56	27,12%	11,80%	4,43%	5,82%

La representación en gráficas, a partir de las resistencias reflejadas en la tabla anterior, se muestran normalizadas respecto a las resistencias de la muestra ARControl. De manera global, se representan los resultados de las resistencias a flexión para todas las series de éste estudio, en la figura siguiente.

Figura 4.2
Resistencia a flexión normalizada



Atendiendo a las características de cada matriz (figura 4.2), en las muestras que incluyen ceniza volante, puede observarse un incremento de resistencias tras el envejecimiento; esto es debido en gran medida a la actividad puzolánica de la ceniza volante. Una forma de evaluar el grado de contribución de la ceniza volante a las resistencias mecánicas es utilizar índices de ganancia, que expresan la relación entre la resistencia del mortero sin adición y la del mortero con adición, expresadas ambas por 1% de cemento empleado en la dosificación de cada uno [38]. En la siguiente tabla se expresan los índices específicos de resistencia propuestos por Xicheng Pu.

Tabla 4.3
Índices específicos de resistencia para evaluar el comportamiento mecánico de los morteros

Índice	Clave	Ud	Formula
Resistencia específica del mortero control	REC	Mpa	$\frac{R}{100}$
Resistencia específica de la puzolana	REP	Mpa	$\frac{R}{100 - \% \text{sustitución}}$
Resistencia específica del efecto puzolánico	REEP	Mpa	REP - REC
Grado de ganancia o relación entre las resistencias específicas	GG	-	$\frac{REP}{REC}$
Grado de contribución del efecto puzolánico	GCEP	%	$\frac{REP - REC}{REP} \cdot 100$
Grado de contribución de la hidratación del cemento	GCH	%	$\frac{REC}{REP} \cdot 100$

Sin embargo estos índices fueron propuestos para morteros puzolánicos sin fibras, por lo que con morteros que incorporan fibras hay que tener algunas consideraciones, ya que el efecto de envejecimiento aumenta la bondad de ganancia de resistencias por efecto puzolánico, debido a que las fibras pierden propiedades mecánicas en mayor o menor grado, en función de la matriz en la que se encuentran, con el tiempo. Por lo

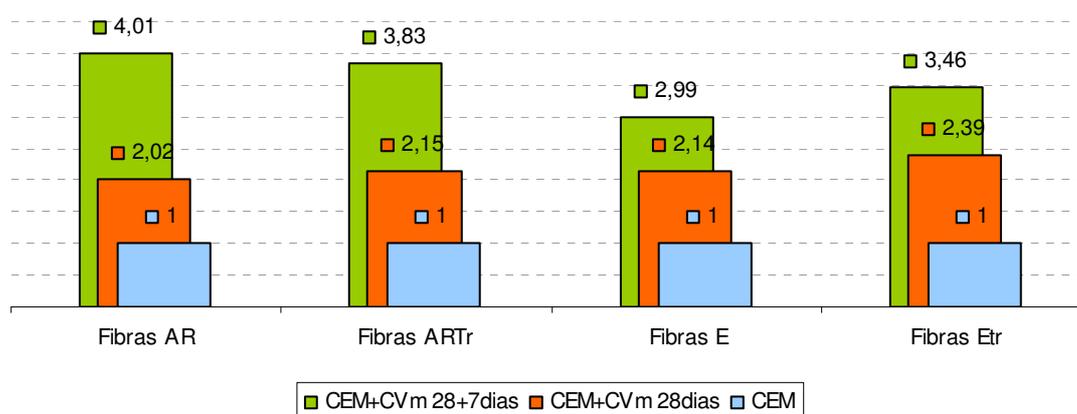
tanto, la ganancia de resistencias tendría únicamente sentido si la fibra presentara para la misma edad las mismas propiedades en las dos matrices estudiadas. No obstante podemos expresar de forma cualitativa la ganancia de resistencias (GG), para cada tipo de fibra en la siguiente tabla.

Tabla 4.4
GG por efecto puzolánico en las diferentes muestras en función del tipo de fibra obtenidas para las resistencias a flexión

	CEM I		CEM I + CVm		Coef. Variación	
	28 días	+7 días	28 días	+7 días	28 días	+7 días
Grado de ganancia para resistencias a flexión						
AR	1	1	2,02	4,01	7,20%	12,55%
ARTr	1	1	2,15	3,83		
E	1	1	2,14	2,99		
ETr	1	1	2,39	3,46		
Grado de ganancia para resistencias a compresión						
AR	1	1	1,65	2,74	5,33%	4,83%
ARTr	1	1	1,60	2,55		
E	1	1	1,51	2,62		
ETr	1	1	1,47	2,84		

El GG debería ser aproximadamente el mismo en las diferentes fibras para el mismo porcentaje de sustitución. Las diferencias encontradas estriban en el diferente nivel de degradación que para las mismas edades presenta la terna de fibras utilizadas y en la diferente forma de aportación de cada tipo de fibra a las resistencias a flexión. No obstante, se puede observar en la figura 4.4, las distancias relativas de ganancias a flexión entre los 28 días y los 28+7 días de envejecimiento son mayores en las muestras con fibras AR por lo que están contribuyendo más a las resistencias que las fibras de tipo E.

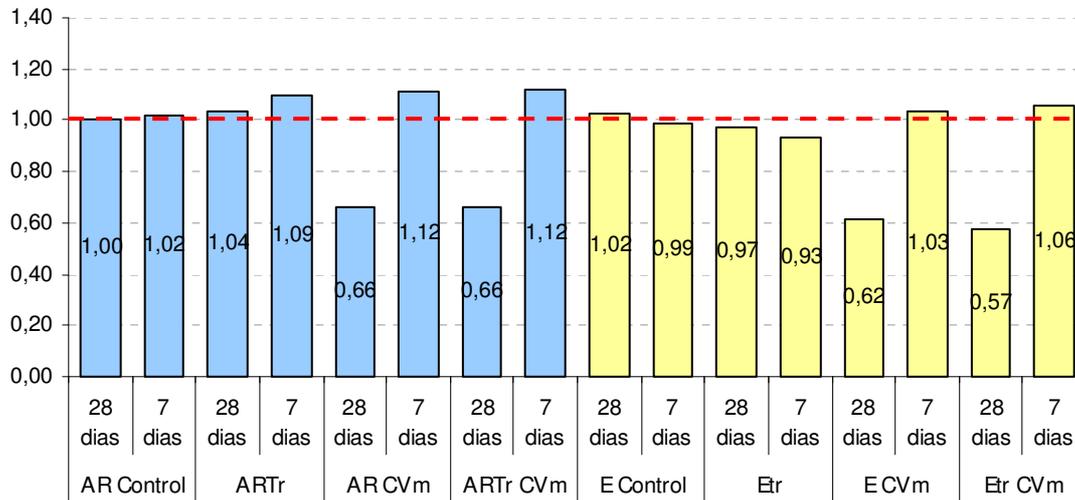
Figura 4.4
Grado de ganancia (GG) por efecto puzolánico para cada tipo de fibra.



Atendiendo ahora a las distancias relativas de las ganancias de resistencias a compresión en la tabla 4.4, para las dos edades estudiadas, se aprecia que estas presentan mayor uniformidad sin grandes diferencias entre los tipos de fibra estudiados. Por tanto se puede comprobar que el comportamiento a compresión es prácticamente independiente del tipo de fibra y del envejecimiento de ésta, ya que no

se presencian caídas importantes de resistencias a compresión. La misma conclusión puede observarse en la figura 4.5, a partir de las resistencias a compresión de las muestras.

Figura 4.5
Resistencia a compresión normalizada.



Observando las resistencias transcurridos los 28 días de curado (figura 4.6), se muestra que las resistencias a flexión obtenidas para las series AR muestran valores inferiores con la adición de ceniza volante, ya que se trata de una puzolana de reacción lenta. En cambio, para las fibras E se muestra una menor disminución relativa de las muestras con CVm respecto al control (E Control). Esto puede ser explicado por la rápida degradación de la fibra E aportando poca resistencia a flexión al mortero. Esto se puede ver, observando las superficies de fractura a 28 días de las muestras AR Control, E Control, ARCVm y ECVm en la figura 4.7. Se aprecia la superficie lisa de la muestra E Control que evidencia una rápida degradación de la fibra, frente a la muestra AR Control donde se aprecian fibras en la superficie por lo que la rotura se ha producido por pull out y por tanto con mayor capacidad de deformación hasta la rotura. Las muestras con CVm son del mismo orden ya que el efecto puzolánico aún no se ha mostrado suficientemente en cuanto a resistencias

Figura 4.6
Resistencia a flexión normalizada 28 días. Efecto del curado

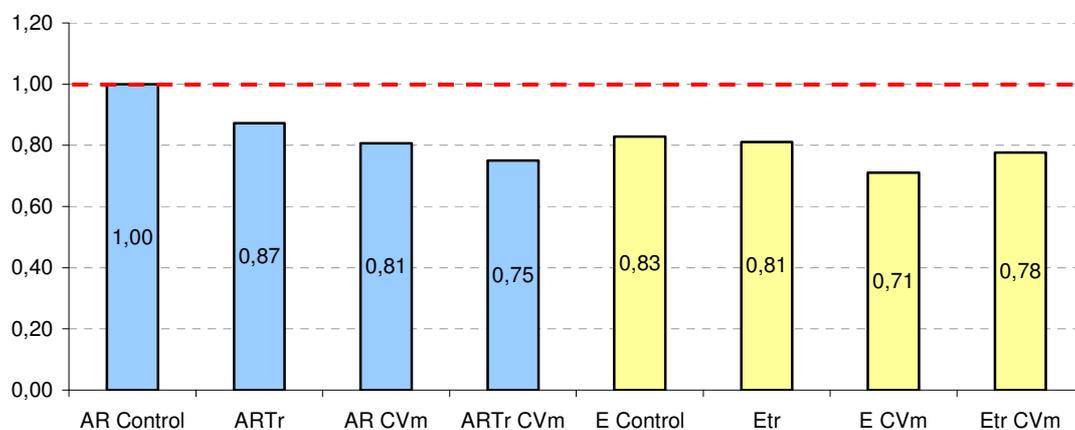
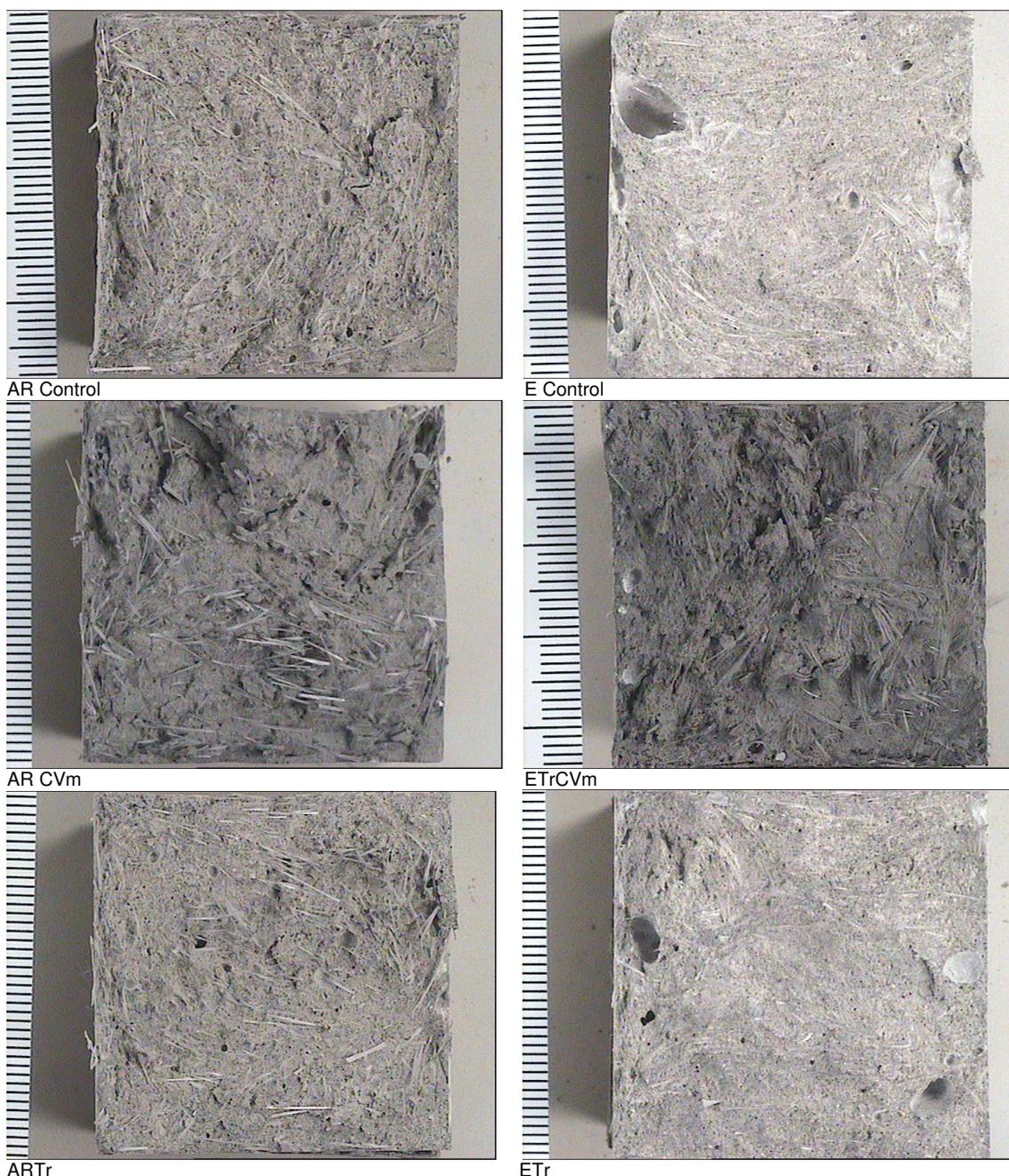


Figura 4.7
Fractografías a 28 días de las muestras.



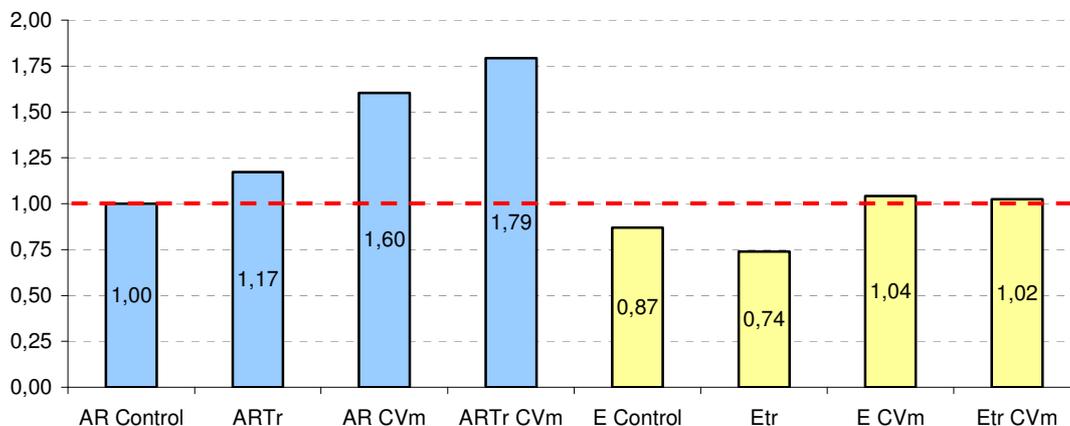
Por otra parte, el efecto del tratamiento previo con lechada de CVm tiene comportamientos diferentes en las muestras con fibras AR y E. En las muestras ARTr a 28 días de curado, se reducen las resistencias respecto al control. Observando las superficies de fractura de las muestras AR Control y ARTr (figura 4.7), se puede apreciar, que la integridad de las fibras y el modo de rotura (pull out) es a priori similar; con lo que el detrimento de resistencias no pudiendo ser atribuido a la degradación de la fibra y teniendo en cuenta que la matriz es la misma, por lo que habrán alcanzado valores de resistencia similares, puede explicarse debido a una falta de adherencia en la interfase a edades jóvenes (por la ceniza volante), ya que no se han formado productos de hidratación suficientemente resistentes que garanticen la adherencia para la transmisión de cargas. Por otra parte, puede explicarse el detrimento de resistencias de la muestra ARTr, por la molienda de la ceniza volante que provoca una

disminución de partícula suficiente para penetrar entre los filamentos de las fibras y descohesionarlos.

Otra cuestión es que las fibras tratadas están sometidas a un proceso adicional de amasado de 10 minutos, y aunque este es manual, puede aumentar el número de defectos superficiales en las fibras, que provoquen detrimento de resistencias de los morteros. En [19] se demuestra que la prolongación de los tiempos de amasado de morteros GRC causa degradación de los hilos de fibra de vidrio y por tanto, menores resistencias del producto final. No obstante no se aprecian diferencias en las superficies de fractura (figura 4.7) ni en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica (apartado 4.2).

En las fibras tipo E a 28 días, no se ha producido ningún efecto. Evidencia que el mecanismo de degradación química no se puede evitar completamente con el tratamiento, ni siquiera a tiempos largos (figura 4.8), donde se obtienen valores de resistencias por debajo incluso, de la muestra E Control. Por tanto, el tratamiento sobre fibras E no tiene ningún efecto significativo sobre la durabilidad completamente al contrario que en las fibras AR, donde el efecto del tratamiento retiene las resistencias con el envejecimiento, además de obtener mejores resultados cuando la matriz incorpora CVm en las muestras de fibras AR. El tratamiento previo de las fibras con lechada de CVm en combinación con la adición a la matriz (ARTrCVm), tiene un efecto positivo sobre la durabilidad, aunque el efecto de la adición de CVm tiene mayor efecto, que el del tratamiento previo con lechada de las fibras.

Figura 4.8
Resistencia a flexión normalizada 28+7 días. Efecto del envejecimiento

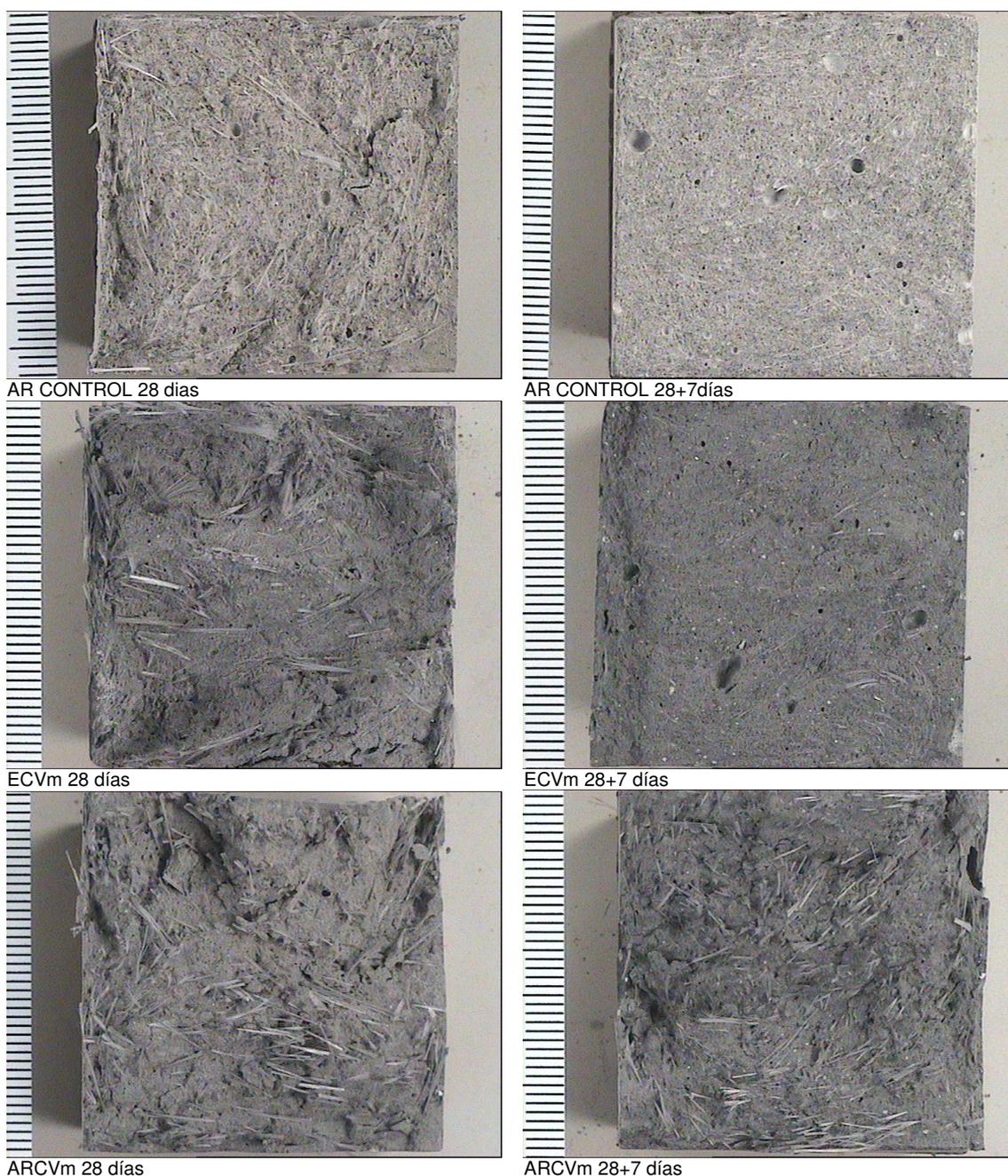


El grado de degradación tras el envejecimiento es similar, al menos en términos de resistencias mecánicas, para las muestras AR control y E con adición de ceniza volante, ECVm y ETrCVm (figura 4.8). Por lo tanto se consigue el objetivo en este sentido. No obstante las resistencias de las muestras ECVm y ETrCVm nunca están por encima del valor de resistencia a flexión a 28 días de curado. Al observar la superficie de fractura en la figura 4.9, se observa la presencia de fibras en superficie de la muestra ETrCVm y ECVm, pero éstas se presentan sin cohesión y separadas (ver apartado 4.2.1) con lo que el mecanismo de tenacidad por el que las microfisuras son cosidas por las fibras, dificultando la nucleación y el avance de fisura no queda garantizado. Tras los 7 días de envejecimiento, las fibras E desaparecen en todas las muestras de la superficie de fractura lo que indica un modo de rotura frágil y pérdida de tenacidad. Entonces, aunque se disminuye la velocidad de degradación de la fibra,

ésta no se detiene, y la retención de resistencias está atribuida en mayor medida al efecto puzolánico.

Por tanto, la adición de ceniza volante aumenta la resistencia de las series E por efecto puzolánico, pero no retiene la pérdida de tenacidad que se manifiesta por un cambio del modo de rotura de las probetas, de pull out a rotura frágil, que se manifiesta en la superficie de fractura de las probetas si hay presencia de fibras, superficie rugosa, o lisa, en su ausencia. En términos de resistencia se produce una reducción del límite elástico y de la tenacidad con el envejecimiento. En cambio para las series AR la ceniza volante supone una medida efectiva de durabilidad del mortero ya que tras el envejecimiento conserva cierta tenacidad (figura 4.9).

Figura 4.9
Fractografías de las muestras a 28 días y 28+7 días de envejecimiento.



4.2 Caracterización SEM y EDX

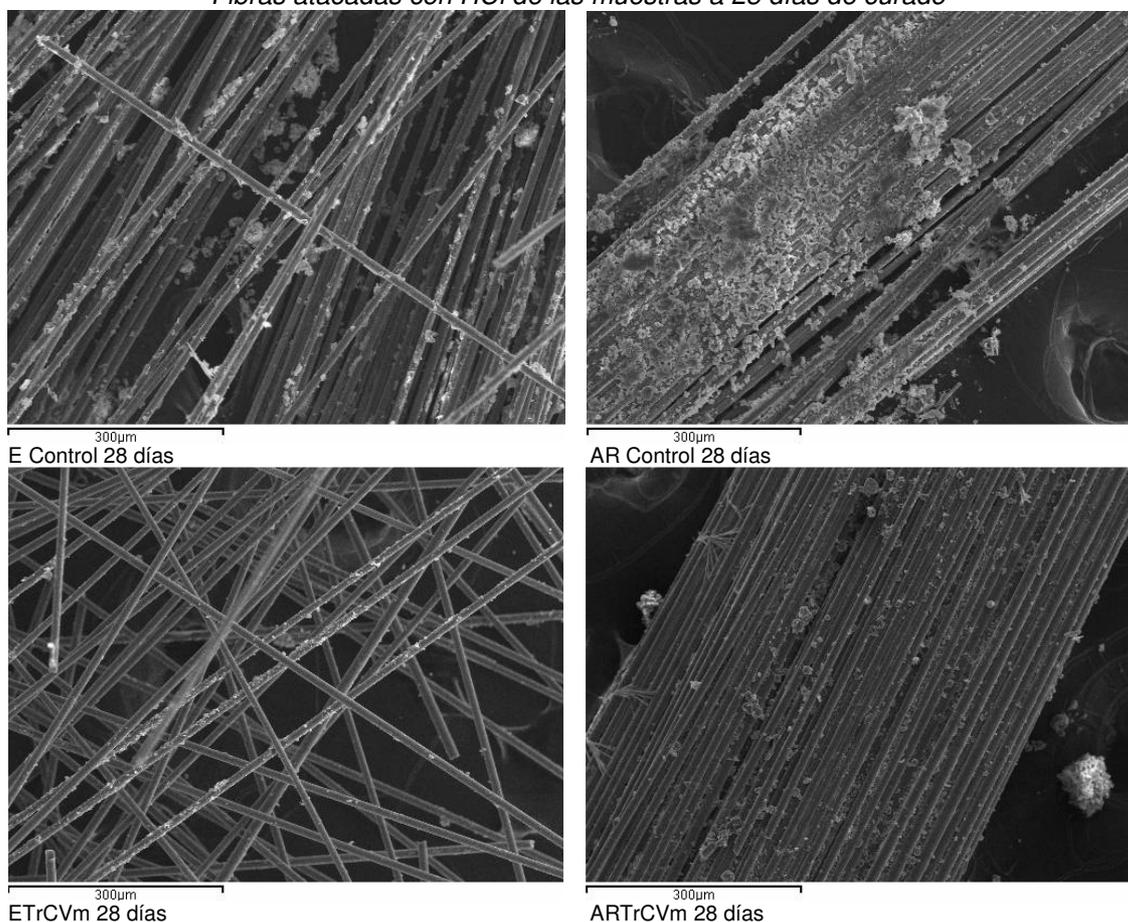
En el apartado anterior se han comentado los resultados de los ensayos mecánicos apoyando las conclusiones de los resultados con caracterización de microscopía óptica y fractografías. La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la energía dispersiva de rayos X (EDX) nos ayudarán a comprender mejor los mecanismos de degradación de las fibras en las diferentes matrices propuestas, y de nuevo, apoyar las conclusiones de los resultados de resistencias mecánicas.

La caracterización SEM se ha realizado sobre muestras extraídas de las probetas ensayadas mecánicamente a 28 días, las cuales han sido atacadas con HCl de concentración 1 Molar, con el fin de observar el estado de las fibras libres de la matriz que las contenía, y de muestras, ensayadas mecánicamente a 28+7días de envejecimiento, conservadas en acetona para detener el proceso de hidratación, y de esta manera, fijar la edad hasta el momento de la realización del ensayo.

4.2.1 SEM de muestras atacadas con HCl

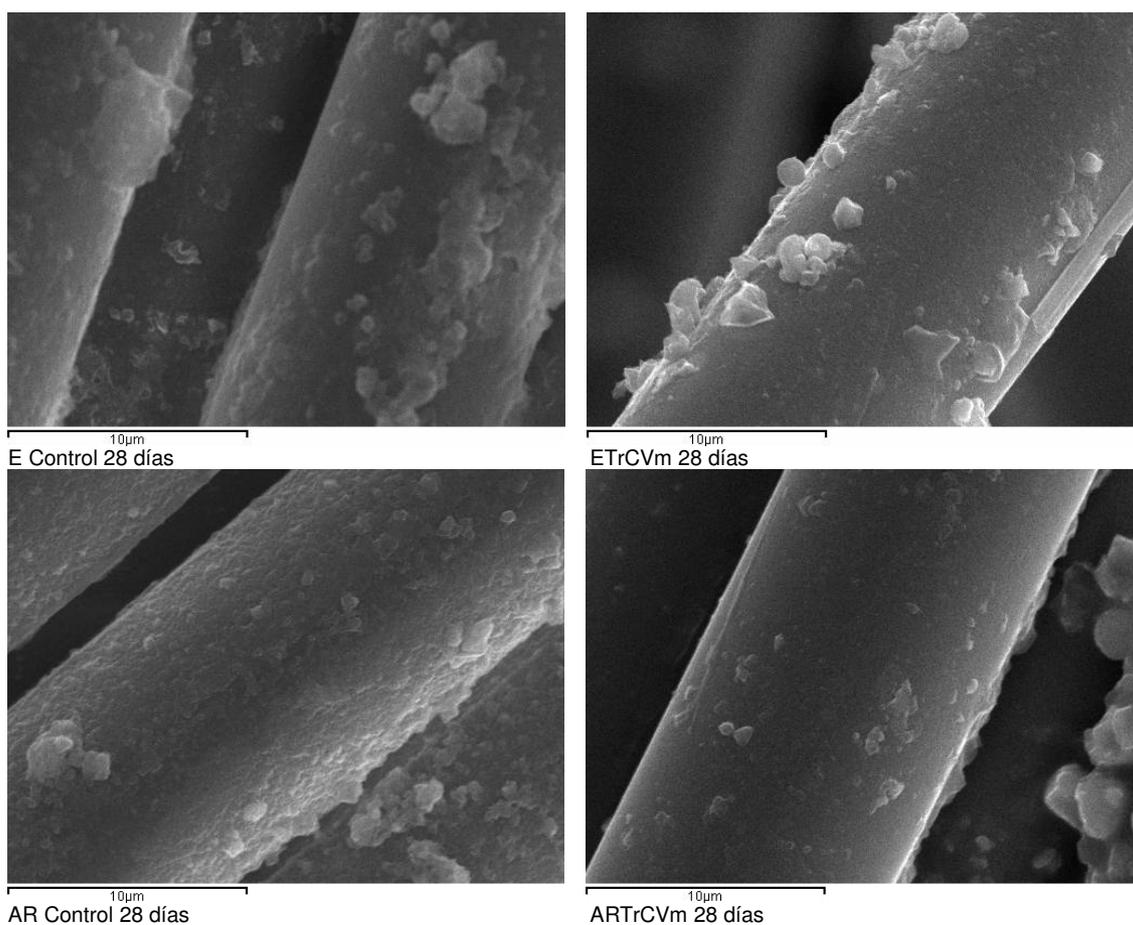
El ataque con HCl, tiene como objetivo eliminar la matriz adherida a la fibra con el fin de observarlas mejor. No obstante, las superficies de las fibras atacadas con HCl muestran, que en ningún caso se ha conseguido retirar todo el mortero. Si bien, comparando las matrices, en la figura 4.10, se puede ver que la adherencia de los productos de hidratación es más densa en las matrices de cemento Pórtland sin adición de CVm, con lo que las matrices con CVm interaccionan en menor medida con la composición de la fibra de vidrio.

Figura 4.10
Fibras atacadas con HCl de las muestras a 28 días de curado



Se puede observar que tras la eliminación de parte de los restos de mortero sobre la superficie de las fibras el ensimaje de las fibras AR consigue mantener agrupados los filamentos de fibra de vidrio mientras que el de las fibras E ha sido totalmente deteriorado, de forma que los filamentos no están agrupados. Por tanto, las características del ensimaje de las fibras juegan un papel importante en la integridad de las fibras y en consecuencia en las resistencias de los morteros GRC; el ensimaje debe tener características tales que permitan mantener los filamentos agrupados de manera que la resistencia de la fibra sea mayor y impida el avance de fisura, aportando tenacidad al material.

Figura 4.11
Fibras atacadas con HCl. Filamentos de las muestra a 28 días de curado.

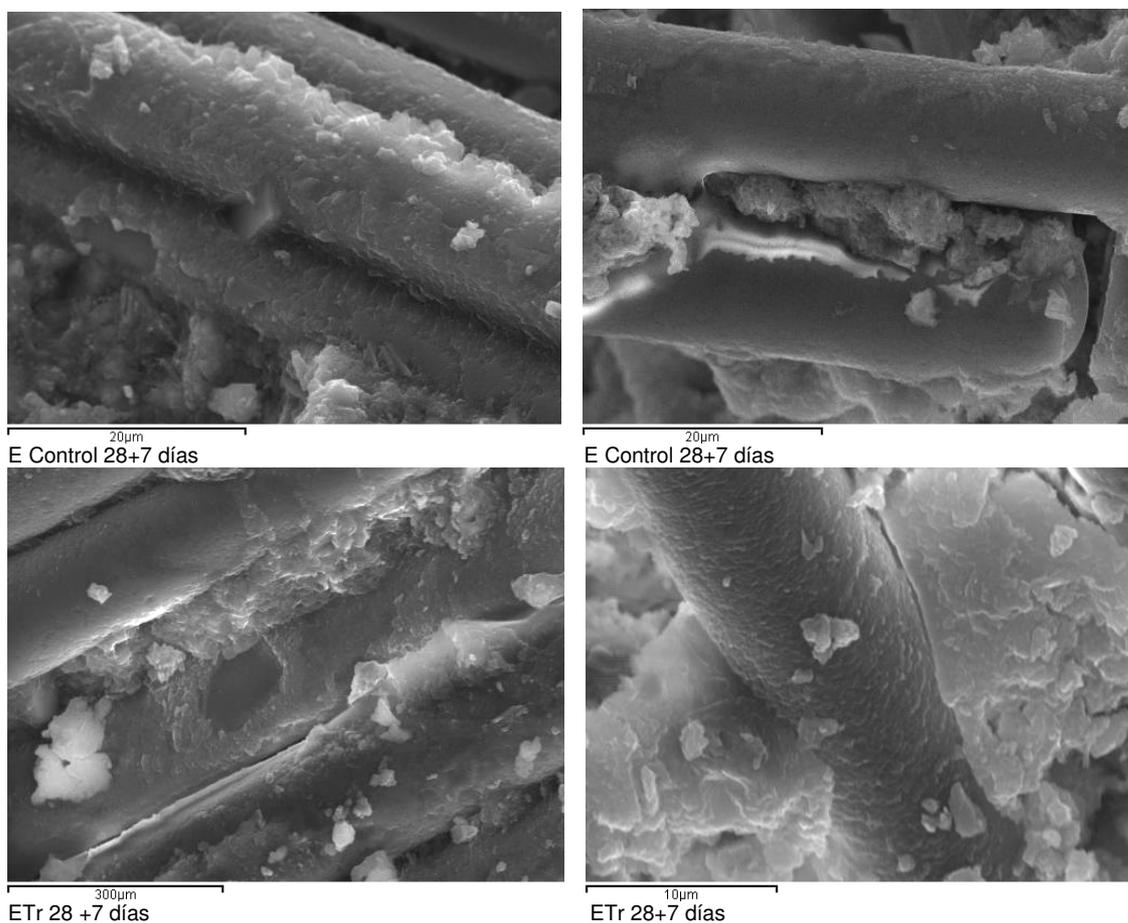


Cuando observamos a mayores aumentos las superficies de las fibras podemos observar mejor el deterioro en la superficie de los filamentos; se aprecian diferencias notables cuando la matriz incorpora ceniza volante observándose en mayor medida, en las fibras AR. Hay que notar, que el HCl también puede deteriorar el ensimaje.

4.2.2 SEM de morteros envejecidos

En cuanto a la caracterización de los morteros sometidos a envejecimiento acelerado, podemos observar los diferentes efectos de las matrices sobre las fibras y los diferentes mecanismos de degradación descritos en la bibliografía.

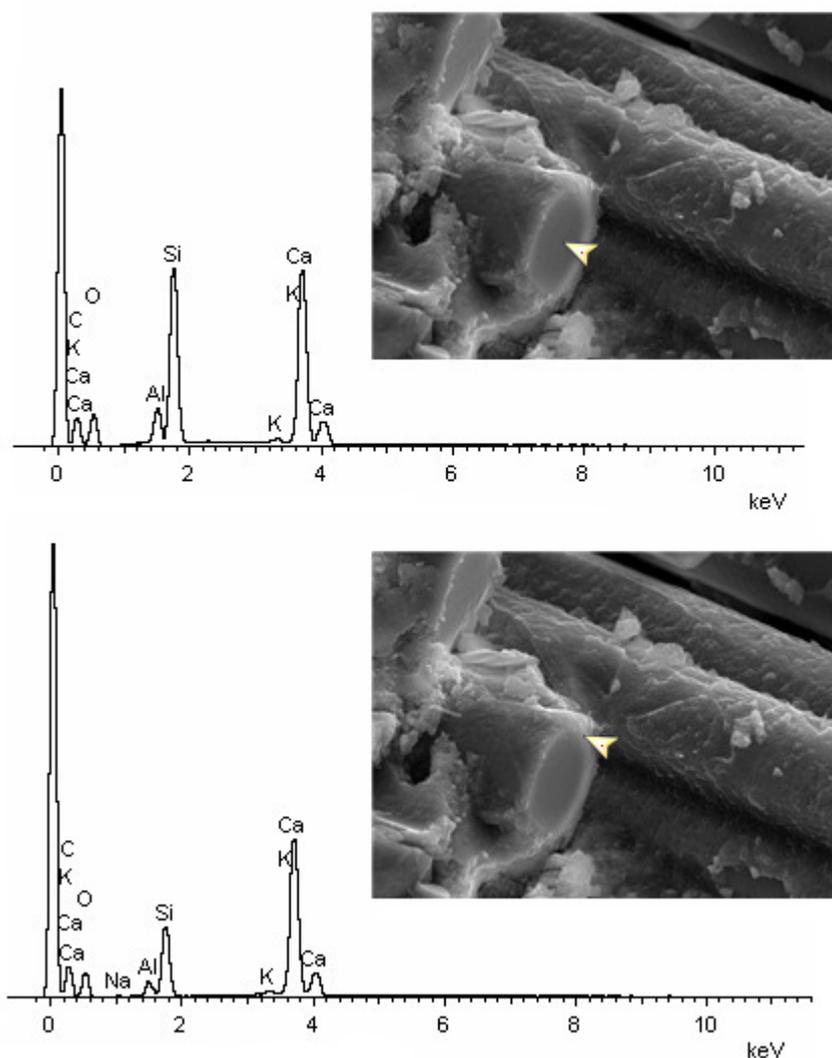
Figura 4.12
Muestras E control (arriba) y ETr (abajo) envejecidas



Se puede observar que el efecto del tratamiento previo con lechada de CVm por sí solo en las fibras E, no supone ninguna mejora en la durabilidad del vidrio E en ambiente alcalino, ya que no se observan diferencias en las micrografías para ambas muestras.

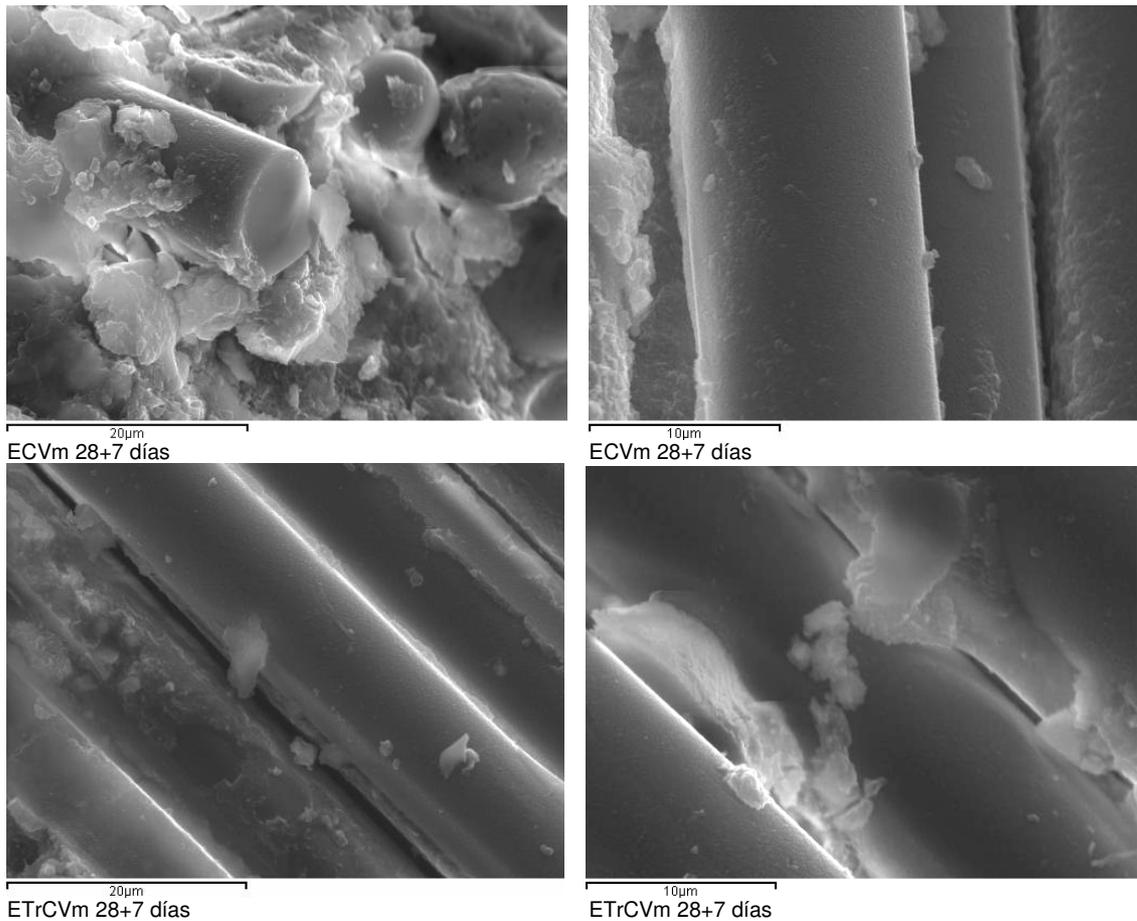
El grado de ataque es severo. Los productos de hidratación se acumulan sobre la fibra atacando en primer lugar el ensimaje en la totalidad de su superficie. Los cristales de portlandita consiguen cubrir completamente los filamentos, e incluso penetrar entre ellos separando el haz de filamentos, y disolviéndolos progresivamente en la matriz de cemento hidratado. Además se observan desconchados (izquierda figura 4.12) que pueden corresponder a un defecto de recubrimiento del ensimaje [3]

Figura 4.13
Energía dispersiva de rayos X en muestra E-Control 28+7 días de envejecimiento.



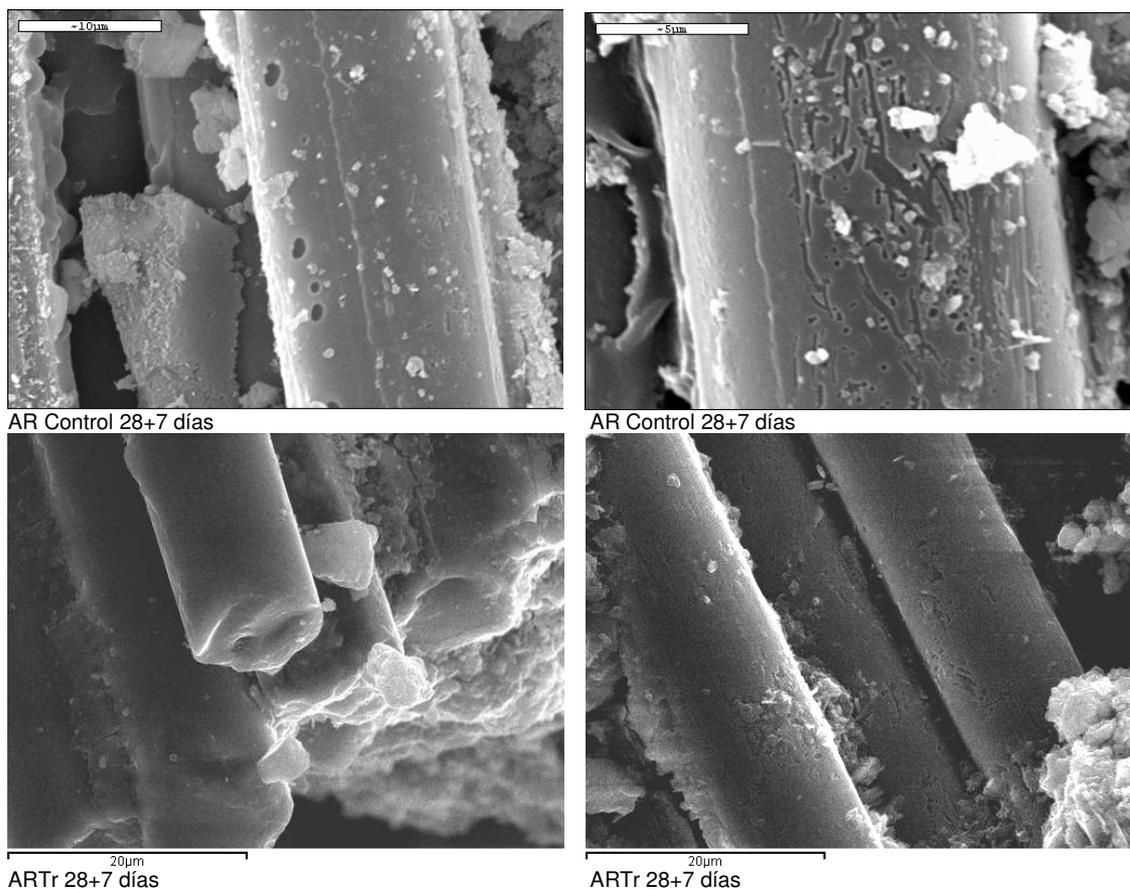
Las fibras de vidrio tipo E están compuestas en mayor medida de SiO_2 y Al_2O_3 . Podemos observar cualitativamente, las cantidades de SiO_2 obtenidas por difracción de rayos X en la figura superior. La menor cantidad de SiO_2 en la parte externa de la fibra, interfase, evidencia una hidroxilación de las cadenas de sílice superficiales, lo que supone una pérdida de masa, reducción del diámetro de las fibras y menor contribución a las resistencias mecánicas y a la tenacidad.

Figura 4.14
Muestras ECVm (arriba), muestras ETrCVm (abajo)



La adición de CVm a la matriz, mejora superficialmente el aspecto de las fibras y disminuye en principio el deterioro de las fibras respecto a la muestra sin adición, E Control claramente corroídas. En las muestras con CVm, puede observarse el crecimiento de productos de hidratación entre las fibras de forma que descohesiona los filamentos individuales. Estos productos de hidratación, aunque contribuyen a la densificación de la matriz, lo cual justifica el mantenimiento de las resistencias mecánicas a pesar del menor contenido en cemento, son de naturaleza diferente a los formados en matrices de cemento Pórtland sin adiciones puzolánicas ETr y E Control.

Figura 4.15
Muestras AR Control (arriba) y ARTr (abajo)



El mecanismo de ataque en las fibras AR es diferente al de las fibras E. En este caso (figura 4.15) se observan picaduras superficiales. No obstante, para una misma matriz, las fibras AR se conservan mejor que las fibras E, con lo que las resistencias mecánicas también se mantienen por encima. El detrimento de resistencias puede ser atribuido en mayor medida a la penetración de productos de hidratación entre las fibras, que al ataque químico de las fibras AR. Se puede afirmar observando las micrografías de las series E que mientras la degradación de las fibras E está gobernada por corrosión de las capas superficiales de las fibras, la degradación de las fibras AR está gobernada por oquedades, las cuales son detenidas en las capas ricas en ZrO_2 .

Figura 4.16
Mecanismo de degradación de las fibras AR [40]

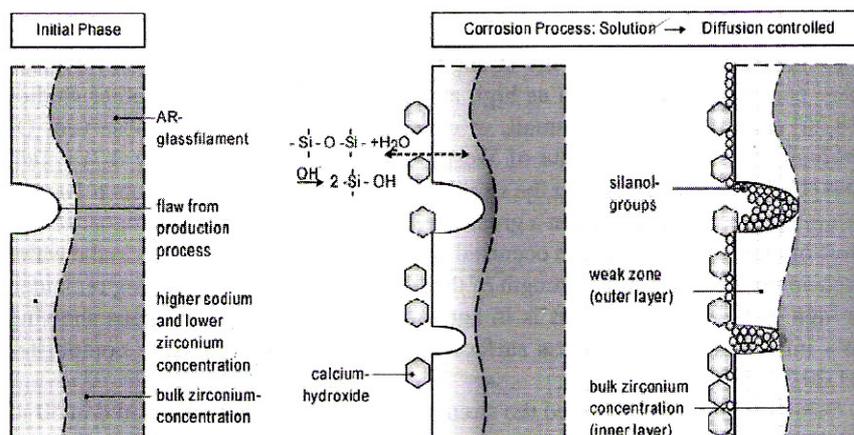
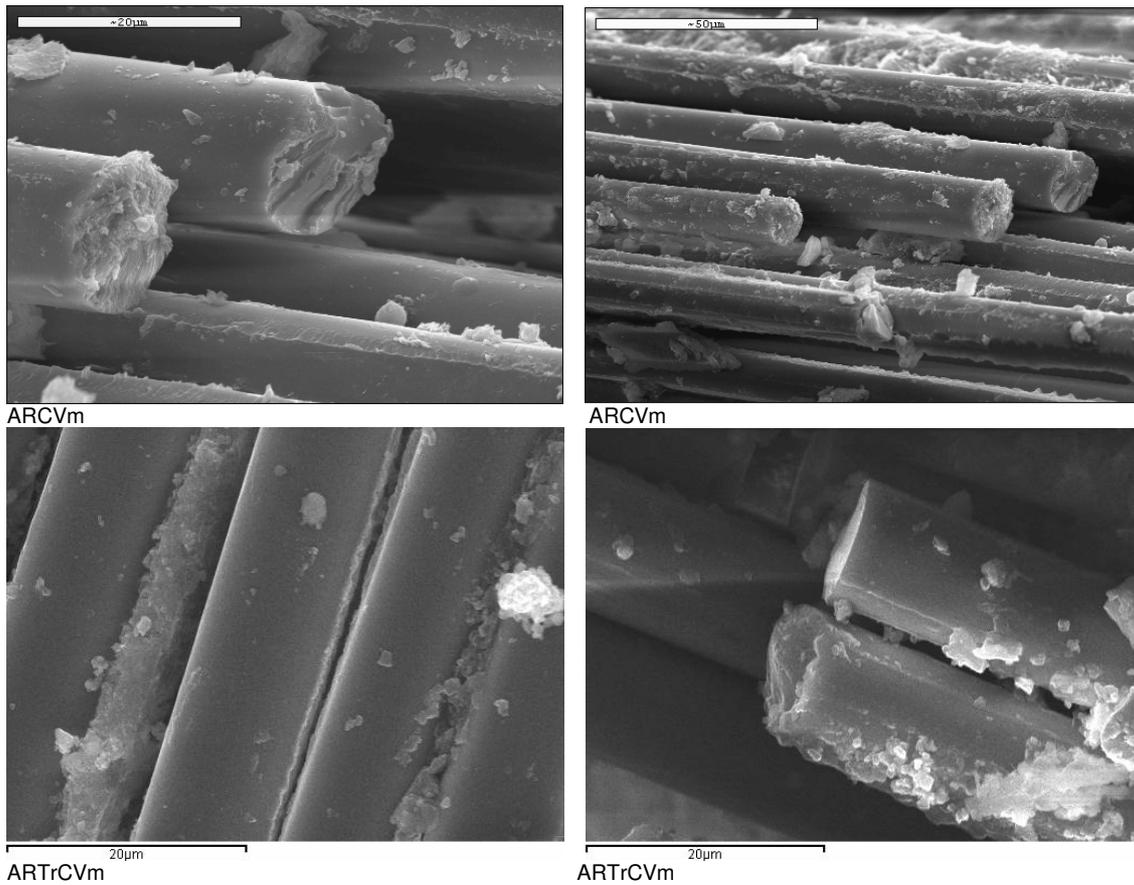


Figura 4.16
Muestras ARCVm (arriba) y ARTrCVm (abajo)



En las muestras con CVm no se muestran picaduras lo que demuestra que no existe ataque químico de la fibra tras el envejecimiento. Sin embargo, también existen productos de hidratación entre las fibras que provocan su descohesión. La adición de ceniza volante en grandes porcentajes de sustitución es una medida eficaz para la durabilidad de los morteros GRC fabricados con fibra de vidrio tipo AR. La CVm retrasa la degradación química y por tanto desacelera el detrimento de tenacidad del material.

5. Conclusiones

De las experiencias realizadas sobre los morteros de GRC en este estudio se puede concluir lo siguiente:

La sustitución parcial de cemento por ceniza volante, consigue frenar el proceso de degradación de la fibra AR, incrementándose las resistencias a flexión con el envejecimiento.

El incremento de resistencias observado en todos los morteros ensayados, es debido a la densificación de la matriz por proceso de hidratación del cemento, y por efecto puzolánico. El efecto sobre la fibra E es menos acusado consiguiendo, al menos, mantener las resistencias durante el envejecimiento.

El mecanismo de degradación es diferente en las fibras AR y en las fibras E. Las fibras E son atacadas en la totalidad de su superficie mientras que las fibras AR son atacadas puntualmente en las zonas menos ricas en óxido de circonio.

Las puzolanas de tiempo de reacción largo como la ceniza volante, no consiguen desacelerar el proceso de ataque de la fibra E, ya que la velocidad de degradación de es muy elevada a tiempos cortos.

Para las fibras AR, el efecto del tratamiento previo de la fibra con lechada de CVM, consigue retener las resistencias con el envejecimiento. No obstante, a 28 días el tratamiento incide de forma negativa sobre la resistencia.

La pérdida de resistencia en las fibras AR puede explicarse por falta de adherencia fibra-matriz, al no haber reaccionado la ceniza volante en la interfase, y/o por la penetración de partículas de CVM entre los filamentos de las fibras, provocando el debilitamiento de las mismas.

La adición de CVM en grandes porcentajes de sustitución es más efectivo, que el efecto del tratamiento.

La composición del ensimaje de las fibras AR está preparada para morteros de cemento, no siendo así en las fibras E. Una composición de ensimaje preparada para matrices de cemento sobre las fibras E, ayudaría a garantizar la durabilidad de los morteros GRC fabricados con fibras E. No obstante nunca podría tomarse como medida única dada la vulnerabilidad de la composición del vidrio E en ambientes alcalinos.

El tipo de fibra tiene escasa influencia en el comportamiento a compresión de los morteros de GRC fabricados según las condiciones de este estudio. Los resultados de resistencias a compresión, no muestran una tendencia claramente diferenciadas para fibras AR y E.

6. Propuestas investigadoras

La ceniza volante es una puzolana de reacción lenta aunque ésta haya sido activada mecánicamente. El tiempo en el que la ceniza volante muestra actividad puzolánica es excesivo para las fibras tipo E, donde el ataque químico es más rápido y severo que en las fibras de tipo AR. Por ello, la mejora de la durabilidad mediante puzolanas, de morteros GRC fabricados con fibra E requiere:

- La determinación de la velocidad de degradación de fibra E, con el fin de seleccionar una puzolana apropiada, o combinación de ellas, que muestre un claro comportamiento puzolánico a tiempos cortos y consiga desacelerar la degradación de la fibra a un valor de resistencia suficientemente alto.
- Estudios del valor del pH umbral que garantice un ataque químico mínimo al vidrio E.
- Uso de ensimajes en fibras E que consigan mantener la integridad de la fibra en las matrices de cemento.

7. Bibliografía

- [1] K.L. Biryukovich et al. *Glass-fibre reinforced cement*. Civil Engineering Research Association. 1965
- [2] M.W. Fordyce, R.G. Wodehouse. *GRC and Buildings*. Butterworth & Co. Publishers Ltd. 1983
- [3] A. Bentur, S. Mindess. *Fibre Reinforced Cementitious Composites*. Modern Concrete Technology. 2ª Edición Taylor&Francis. 2007
- [4] P. Purnell et al. *Accelerated ageing characteristics of glass-fibre reinforced cement made with new cementitious matrices*. Composites Part A 30 (1999) 1073-1080.
- [5] L. Sánchez Paradela, V. Sánchez Gálvez. *Los cementos reforzados con fibra de vidrio*. Informes de la construcción 1991
- [6] B.A. Proctor et al. *Developments in the Assessment and Performance of GRC over 10 Years*. Composites 13 (1982) 173-179.
- [7] L. Sánchez Paradela, A. del Águila. *El envejecimiento de las pastas de cemento reforzadas con fibra de vidrio*. Materiales de la construcción 42 nº 226, 1992 65-71
- [8] P.J.M. Bartos, Wenzhong Zhu. *Effect of Microsilica and Acrylic Polymer treatment on the Ageing of GRC*. Cement & Concrete Composites 18 (1996) 31-39.
- [9] A. Bentur, S. Diamond. *Direct incorporation of silica fume into glass fibre strands as a means for developing GFRC composites of improved durability*. The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete vol. 9, nº 3, 1987.
- [10] S. Marikunte et al. *Durability of Glass Fiber Reinforced Cement Composites: Effect of Silica Fume and Metakaolin*. Advanced Cement Based Materials 5 (1997) 100-108.
- [11] J. Payá et al. *Morteros compuestos con fibras AR y puzolana procedente de catalizadores FCC usados: Resultados preliminares*. Congreso AEMAC 2003, Zaragoza.
- [12] Wen Liang et al. *Development of a New Alkali Resistant Coating*. Journal of Sol-Gel Science and Technology 27 (2003) 309-313
- [13] Wen Liang et al. *Improved properties of GRC composites using commercial E-glass fibers with new coatings*. Materials Research Bulletin 37 (2002) 641-646
- [14] Wen Liang. *Chemical Interactions Between Cement and E-Glass Fibers with a CaO BaO SiO₂ TiO₂ Coating*. Journal American Ceramic Society 88 2005 3507 3508

- [15] Qian Xiao-qian, Zhan Shu-lin. *Enhancement of durability of glass fiber reinforced cement with PVA*. Journal of Zhejiang University Science 3, 2 (2002) 181-187
- [16] Y. Zhang, W. Sun, L. Shang and G. Pan, *The Effect of High Content of Fly Ash on the Properties of Glass fiber Reinforced Cementitious Composites*. Cement and Concrete Research, vol. 27, nº 12, 1885-1891, 1997
- [17] J. Paya et al. *Reusing fly ash in glass fibre reinforced cement: A new generation of high quality GRC composites*. Waste Management 27 (2007) 1416-1421.
- [18] L. F. Lalinde. *Una aportación al estudio de GRC con materiales puzolánicos: Adición de cenizas volantes de central termoeléctrica de carbón*. Diploma de estudios avanzados, 2005, Universidad Politécnica de Valencia.
- [19] C. León. *Efecto de la incorporación de residuo de catalizador FCC sobre el comportamiento de morteros de cemento reforzados con fibras AR*. Diploma de estudios avanzados, 2002, Universidad Politécnica de Valencia.
- [20] J. Péra, J. Ambroise. *New applications of calcium sulfoaluminate cement*. Cement and Concrete Research 34 2004 671 676
- [21] H. Cuypers et al. *Durability of glass fibre reinforced composites experimental methods and results*. Composites Part A 37 (2006) 207-215.
- [22] P. Purnell et al. *Super critical carbonation of glass-fibre reinforced cement, Part 1: mechanical testing and chemical analysis*. Composites Part A 32 (2001) 1777-1787.
- [23] F. Amahjour. *Estudio de la reactividad de puzolanas artificiales: Cenizas volantes y humo de sílice y su reutilización en ingeniería civil*. Tesis doctoral (2000), Universidad Politécnica de Valencia.
- [24] UNE EN 197-1:2000. *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*.
- [25] ASTM C 618-84. *Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete*.
- [26] A. Wang et al. *Fly ash effects: I. The morphological effect of fly ash*. Cement and Concrete Research 33 (2003) 2023-2029.
- [27] Miravete Antonio et al., *Materiales compuestos. Tomo I*. Ed. Antonio Miravete. Zaragoza, 2000
- [28] Comino Almenara, P. I., *El GRC material compuesto de matriz de cemento reforzado con fibras de vidrio resistente a los álcalis*. Cemento-Hormigón n.847 (2003) 52-79.

- [29] F. A. Mirza, P. Soroushian. *Effects of alkali-resistant glass fiber reinforcement on crack and temperature resistance of lightweight concrete*. Cement & Concrete Composites 24 (2003) 223-227.
- [30] R. M de Gutiérrez et al, *Effect of pozzolans on the performance of fiber-reinforced mortars*. Cement & Concrete Composites 27 (2005) 593-598.
- [31] P. Purnell. *Interpretation of climatic temperature variations for accelerated ageing models*. Journal of Materials Science 39 (2004) 113-118.
- [32] UNE ENV 1170-8:1997 *Productos Prefabricados de hormigón. Método de ensayo con cemento armado con fibra de vidrio. Ensayo de tipo de ciclo climático*.
- [33] B. Mu et al. *Improving bond between fiber mesh and cementitious matrix*. Cement and Concrete Research 32 (2002) 783-787.
- [34] P. Purnell et al. *A static fatigue model for the durability of glass fibre reinforced cement*. Journal of Materials Science 36 (2001) 5385-5390.
- [35] BASF Construction Chemicals España. Ficha técnica del producto. Edición 07/05/2007.
- [36] UNE EN 196-1:2005. *Métodos de ensayos de cementos. Determinación de resistencias mecánicas*.
- [37] D.R. Askeland. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Internacional Thompson Editores. Universidad de Missouri-Rolla. 1998
- [38] X. Pu. *Investigation on pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index*. Cement and Concrete Research 29 (1999), 951-955.
- [39] D. Hull. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge Solis State Science Series, Cambridge University Press, Inglaterra, 1981.
- [40] J. Orłowsky et al. *Durability modelling of glass fibre reinforcement in cementitious environment*. Mater. Struct. 38 (2005) 155-162