



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Matrices Cementicias Multifuncionales
Mediante Adición de Nanofibras de Carbono

Óscar Galao Malo



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

TESIS DOCTORAL

Matrices Cementicias Multifuncionales Mediante Adición de Nanofibras de Carbono

Autor: Óscar Galao Malo



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Directores: Dr. Pedro Garcés Terradillos

Dr. Emilio M. Zornoza Gómez



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departamento de Ingeniería de la Construcción,
Obras Públicas e Infraestructura Urbana

PROGRAMA DE DOCTORADO: INGENIERÍA DE LOS MATERIALES, DEL AGUA Y DEL TERRENO

2012

AGRADECIMIENTOS

Son muy pocos los privilegiados a los que el destino les ofrece la oportunidad de parar y ver. Es este sin duda uno de esos momentos y he aquí uno de ellos. El camino ha sido muy duro, la vida parece poner obstáculos insalvables, y es entonces cuando te das cuenta de que es sólo la gente que te acompaña en el camino quienes te hacen avanzar. El día a día no te permite ser consciente de cada instante, pero una vez en la posada recuerdas con increíble precisión cada tropiezo y cada sombra que te cobijó.

Son muchos en mi caso quienes me han acompañado, siempre dos pasos por delante, y sin duda constituiría un nuevo y extenso capítulo el mencionarlos a todos. Perdón a todos los no mencionados.

Gracias a Chema, del taller mecánico, y a Paco Tárraga y equipo, del taller eléctrico, por conformar y arreglar todos los desaguizados. Mil gracias a Manuel Pérez (UA) por sus valiosos comentarios sobre el análisis de onda del dispositivo EMI y por las charlas sobre el bien y el mal, a Luis Carretero (UMH) y a Florentino Jiménez (UPM) por mostrar luz sobre el oscuro mundo del apantallamiento de ondas.

Gracias a todos los compañeros del despacho. Gracias David por tu serenidad contagiosa, gracias Pilar por las disertaciones lingüísticas. Gracias a todos los compañeros de los laboratorios; Pedro Arias y sus noticias “cuentadas”, Antonio (espero que sigas contando año tras año nuestras aventuras marineras), José Gabi (gracias, gracias por tu apoyo permanente), gracias Víctor por tu paciencia.

Quiero agradecer muy especialmente a Carlos, Guillem y Tanis que me permitieran entrar en su “club”, aunque más de una vez “el nuevo” haya podido desentonar.

Gracias, Luis G^a Andión por ser el referente de todos, en lo académico, lo profesional y lo humano.

Infinitamente más complicado que la tesis es expresar con palabras mi gratitud hacia Javier Baeza. Desde luego este trabajo sólo ha sido posible gracias a tu apoyo diario, y a tu colorida (en lo humano y lo divino) Yordhana. Espero que me permitas seguir abusando de tu sabiduría.

Ha sido un privilegio y un honor contar con la tutela de Emilio; gracias por no cejar en el empeño.

Pedro, gracias por permitirme, sin duda inmerecidamente, acceder a este mundo de la ciencia y la investigación, tan extraordinario, tan elitista (en el mejor de los sentidos posibles). En el fondo sólo tu empeño personal es el que me ha permitido seguir adelante. Hemos pasado momentos muy duros y siempre, siempre, has estado ahí; aunque tu cátedra es alentadora, tu humanismo es doctrinal ¡Oh capitán, mi capitán!; soy de los marineros que llorarán.

Han sido estos unos años increíbles en lo académico, pero especialmente duros en lo personal. Sólo el apoyo de mi familia me ha permitido centrarme en este sueño. Gracias mamá, David, Roberto e Iván, por dejarme ser. Y a pesar de todo, el soporte académico y familiar, todas estas páginas estarían sencillamente en blanco sin mi amor, Cárol, quien ha sacrificado todo durante, quizás, los años más duros de su vida, para permitirme completarlas. Sencillamente nada tendría sentido sin ti.

¡GRACIAS!

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN DE LA TESIS

La principal función del hormigón es la estructural. Frente a sus características dieléctricas, la adición a la pasta de materiales conductores (fibra, nanofibras o nanotubos de carbono, polvo de grafito, fibras metálicas, etc.) lo puede transformar en un material conductor, estableciéndose así la posibilidad de realizar más funciones que la estrictamente estructural, es decir transformándose en un material cementicio conductor multifuncional (MCCM). Obviamente, de ser incorporados a materiales estructurales, es imprescindible que estos “nuevos materiales” no vean mermado su comportamiento mecánico ni su durabilidad. Entre las funciones que puede desarrollar un material cementicio conductor están la percepción de la deformación y del daño estructural, el apantallamiento de ondas electromagnéticas, la térmica (acción contra las heladas o calefacción de estancias), su utilización como ánodo en la técnica de extracción electroquímica de cloruros o la protección catódica, entre otras muchas. El ahorro económico que supondría esta implementación ya justifica por sí solo la necesidad de análisis científicos en profundidad.

En las últimas décadas se han presentado a la comunidad científica un número significativo de estudios sobre distintas matrices con adición de fibras de carbono, polvo de grafito o fibras de acero, como elemento conductor. Por otra parte, más recientemente la nanotecnología ha experimentado tremendos avances en muy distintos ámbitos científicos. Dentro de este campo destacan especialmente los nanotubos de carbono (NTC) y las nanofibras de carbono (NFC) por sus apreciables cualidades mecánicas, térmicas y eléctricas. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de avances en muy diversos materiales compuestos y aplicaciones prácticas (componentes electrónicos, sensores, matrices poliméricas, metálicas o cerámicas, etc.) se ha prestado escasa atención al potencial uso de aquellos en matrices cementicias. Es más, la mayoría de estos trabajos se han centrado más en la utilización de NTC que en la de NFC. Ambos poseen

propiedades similares, pero el coste de estas últimas es mucho menor. Además de este problema económico, la ciencia se enfrenta a dos factores clave (fundamentales en la mejora del comportamiento final de los materiales compuestos) no resueltos actualmente: la dispersión de estos nanomateriales en las matrices y la unión entre ambos, el nanomaterial con la matriz.

Tanto el refuerzo estructural como las posibles aplicaciones prácticas son de interés para la ingeniería civil. Así, el presente trabajo se basa en el estudio de materiales cementicios con adición de NFC, dividiéndolo en dos partes claramente diferenciadas. En la primera, correspondiente al Capítulo II, se trata de avanzar en el conocimiento en cuanto a características mecánicas y a durabilidad; se estudia la velocidad de propagación de ultrasonidos, la resistencia a compresión, la resistencia a flexotracción, la densidad y la porosidad, de morteros con y sin sustitución de parte del cemento por humo de sílice (HS). Además se estudia la velocidad de hidratación de pastas, igualmente con y sin HS, así como la velocidad de corrosión de aceros embebidos en pastas de cemento, frente a fenómenos como la carbonatación y el ingreso de cloruros. En la segunda parte, correspondiente al Capítulo III, se trata de analizar la viabilidad de pastas de cemento con adición de NFC en distintas funciones y aplicaciones prácticas, como son:

- El apantallamiento de ondas electromagnéticas (EMI).
- La función térmica, con el objetivo final de elevar la temperatura de estancias o de prevenir y/o provocar el deshielo en infraestructuras viarias.
- La percepción de la deformación y del daño estructural.

El objetivo general de esta tesis es el estudio de materiales cementicios conductores multifuncionales (MCCM) con adición de nanofibras de carbono (NFC), que abordará dos aspectos distintos pero complementarios, desarrollados en las dos partes comentadas (caracterización físico-química y aplicaciones prácticas).

Se ha podido comprobar, de acuerdo a los parámetros estudiados, que la adición de NFC iguala o mejora el comportamiento mecánico de morteros de cemento, que produce una leve aceleración en el proceso de hidratación de pastas cementicias y que puede implicar un aumento de corrosión de las armaduras embebidas. En cuanto a las funciones analizadas, se obtuvieron apantallamientos EMI similares al patrón (0% NFC) para pastas hasta el 2% de adición de NFC, y superiores al 70% para pastas a partir de un 5% de NFC. Se comprobó que las pastas de cemento con un 5% de NFC fabricadas mediante proyección son posibles candidatas para aplicaciones térmicas como calefacción de estancias o deshielo de

infraestructuras. Se obtuvieron pastas capaces de percibir su propia deformación y su propio daño estructural. Por último, se fabricaron pastas que, a modo de sensor, adheridas a elementos estructurales, fueron capaces de percibir la deformación de éstos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN DE LA TESIS.....		III
TABLA DE CONTENIDO		VII
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....		1
1	INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE.....	3
1.1	MATERIALES CEMENTICIOS.....	4
1.1.1	REACCIONES DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO.....	4
1.1.2	HUMO DE SÍLICE.....	6
1.2	NANOTECNOLOGÍA.....	7
1.2.1	NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO.....	8
	NANOFIBRAS DE CARBONO GANF.....	11
1.3	MATERIALES CEMENTICIOS CONDUCTORES MULTIFUNCIONALES (MCCM) CON ADICIÓN DE NFC.....	13
1.3.1	INTRODUCCIÓN.....	14
1.3.2	DISPERSIÓN DE NFC.....	15
1.3.3	RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL HORMIGÓN.....	18
	MEDIDA DE LA RESISTIVIDAD ELÉCTRICA.....	20
1.3.4	PROPIEDADES MECÁNICAS.....	22
1.3.5	CORROSIÓN DE ARMADURAS.....	23
1.3.6	FUNCIÓN DE APANTALLAMIENTO DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS (EMI).....	26
	REFLEXIÓN.....	30
	ABSORCIÓN.....	30
	REFLEXIONES MÚLTIPLES.....	31
	EFECTIVIDAD DEL APANTALLAMIENTO (SE).....	32
	MÉTODO DE PÉRDIDAS POR INSERCIÓN.....	33
	PARÁMETROS S.....	36
	MATERIALES COMPUESTOS CEMENTICIOS CON ADICIÓN DE NFC PARA APANTALLAMIENTO EMI.....	38
1.3.7	FUNCIÓN DE CALEFACCIÓN.....	39
1.3.8	FUNCIÓN DE PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN Y DEL DAÑO ESTRUCTURAL.....	44
2	OBJETIVOS.....	47
	CAPÍTULO II: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	49
3	BLOQUE I: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MCCM CON NFC.....	51
3.1	ESTUDIO 1: PROPIEDADES MECÁNICAS EN MORTEROS DE CEMENTO CON ADICIÓN DE NFC (CON Y SIN HS).....	51
3.1.1	INTRODUCCIÓN.....	51
3.1.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	52

3.1.2.1	Materiales.....	52
3.1.2.2	Dispersión de NFC.....	52
3.1.2.3	Dosificación y preparación de las probetas.....	53
3.1.2.4	Descripción de los ensayos.....	54
	VELOCIDAD DE PASO DE ULTRASONIDOS (VPU).....	54
	ENSAYO DE RESISTENCIA A FLEXOTRACCIÓN.....	55
	ENSAYO DE RESISTENCIA A COMPRESIÓN SIMPLE.....	56
	DENSIDAD EN BALANZA HIDROSTÁTICA.....	57
	POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO (PIM).....	58
3.1.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	61
3.1.3.1	Características mecánicas.....	61
	MORTEROS CON ADICIÓN DE NFC Y SIN HS.....	61
	MORTEROS CON ADICIÓN DE NFC Y SUSTITUCIÓN DE UN 10% EN MASA DEL CEMENTO POR HS.....	68
3.1.4	CONCLUSIONES.....	77
3.2	ESTUDIO 2: VELOCIDAD DE HIDRATACIÓN EN PASTAS DE CEMENTO CON ADICIÓN DE NFC (CON Y SIN HS), POR TERMOGRAVIMETRÍA.....	79
3.2.1	INTRODUCCIÓN.....	79
3.2.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	79
3.2.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	80
3.2.4	CONCLUSIONES.....	84
3.3	ESTUDIO 3: CORROSIÓN DE BARRAS DE ACERO EMBEBIDAS EN PASTAS DE CEMENTO CON DIFERENTES PORCENTAJES DE NFC.....	85
3.3.1	INTRODUCCIÓN.....	85
3.3.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	85
3.3.2.1	Materiales.....	85
3.3.2.1	Descripción de los ensayos.....	86
3.3.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	88
3.3.4	CONCLUSIONES.....	90
	CAPÍTULO III: APLICACIONES PRÁCTICAS.....	91
4	BLOQUE II: FUNCIÓN DE APANTALLAMIENTO EML.....	93
4.1	INTRODUCCIÓN.....	93
4.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	93
	FABRICACIÓN DE PROBETAS.....	93
	CALIBRACIÓN.....	94
	DISPOSITIVO DE MEDIDA.....	95
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	99
4.4	CONCLUSIONES.....	102
5	BLOQUE III: FUNCIÓN DE CALEFACCIÓN.....	103
5.1	INTRODUCCIÓN.....	103
5.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	103
5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	107
	INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NFC Y DEL POTENCIAL IMPUESTO EN LA VARIACIÓN DE TEMPERATURA DE LA PASTA.....	108
	VELOCIDADES MÁXIMAS DE VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA.....	112
	COMPORTAMIENTO DE LA CORRIENTE APLICADA EN CADA CASO.....	113
	VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE DE LA PROBETA.....	116
	ENERGÍA CONSUMIDA EN kWh Y COSTE EN EUROS, PARA INCREMENTOS DE 10 °C, EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL IMPUESTO.....	116
5.4	CONCLUSIONES.....	118
6	BLOQUE IV: FUNCIÓN DE PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN Y DEL DAÑO ESTRUCTURAL.....	119
6.1	ESTUDIO 1: PROBETAS 4x4x16 cm ³	120
6.1.1	INTRODUCCIÓN.....	120
6.1.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	120
	FABRICACIÓN PROBETAS.....	120
	ENSAYO DE PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN.....	122
	ENSAYO DE PERCEPCIÓN DEL DAÑO.....	123
6.1.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	123
6.1.3.1	Percepción de la deformación.....	123

	ENSAYOS MECÁNICOS PREVIOS.....	123
	INFLUENCIA DE LA EDAD DE CURADO Y DE LA CORRIENTE APLICADA.....	124
	INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CARGA.....	127
	INFLUENCIA DE LA CARGA APLICADA.....	129
	ANÁLISIS DEL FACTOR DE GALGA COMO PARÁMETRO REPRESENTATIVO DE LA PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN.....	137
6.1.3.2	Percepción del daño estructural.....	139
6.1.4	CONCLUSIONES	146
6.2	ESTUDIO 2: SENSORES ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS DE HORMIGÓN EN MASA (Ø15x30)	147
6.2.1	INTRODUCCIÓN	147
6.2.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	148
	PROBETAS CILÍNDRICAS EMPLEADAS.....	148
	FABRICACIÓN DE LOS SENSORES.....	148
	ANÁLISIS DE LA RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS SENSORES.....	149
	COLOCACIÓN DE LOS SENSORES EN LAS PROBETAS.....	150
	ENSAYO DE PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN.....	152
	ENSAYO DE PERCEPCIÓN DEL DAÑO.....	154
6.2.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	155
6.2.3.1	Resistividad eléctrica de los sensores.....	155
6.2.3.2	Percepción de la deformación.....	157
	PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN DE SENSORES (SIN GALGAS) ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS.....	157
	PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN DE SENSORES (CON GALGAS) ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS.....	166
6.2.3.3	Percepción del daño estructural.....	173
	PERCEPCIÓN DEL DAÑO ESTRUCTURAL MEDIANTE SENSORES (SIN GALGAS) ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS.....	173
	PERCEPCIÓN DEL DAÑO ESTRUCTURAL MEDIANTE SENSORES (CON GALGAS) ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS.....	175
6.2.4	CONCLUSIONES	178
6.3	ESTUDIO 3: SENSORES ADHERIDOS A UN ELEMENTO ESTRUCTURAL (VIGA DE H.A.)	179
6.3.1	INTRODUCCIÓN	179
6.3.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	180
6.3.2.1	Viga de hormigón armado.....	180
6.3.2.2	Placa 20x16x0.7 cm ³	181
6.3.2.3	Sensores 2x2x8 cm ³	182
6.3.2.4	Ensayos.....	183
6.3.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	184
6.3.3.1	Percepción de la deformación en sensor tipo placa.....	184
6.3.3.2	Percepción de la deformación en sensores de 2x2x8 cm ³	185
6.3.3.3	Percepción de daño en sensor tipo placa.....	187
6.3.3.4	Percepción de daño en sensores de 2x2x8 cm ³	188
6.3.4	CONCLUSIONES	190
	CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES GENERALES Y FUTURAS CONTRIBUCIONES	191
7	CONCLUSIONES GENERALES	193
8	FUTURAS CONTRIBUCIONES	195
	CAPÍTULO V: REFERENCIAS E ÍNDICES	197
9	REFERENCIAS	199
10	ÍNDICES	211
	ÍNDICE DE TABLAS.....	211
	ÍNDICE DE FIGURAS.....	213
	ÍNDICE DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS.....	221



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1 INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

El hormigón es con diferencia el material de construcción más empleado en la actualidad, a nivel global. Los problemas, frente a esfuerzos de tracción y de fragilidad, que presenta el hormigón en masa fueron ampliamente mejorados desde mediados del siglo XIX mediante la inclusión de barras de acero, dotando entonces al hormigón, armado, de cierta resistencia a la tracción y ductilidad. Aunque en la actualidad se conocen ampliamente las características y cualidades del hormigón armado, desde hace varias décadas la comunidad científica viene desarrollando la idea de reforzar el hormigón con macro y microfibras como medio de control del crecimiento de fisuras [1-7]; en el fondo subyace la idea, actualmente utópica, de sustituir las barras de acero por multitud de pequeñas fibras incorporadas directamente a la matriz durante el amasado. Los esfuerzos de tracción serían asumidos por la unión matriz-fibras en vez de por la unión matriz-barras de acero. Además el uso de fibras discretas implicaría distribuciones de tensiones más uniformes. Obviamente el ahorro económico también podría ser muy importante dado que la ejecución de las obras sería mucho más sencilla al evitar todo el proceso de fabricación y colocación de las armaduras.

La nueva generación de nanofilamentos de carbono posee excepcionales propiedades mecánicas, químicas, eléctricas y térmicas, aplicándose ya de forma extensiva en matrices poliméricas con excelentes resultados [8-13]. Por su capacidad de controlar el crecimiento de fisuras en la nanoescala, se podría prevenir el crecimiento de fisuras en la microescala. Estos nanofilamentos, tanto nanotubos de carbono (NTC) como nanofibras de carbono (NFC), podrían ser una alternativa o un complemento viable a las fibras tradicionales, así como futuros candidatos para la próxima generación de estructuras y materiales cementicios de altas prestaciones y multifuncionales [14]. Este último aspecto, la multifuncionalidad, supone un novedoso y extenso campo insuficientemente explorado, y dentro de éste, los materiales conductores multifuncionales. La adición de estos materiales convierte un material dieléctrico como el hormigón en conductor de la electricidad, lo que implica una revolución tecnológica en sí misma. Esta revolución puede ser abordada por dos vías distintas pero complementarias. Por un lado, la inclusión de materiales conductores en el material cementicio, sin empeorar sus cualidades resistentes y su durabilidad, supondría poder emplear el propio elemento estructural para otras funciones cuyo abanico puede ser tan amplio como la imaginación de los investigadores. La segunda vía deja a un lado el carácter principal estructural, mediante la aplicación de pastas (o morteros) de

cemento que pudieran llevar a cabo una o diversas funciones al mismo tiempo, según los requerimientos de cada momento. Es decir, la aplicación de una pasta cementicia conductora sobre una estructura de hormigón armado convencional, permitiría monitorizar su deformación (y por tanto controlar su vida útil), podría calentar la estancia (algo similar al mecanismo del suelo radiante), apantallar ondas electromagnéticas no deseadas, o utilizarse, la misma pasta, en caso necesario, como ánodo para la técnica de extracción electroquímica de cloruros, entre otras muchas aplicaciones. Obviamente, como se indicaba anteriormente, esta segunda vía podría llegar a ser complementaria de la primera.

Para una correcta utilización de NTC y NFC, se deben abordar cuatro importantes aspectos: buena dispersión, alineación uniforme en el sentido de máximos esfuerzos (esencialmente para refuerzo de la matriz cementicia y en el caso de no ser requerido isotropismo), gran relación de aspecto y óptima adherencia con la matriz, todos ellos escasamente investigados. De hecho, los numerosos estudios realizados en el mundo de las matrices poliméricas y cerámicas no se han producido en el mundo de las matrices cementicias. Las gigantescas dimensiones del mercado del hormigón parecen haberlo convertido en un negocio anclado en el pasado, con inercia suficiente para dejar escapar actualizaciones innovadoras. En cualquier caso el elevado coste de estos nanomateriales ha supuesto probablemente el mayor escollo a salvar, aunque el incremento continuo de producción, fundamentalmente debido a su uso en otras matrices, está permitiendo que su precio descienda año tras año.

1.1 MATERIALES CEMENTICIOS

1.1.1 REACCIONES DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO

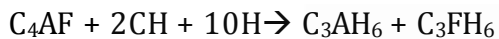
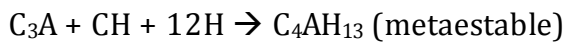
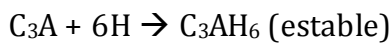
Se entiende por cemento al producto resultante de la cocción de caliza y arcilla y posterior mezcla con yeso y molienda. La clasificación y propiedades de los diferentes tipos de cementos comercializables actualmente en España se encuentran recogidas en el Pliego de Recepción de Cementos (RC-08). La mezcla homogénea y fina de caliza y arcilla, una vez sinterizada, da lugar a un producto llamado “clínker”, que tras molido y mezclado con yeso en proporción inferior al 3% forma un conglomerante hidráulico llamado “cemento Portland”, inventado a principios del siglo XIX por Joseph Aspdin.

El clínker de cemento Portland contiene fundamentalmente cuatro fases minerales:

- Silicato tricálcico o alita, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S).
- Silicato bicálcico o belita, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S).
- Aluminato tricálcico, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A).
- Ferrito-aluminato tetracálcico, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF).

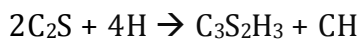
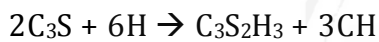
En pequeñas proporciones pueden encontrarse óxidos de calcio y de magnesio libres, indeseables por poder causar reacciones expansivas, así como sulfatos alcalinos y otros compuestos en estado amorfo o vítreo.

Al amasarse el cemento con el agua, los primeros componentes en hidratarse son los no silicatados, reacción responsable del fraguado de la mezcla, al formarse un gel que envuelve los granos:



Donde CH representa la portlandita, es decir, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y H representa H_2O .

Sin embargo, el endurecimiento final de la mezcla, y la principal ganancia de resistencia mecánica se debe a la hidratación de los componentes silicatados:



Donde $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ representa la tobermorita o gel C-S-H.

El gel C-S-H está compuesto de partículas extremadamente pequeñas con una estructura laminar que tienden a aglomerarse en formaciones de unas pocas micras de tamaño, caracterizadas por espacios interlaminares de pequeñas dimensiones ($< 2 \text{ nm}$) y por una gran área superficial ($100\text{-}700 \text{ m}^2/\text{g}$). La Figura 1-1 muestra un modelo propuesto para describir esta estructura. Debido a la gran área superficial, el gel C-S-H puede dar una resistencia considerable a la pasta de cemento. El gel C-S-H representa aproximadamente el 50-60% del volumen de la pasta de cemento completamente hidratada.

La hidratación de los silicatos de calcio también produce cristales hexagonales de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, portlandita). Éstos tienen dimensiones del orden de unas pocas micras y ocupan entre el 20 y el 25% del volumen de sólidos. Aunque no contribuye a la resistencia de la pasta de cemento, la portlandita, así como el NaOH y el KOH que están presentes en pequeñas cantidades, son muy importantes en relación con la protección de las armaduras, porque dotan de un pH alcalino de hasta 13.5 a la disolución de los poros.

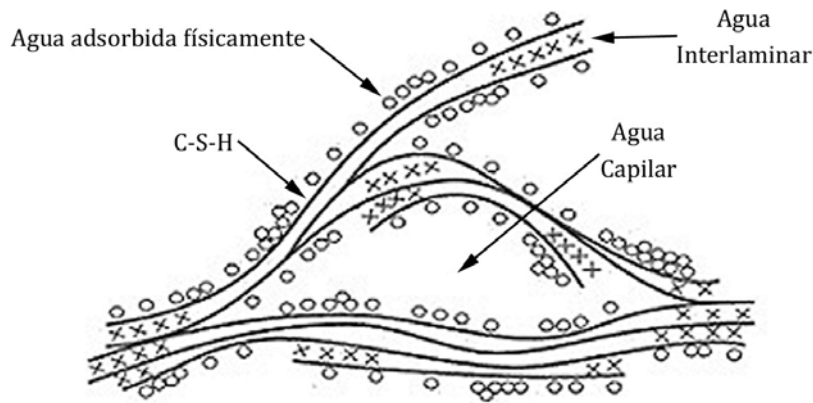


Figura 1-1. Modelo Ferman-Sereda para el gel C-S-H [15].

1.1.2 HUMO DE SÍLICE

Es hoy en día habitual adicionar al cemento materiales puzolánicos naturales o artificiales dado su interés en relación a la durabilidad del hormigón. Son principalmente materiales silíceos vítreos que pueden contener compuestos aluminosos pero que tienen un bajo contenido en calcio. No tienen propiedades ligantes por ellos mismos cuando se mezclan con agua, pero las adquieren en presencia de portlandita, dando lugar a productos de hidratación similares a los del cemento Portland.

El humo de sílice (HS) es un subproducto de la manufactura de silicio y de aleaciones de ferrosilicio. Consta de un polvo extremadamente fino de sílice amorfa (por lo que también es denominado microsíllice; aunque debe distinguirse del nanosíllice, con partículas de tamaño nanométrico). El tamaño medio de una partícula puede ser aproximadamente 100 veces menor que las de cemento Portland no hidratado y su área superficial específica es enorme comparada con la de cementos Portland ordinarios. El HS muestra una elevada actividad puzolánica [16, 17] y es también un filler muy efectivo [18, 19]. Su uso en la práctica está aceptado y regulado por la normativa existente [20].

Entre otras muchas, la adición de HS a las matrices cementicias mejora las resistencias a compresión [21-24], a tracción [23-26], a flexotracción [27] y a la abrasión [28, 29], así como propiedades dinámicas, como el amortiguamiento [21]. Además mejora la unión de la pasta con el acero de refuerzo [30], la resistencia a la corrosión [31-33] y la resistencia frente a ataques químicos [34, 35] y reduce la porosidad [36, 37]. Por otro lado se ha comprobado que mejora la dispersión de fibras en materiales compuestos cementicios [38, 39]. Sin embargo empeora la trabajabilidad [40, 41], por lo que su uso suele venir acompañado con el de superplastificantes, y además puede reducir la reserva alcalina del hormigón, lo

que debe tenerse en cuenta en el caso de ambientes que produzcan una importante carbonatación del hormigón. Otro aspecto a tener en cuenta es la posible heterogeneidad, que debe ser controlada con especial cuidado por parte de las centrales de hormigonado. Su eficacia queda muy mermada si se adiciona en grandes cantidades, por lo que su empleo está limitado en la normativa española a un máximo del 10% de la masa del cemento. Dichas cualidades hacen viable la reducción de cemento a igualdad de condiciones de la pasta cementicia, lo que es de especial interés económico. Además el empleo de esta adición tiene importantes ventajas medioambientales al ser residuos (o productos secundarios) de otros procesos industriales.

La mejora en la dispersión producida durante el proceso de mezcla por la adición de HS en pastas de cemento ha sido estudiada con diversas microfibras (carbón, vidrio, polipropileno o acero) [36, 42].

1.2 NANOTECNOLOGÍA

El término nanotecnología fue introducido a la comunidad científica por el premio Nobel R. P. Feynman en 1959. Desde entonces ha habido tremendos avances en los campos de la química, la física y la biología a nivel molecular y atómico, es decir, en la nanoescala. Aunque el término nanotecnología se utiliza hoy en día indiscriminadamente para referirse a cualquier rama de la ciencia en la que intervienen partículas de muy pequeño tamaño, comúnmente se define como la comprensión, control y reestructuración de materia en el orden del nanómetro (generalmente menos de 100 nm) para crear materiales con nuevas propiedades y funciones fundamentales [43].

Hasta la fecha los avances y aplicaciones nanotecnológicas en el campo de los materiales de construcción han sido desiguales. Los principales avances vienen de la mano de la nanociencia de los materiales cementicios, con un incremento en el conocimiento y la comprensión de su comportamiento en la nanoescala (por ejemplo, propiedades mecánicas y estructurales de las principales fases hidratadas del cemento, el origen de la cohesión del cemento, la hidratación del cemento, interfases en el hormigón o los mecanismos de degradación). Los recientes avances en instrumentación para la observación y medida en la nanoescala están proporcionando nueva información sobre el hormigón, en algunos casos contradiciendo creencias previas (mediante microscopía de fuerza atómica se ha podido demostrar que el gel C-S-H no es una fase amorfa, sino una estructura bien ordenada de nanopartículas cuya formación se produce a partir de la aglomeración de porciones elementales con tamaños del orden de $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$) [43].

1.2.1 NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO

Los **nanotubos de carbono** (NTC), que fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima [44] y desarrollados a partir de ese año, son unos materiales formados únicamente por carbono, donde la unidad básica es un plano gráfico enrollado que forma un cilindro, dando lugar a unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros. Estos nanotubos presentaban diferentes estructuras en función de la orientación de los hexágonos del grafeno respecto del eje, o vector quiral. Existen los formados por un único cilindro, o nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, del inglés *single-walled carbon nanotube*), con diámetro entre 1 y 2 nm, y los nanotubos formados por 2 o más cilindros concéntricos, denominándose nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, del inglés *multi-walled carbon nanotube*).

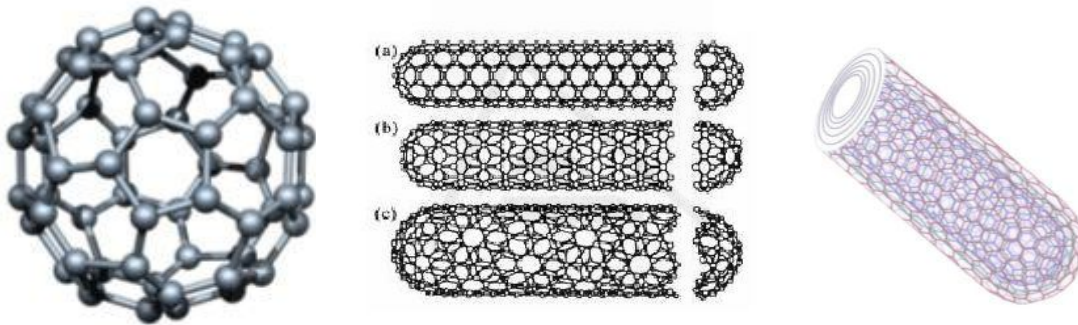


Figura 1-2. Fullerenos C₆₀ (izquierda), estructuras de diversos NTC de pared simple (centro) y NTC de pared múltiple (derecha).

Las **nanofibras de carbono** (NFC) son nanofilamentos generados catalíticamente, de dimensiones semejantes a los anteriores, pero con una disposición diferente de los planos de grafeno, siendo por tanto el hidrógeno necesario para la estabilización de estas estructuras.

La separación existente entre los NTC y las NFC no está del todo clara, pero la tendencia es a considerar las NFC como materiales intermedios entre las fibras micrométricas y los NTC. Los NTC fueron descubiertos y desarrollados por grupos de investigación que trabajaban sintetizando fullerenos (macromoléculas de carbono individuales, con estructuras cerradas formadas por varias decenas de átomos de carbono únicamente) vaporizando grafito. Por otro lado, las NFC fueron desarrolladas con objeto de producir unas fibras de carbono alternativas y más económicas, a las obtenidas por hilado, utilizando para ello precursores hidrocarburos en forma de vapor, motivo por el cual estas fibras son denominadas fibras de carbono crecidas en fase de vapor (VGCF, del inglés, *vapor grown carbon*

fiber; o bien s-VGCF, *sub-micron-VGCF*, para el caso de filamentos con diámetros inferiores a la micra).

Para encontrar el origen de ambos hay que remontarse bastante en el tiempo; el primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor data del 1889 y se debe a Hugues y Chambers [45], quienes patentaron en EEUU un procedimiento para su fabricación utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro. Hoy en día es Moriboru Endo el investigador más reconocido en el campo de los NTC y las NFC, quien ya en 1976 hablaba de fibras de carbono crecidas a partir de mezclas de benceno e hidrógeno usando hierro elemental como catalizador a temperaturas muy elevadas.

Se han descrito un total de cuatro tipos diferentes de NFC (véase la Figura 1-3):

Platelet. Los planos grafiticos son perpendiculares al eje, por lo que la conducción eléctrica no está favorecida en la dirección del eje del nanofilamento. Suelen obtenerse a partir de mezclas de CO/H₂, tanto con Fe como Ni de catalizadores, pudiendo dar los mismos reactivos otras estructuras dependiendo de la temperatura. Pueden ser tanto rectos con respecto al eje, como helicoidales, denominándose en ocasiones nanocoils a estos últimos. El metal suele estar en medio de la fibra, para un crecimiento bidireccional.

Fishbone o Herringbone. Los planos grafiticos están inclinados respecto al eje, siendo su sección poligonal por la geometría de la partícula catalítica. Pueden ser macizos o huecos. En el primer caso, la partícula suele estar en el centro (bidireccional), mientras que en el segundo suele estar en la punta. Estas nanofibras suelen obtenerse con Ni con cualquier fuente de hidrocarburos o CO.

Ribbon. Es un tipo de estructura de planos grafiticos paralelos al eje, que puede confundirse fácilmente con los MWNT cuando se analizan mediante TEM (microscopía electrónica de transmisión). No se conoce con exactitud cuándo se obtienen, especialmente si la fuente de carbono es etileno o metano.

Stacked cup. Semejante a la estructura Fishbone, excepto que son siempre huecas, el canal es siempre muy ancho y la sección de la nanofibra es circular. Existe una discrepancia sobre si la estructura es de conos apilados o si es un enrollamiento continuo en espiral, aunque recientes investigaciones apuntan a este último. Se obtienen con metano de fuente de carbono y en presencia de azufre. Únicamente se han obtenido por el método continuo del catalizador flotante.

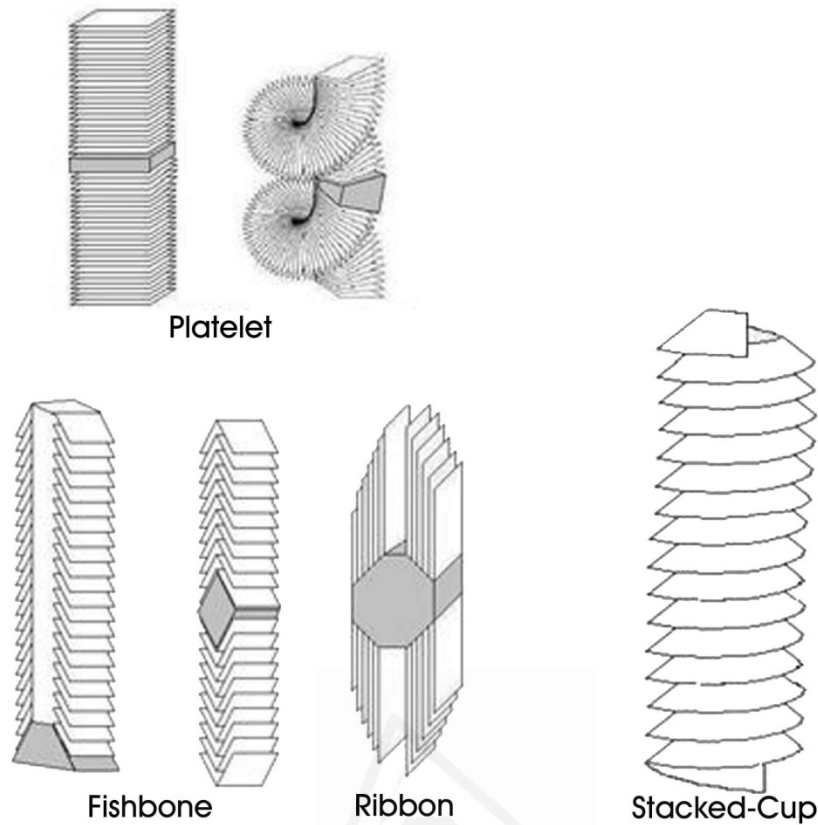


Figura 1-3. Tipos de NFC.

La estructura interna de las NFC es similar a la del grafito, lo que confiere a estas fibras propiedades como alta conductividad eléctrica y térmica, baja densidad, propiedades anticorrosivas, gran capacidad de adsorción y de lubricación, bajo coeficiente de expansión térmica y elevadas propiedades mecánicas. Estas propiedades, unidas a su elevada relación de aspecto (longitud/diámetro), convierten a las nanofibras en un material ideal para la fabricación de materiales compuestos. Se han investigado NFC cuyo módulo de elasticidad (o módulo de Young) era de 400 GPa, con una resistencia a tracción de 7 GPa [46]. Por otro lado se han desarrollado NTC con módulo de elasticidad de 1 TPa, resistencia a tracción de 60 GPa y deformación última de rotura del 12% [47].

Algunas de estas cualidades han sido ampliamente investigadas y desarrolladas en matrices poliméricas y cerámicas (actúan como refuerzo de la matriz y aportan al material compuesto sus propiedades térmicas y eléctricas), con excelentes resultados y aplicaciones prácticas de uso extendido en la actualidad. Actualmente los sectores industriales potenciales, dentro del campo de matrices poliméricas con NFC, son el automóvil, la aeronáutica, el deportivo, la defensa, las telecomunicaciones, el de piezas sometidas a rozamiento, el de turbinas de energía eólica, etc.

Los principales problemas a la hora de fabricar materiales compuestos con adición de nanofilamentos de carbono son: la débil unión entre nanomaterial y matriz, la trabajabilidad frente al amasado de las pastas y la dispersión del nanomaterial en la matriz. Además, como ya se ha comentado, su elevado coste hace inviable hoy en día muchas aplicaciones prácticas. En cualquier caso las NFC son mucho más baratas que los NTC, sin un detrimento excesivo de sus cualidades, por lo que aquellas son excelentes candidatas para sustituir parcialmente a las fibras de carbono convencional y a los NTC. Se espera que a medio plazo puedan suponer una alternativa viable a la mucho más extendida utilización de las tradicionales fibras de carbono micrométricas (obtenidas mediante hilado de un precursor de carbono, típicamente un polímero como el rayón, poliacrilonitrilo –PAN–, o brea –pitch–, y posteriores tratamientos térmicos en distintas atmósferas).

NANOFIBRAS DE CARBONO GANF

En el presente trabajo se utilizaron exclusivamente nanofibras de carbono suministradas por la mercantil Grupo Antolín (Burgos, España), y más concretamente, del catálogo disponible, se emplearon las denominadas GANF-4. Son fibras de carbono submicrométricas de crecimiento en fase vapor (s-VGCF) con elevada relación de aspecto y una estructura altamente grafitica, lo que les confiere excelentes propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica y térmica. Las nanofibras de carbono Grupo Antolín (GANF) presentan propiedades intrínsecas correspondientes al grafito altamente cristalino, y gracias a su pequeñísimo diámetro y su alta relación de aspecto son capaces de formar una red conductora percolativa efectiva en matrices poliméricas a muy bajos niveles de carga, proporcionando además piezas con acabados superficiales superiores a los que se obtienen con otro tipo de aditivos conductores.

Otras propiedades que convierten a las NFC en un extraordinario material para múltiples aplicaciones industriales son las siguientes:

- Coeficiente de expansión térmica moderado.
- Reciclabilidad de los compuestos poliméricos.
- Propiedades tribológicas (desgaste por fricción).
- Inertes frente a la corrosión.
- Elevada superficie específica.
- Mejora de propiedades mecánicas.

Las NFC crecidas en fase vapor por Grupo Antolín se producen de manera continua a partir de la descomposición de hidrocarburos en fase gaseosa en presencia de partículas catalíticas metálicas, por la técnica del catalizador flotante a temperaturas cercanas a 1100°C. Su precio es muy inferior al de los NTC.

Grupo Antolín es la primera empresa europea en producir a escala semi-industrial NFC a precios competitivos. La Tabla 1-1 muestra las principales propiedades de dos de los productos comerciales de Grupo Antolín, y la Figura 1-4 la distribución de tamaños de las GANF.

Tabla 1-1. Propiedades de las NFC Grupo Antolín.

PROPIEDADES	UNIDADES	GANF	GANF grafitizada
DIÁMETRO DE FIBRA (TEM)	nm	20-80	20-80
LONGITUD DE FIBRA (SEM)	m	>30	>30
DENSIDAD REAL	g/cm ³	>1.97	≈2.1
DENSIDAD APARENTE	g/cm ³	0.060	0.085
ENERGÍA SUPERFICIAL	mJ/m ²	≈100	-
SUPERFICIE ESPECIFICA BET (N ₂)	m ² /g	150-200	105-115
GRADO DE GRAFITIZACIÓN	%	≈70	≈100
RESISTIVIDAD ELÉCTRICA	ohm·m	1·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴
CONTENIDO EN CATALIZADOR	%	6-8	0.1 - 0.2

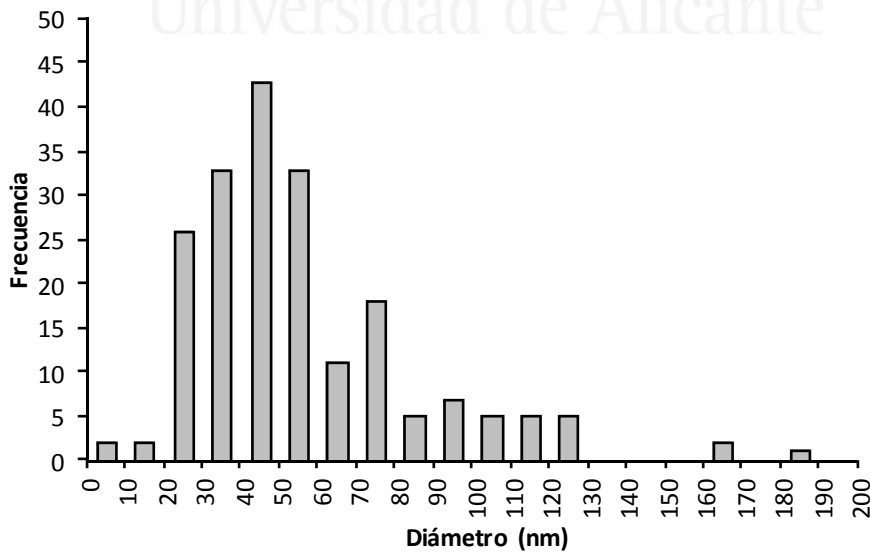


Figura 1-4. Distribución de diámetros NFC Grupo Antolín (TEM).

Son múltiples las aplicaciones que se están desarrollando entorno a las NFC. Dentro del Grupo Antolín destacan:

- Aeroespacial y aeronáutica: Pinturas y adhesivos conductores, sensores, sistemas de evacuación de calor, apantallamiento electromagnético, materiales compuestos ablativos para cohetes (escudos térmicos), antenas.
- Automóvil: Sistemas de combustible (depósitos, líneas, tapas de depósitos, bombas, conexiones, ...), componentes plásticos para pintado electrostático (carcasas de retrovisores, manillas de puertas, coberturas de airbag, parachoques, aletas, ...).
- Energía: Pilas de combustible (placas bipolares, soporte de catalizador, superconductores, baterías de ion-litio).
- Electrónica: Contenedores para transporte y almacenamiento de láminas de silicio y componentes electrónicos, componentes plásticos internos de equipos, equipamientos de habitación limpia.
- Textil: Textiles inteligentes.
- Química: Soportes de catalizadores.

Otra característica importante es su reciclabilidad; se espera que diversas directivas europeas obliguen a la sustitución de materiales como la fibra de vidrio, por lo que sectores como el automovilístico se verían muy afectados.

1.3 MATERIALES CEMENTICIOS CONDUCTORES MULTIFUNCIONALES (MCCM) CON ADICIÓN DE NFC

En este apartado se abordan los conceptos fundamentales relacionados con la presente tesis. Tras una breve introducción se analizará el estado actual de la cuestión que más dificulta la aplicación de las nanofibras de carbono (NFC) en las matrices cementicias, es decir, la dispersión. La propiedad que en mayor medida se ve modificada debido a la inclusión de materiales conductores en los materiales cementicios tradicionales, es la resistividad eléctrica, que se tratará más adelante. Tras esto se comentará algunos aspectos relevantes en cuanto a caracterización físico-química; propiedades mecánicas y corrosión de armaduras. Finalmente se analizan los fundamentos básicos de las tres funciones estudiadas: apantallamiento EMI, calefacción y percepción de la deformación.

1.3.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales cementicios (pastas, morteros y hormigones) presentan, en menor o mayor grado, un buen comportamiento mecánico. Tradicionalmente, la línea de investigación de los materiales cementicios empleados en obra civil y edificación ha estado orientada al estudio de sus propiedades mecánicas y su durabilidad, debido a su principal y única función estructural. No obstante, últimamente ha surgido una nueva tendencia en esta línea; la mejora de algunas propiedades (eléctricas principalmente) que permitan su aplicación en nuevas funciones complementarias (no estructurales), convirtiéndose en materiales multifuncionales. La elevada resistencia eléctrica de los materiales cementicios puede ser modificada mediante la adición de un material conductor (materiales carbonosos o fibras de acero), obteniéndose materiales compuestos conductores con un nuevo y amplio rango de aplicaciones, es decir, con un valor añadido. De esta manera se está transformando un material cementicio convencional en un material cementicio conductor multifuncional (MCCM).

Actualmente la demanda de estructuras “inteligentes”, capaces de detectar determinados estímulos y responder a ellos de forma adecuada, ha provocado que no sólo se busque emplear materiales de construcción con buenas propiedades mecánicas y de durabilidad, sino que se persigue utilizar materiales con otras funciones añadidas. Por ello en los últimos años muchas líneas de investigación trabajan en el desarrollo de materiales multifuncionales que combinen propiedades estructurales y funcionales [48-55].

La multifuncionalidad consiste en aprovechar el propio material estructural para realizar otras funciones no estructurales, sin necesidad de ningún tipo de dispositivo externo. De esta forma se reduce el coste, se simplifica el diseño, mejora la durabilidad, aumenta el volumen funcional, puesto que la función la lleva a cabo toda la estructura, y se minimiza la degradación de las propiedades mecánicas que normalmente se produce al usar dispositivos embebidos.

No obstante, dejando a un lado las funciones estructurales, es posible crear MCCM (pastas o morteros) que sean capaces de llevar a cabo múltiples funciones sin necesidad de aportar propiedades resistentes. Estos materiales compuestos podrían ser adheridos a las estructuras convencionales (mediante proyección o mediante adhesión con resinas) para dotarlas de nuevas propiedades. Esta nueva vía de trabajo es, por supuesto, complementaria a la anterior, permitiéndonos avanzar tecnológicamente por dos frentes distintos.

Las propiedades funcionales incluyen la función de percepción de deformación [56], percepción de daño, sensor de temperatura, control térmico [49], reducción de vibraciones [54], apantallamiento de ondas electromagnéticas

[53,55] y como ánodo para extracción electroquímica de cloruros, entre otras. La multifuncionalidad se consigue incorporando al material compuesto de matriz cementicia distintas adiciones, como materiales carbonosos conductores, que deben conferirle propiedades funcionales manteniendo o incluso mejorando sus características estructurales y que sean compatibles con una amplia variedad de matrices cementicias [57,58].

Entre los materiales empleados como adición para crear materiales multifuncionales se encuentran las nanofibras de carbono (NFC). El estudio y desarrollo de los materiales compuestos de matriz cementicia que contienen NFC abre una nueva vía para la obtención de materiales multifuncionales, posiblemente más eficaces y con mayores campos de aplicación que los empleados actualmente.

Aunque comunes a la mayoría de matrices, los problemas de estos compuestos de matriz cementicia (con NFC o NTC) se han centrado en tres aspectos básicos; la débil unión entre ambas (nanomaterial y matriz), la trabajabilidad frente al amasado de las pastas y la dispersión en la matriz (los nanofilamentos de carbono –NFC y NTC– tienden a atraerse entre sí, efecto más acusado posiblemente en los NTC que en las NFC dada su mayor relación área superficial/volumen). La unión nanomaterial-matriz se ha venido mejorando básicamente con el tratamiento superficial de las fibras, mediante calor, ozono, silano, etc., o bien mediante la adición de látex, metilcelulosa o humo de sílice. El deterioro en la trabajabilidad suele compensarse con el uso de superplastificantes. La mejora en la dispersión de estos nanomateriales con la matriz es quizás el aspecto clave; se discutirá sobre este aspecto en el apartado 1.3.2. Por otro lado, sin duda, el tipo de NFC juega también un papel crucial en las propiedades de las MCCM con adición de nanofilamentos de carbono.

1.3.2 DISPERSIÓN DE NFC

Uno de los mayores retos a los que se enfrenta el estudio de matrices con adición de nanofilamentos de carbono, es la dispersión de éstas, y en particular, las nanofibras de carbono (NFC) en matrices cementicias. Las NFC poseen excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Sin embargo tienden a unirse mediante fuerzas de *van der Waals*, formando aglomerados difíciles de separar, lo que implica la pérdida de buena parte de las propiedades constitutivas del nuevo material compuesto hasta incluso llegar a empeorar las del material original. Los grandes avances en matrices poliméricas con NFC no se han trasladado equitativamente a las matrices cementicias, en buena parte debido a este problema de dispersión.

Los métodos empleados para tal fin van desde el uso combinado de surfactantes y sonicado [59-61; 62-66 con NTC], la funcionalización (incorporación de grupos moleculares a la superficie de la fibra que mejoren su afinidad con la matriz, por ejemplo mediante modificación superficial de las NFC) [67, también 68 con NTC], hasta incluso el crecimiento de las NFC directamente en los granos de cemento no hidratado [69]. Sanchez [70] propone una mezcla en seco de cemento, NFC y humo de sílice (HS), para su posterior amasado con agua, concluyendo que el HS, gracias a su pequeño tamaño de partícula, facilita la dispersión y mejora la interacción entre las NFC y las fases del cemento. Por el contrario Yazdanbakhsh [71] pone de manifiesto serios inconvenientes, como por ejemplo, el efecto negativo de muchos surfactantes (adecuados para la dispersión de NFC y NTC) en la hidratación del cemento, la rotura y acortamiento de NFC por efecto del sonicado excesivo, o incluso, el empeoramiento de las propiedades de la matriz cementicia al utilizar cementos de grano fino (por molienda de cemento no tratado, de tamaño de grano superior al de las NFC). En este mismo estudio se comprueba, comparando imágenes ópticas de las dispersiones en solución (buena dispersión), con imágenes SEM de la pasta con NFC (mala dispersión), que una buena dispersión de NFC en agua con surfactante no garantiza una correcta distribución de las NFC en la matriz cementicia. En otros casos se ha probado a sonicar inicialmente la mezcla de las NFC o los NTC con etanol o isopropanol [72] (también con acetona [73]), para posteriormente añadir el cemento y volver a sonicar, tras lo cual se conseguía la evaporación del etanol o isopropanol obteniendo una mezcla íntima de cemento no hidratado con NFC o NTC dispersos.

Aunque diversas investigaciones han mostrado buenas dispersiones tanto de NFC como de NTC en soluciones acuosas [74-76], las técnicas anteriores se muestran, en general, ineficaces al aplicarse a materiales cementicios, principalmente debido al efecto retardador (previamente citado) de la hidratación del cemento al utilizar grandes cantidades de surfactante [77]. En un reciente trabajo de Tyson et al. [59] se comprobó este cambio entre la dispersión acuosa y la dispersión en la pasta hidratada, argumentando que son los propios granos de cemento no hidratado, los que impiden la correcta dispersión inicial, lo que se traduce en grandes áreas en la superficie de las fisuras con pocos o ningún nanofilamento y otras en las que se encuentran masivamente aglomerados, según se muestra en la Figura 1-5.

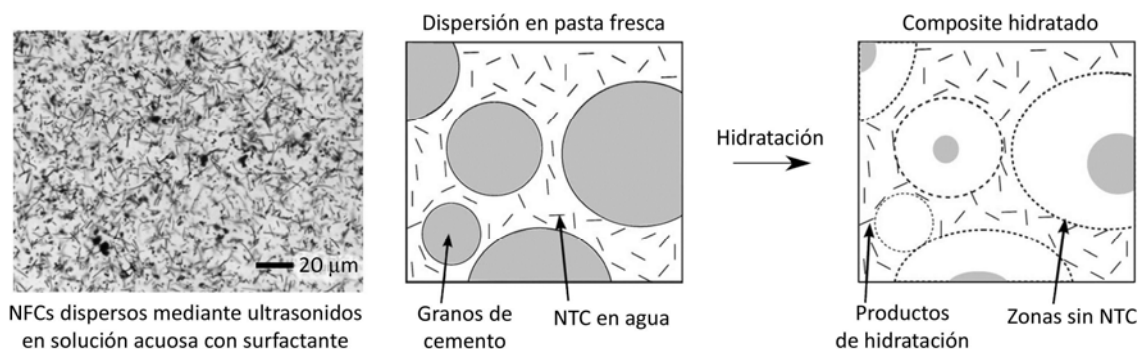


Figura 1-5. Dispersión de NFC en medio acuoso con surfactante (fotografía SEM a la izquierda) y efecto de los granos de cemento en la dispersión de NFC y NTC en el que los granos mayores crean zonas en las que no se encuentran nanofilamentos incluso después de la hidratación (esquema centro y derecha) [59].

No obstante, estudios recientes han conseguido obtener buenas dispersiones minimizando los efectos en el tiempo de hidratación con superplastificantes [78]. Por otro lado también se ha constatado buenas dispersiones de NFC en hormigones autocompactables [79]. En cualquier caso se han mostrado escasas pruebas concluyentes de buenas dispersiones, de hecho, la caracterización cuantitativa de la uniformidad en la distribución de nanomateriales en materiales compuestos, es uno de los aspectos menos investigados en la actualidad [80-82].

La medida cuantitativa de las dispersiones es útil y necesaria por tres razones principales. La primera es que los métodos de observación visual de imágenes de los compuestos por un lado implican juicios subjetivos y por otro no aportan valores numéricos que puedan ser utilizados para una comparación sistemática de materiales con los mismos componentes pero con diferente distribución de las adiciones. La segunda es que se han realizado pocos estudios encaminados a establecer una relación directa entre la respuesta del material en su conjunto y la calidad de la dispersión [83-87]. La tercera, de acuerdo también con Yazdanbakhsh [82], es que se puede usar un método cuantitativo para predecir la mejor dispersión de las adiciones, dados los tamaños y volúmenes fraccionales de los constituyentes del material compuesto; en general, cuando el material matriz (por ejemplo, el cemento) tiene la forma de partículas impenetrables de un tamaño determinado, el aumento en la concentración de la adición puede disminuir la uniformidad de sus distribuciones.

Además, las partículas del material matriz, especialmente cuando son mayores que las partículas de la adición (como en el caso de matrices cementicias con adición de NFC o NTC [71, 78]), pueden impedir una distribución uniforme de éstas y causar aglomeraciones o heterogeneidades dependientes de la geometría

[88]. En el caso de partículas con forma de filamento, como son las NFC, la distribución uniforme implica dos aspectos: la dispersión, relacionada con el espaciado entre partículas, y la orientación de las mismas, que también afecta a las propiedades constitutivas del material compuesto.

1.3.3 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL HORMIGÓN

La resistividad eléctrica es una propiedad fundamental de los materiales, pudiendo distinguirse entre metales, semiconductores y aislantes.

La descripción de la resistividad eléctrica se puede obtener a partir de la Ley de Ohm, mediante la relación existente entre el campo eléctrico aplicado a un material, \vec{E} , y la densidad de corriente eléctrica que se origina en su interior, \vec{j} , según la Ecuación 1.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \text{Ecuación 1}$$

La constante de proporcionalidad representada es la llamada conductividad eléctrica, que en materiales isótropos es un escalar, y en materiales conductores puede expresarse como su inversa, es decir, la resistividad eléctrica, según la Ecuación 2.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Ecuación 2}$$

De la Ley de Ohm se deduce además que la resistividad eléctrica es una propiedad volumétrica del material e indica su resistencia al paso de las cargas eléctricas, según la Ecuación 3.

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde R es la resistencia eléctrica que se mide aplicando un voltaje, V, y midiendo el paso de corriente, I. Esa relación es igual a la resistividad eléctrica por el factor geométrico l/A, donde l es distancia entre electrodos y A es la sección transversal del conductor.

La medida de la resistividad eléctrica de un hormigón permite valorar aspectos como el endurecimiento en estado fresco, el grado de curado, la resistencia a la penetración de los cloruros y la carbonatación, o la velocidad de

corrosión de las armaduras, es decir, la resistividad eléctrica es capaz de informar sobre la microestructura, la porosidad y el contenido de agua, de un hormigón [89]. Agrupando estos conceptos se entiende que la porosidad se puede evaluar por la resistencia al movimiento de las cargas eléctricas (iones) de la fase acuosa de los poros del hormigón. Así, cuanto mayor es la resistividad eléctrica menor es la porosidad del hormigón y mayor su resistencia mecánica, al tener más fase sólida por volumen. Además, si el hormigón no está saturado de agua, la resistividad eléctrica crece, por lo que es un indicador de su grado de saturación y puede servir para el control del curado.

Parece por tanto claro que la resistividad eléctrica de un material cementicio variará con el tiempo en función de las modificaciones de los parámetros anteriores. A edades tempranas de curado la variación de la resistividad eléctrica es pequeña, aunque se han detectado incrementos importantes a 180 y/o a 365 días en función del tipo de cemento. Además de la microestructura y la humedad, la resistividad eléctrica de un material cementicio varía con la temperatura y con el tipo de electrolito presente en sus poros. En cuanto a la temperatura, los valores de resistividad eléctrica deben estandarizarse a una temperatura de referencia, aunque sus efectos no han sido del todo establecidos. Por otro lado la influencia de la composición química de la disolución de los poros en hormigones con pH elevado no produce importantes variaciones en la resistividad eléctrica. Además es sabido que la resistividad eléctrica es uno de los parámetros que mejor se ajusta a las variaciones de la velocidad de corrosión de armaduras [90], por lo que se ha propuesto su uso como indicador de la durabilidad del hormigón [89].

Los materiales cementicios eléctricamente conductores son una categoría dentro los materiales cementicios multifuncionales. El aumento de la conductividad (o disminución de la resistividad eléctrica) de estos materiales se consigue mediante la adición de distintos materiales conductores o bien incrementado la cantidad añadida. Este incremento de la conductividad del material compuesto se puede alcanzar incluso cuando el volumen fraccional de la adición está por debajo del umbral de percolación, entendiéndose por tal el rango de volumen fraccional en el cual se detecta una caída brusca de la resistividad eléctrica, normalmente de varios órdenes de magnitud. En determinadas fibras discontinuas, éstas pueden llegar a tocarse entre sí, formando un camino conductor continuo. Habitualmente se relaciona con la cantidad máxima de adición a partir de la cual la resistividad eléctrica permanece constante, es decir, el valor máximo del rango expuesto, o incluso con la existencia de un camino conductor continuo al tocarse entre sí las fibras [21]. En la mayoría de los casos el umbral de

percolación disminuye con el aumento de la relación de aspecto y con la disminución del tamaño de las partículas añadidas [91].

La adición de humo de sílice provoca un ligero aumento en la resistividad eléctrica, aunque el efecto beneficioso, ya comentado, en cuanto a dispersión de la adición conductora en la matriz contrarresta este efecto negativo. Lógicamente cuanto mejor es la dispersión de las partículas conductoras en la matriz, menor será la resistividad eléctrica del material compuesto; para una fracción volumétrica determinada por debajo del umbral de percolación, la conductividad eléctrica del material compuesto depende enormemente del grado de dispersión del material conductor [91].

Las adiciones conductoras pueden provocar descensos muy importantes en la resistividad eléctrica de un material compuesto cementicio. En estos casos la conductividad eléctrica está gobernada por la conductividad de la adición, por el grado de dispersión de ésta y por la resistencia eléctrica de contacto entre el material conductor y la matriz cementicia. Debido a la bajísima conductividad eléctrica de la matriz cementicia, esta resistencia eléctrica de contacto es importante, especialmente cuando el volumen fraccional de la adición conductora está por debajo del umbral de percolación.

MEDIDA DE LA RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

La medida de la resistividad eléctrica de probetas de hormigón endurecido viene definida por las normas UNE 83988-1:2008 y UNE 83988-2:2008, método directo o de referencia y método de las cuatro puntas o de Wenner, respectivamente. Ésta última requiere de probetas de geometría cilíndrica y con una altura mínima de 200mm. El método directo es un método de dos puntas, es decir, se aplica una corriente eléctrica entre dos electrodos y se registra la diferencia de potencial entre los mismos dos electrodos. Por otro lado el método de cuatro puntas o de Wenner hace uso, mediante cuatro electrodos independientes, de dos circuitos vinculados; por el exterior se hace circular la corriente y por el circuito interno se registra la caída de potencial. Dado que los voltímetros modernos poseen altas resistencias eléctricas internas, por el circuito interior prácticamente no circula corriente. Se elimina de esta manera simultáneamente el efecto de las resistencias eléctricas de los cables de medida y de los contactos, así como los potenciales de contacto; el problema básico del método de dos puntas es que mide tanto la resistencia eléctrica de los cables como la de contacto. Por resistencia eléctrica de contacto se entiende la contribución a la resistencia eléctrica total de un material debido a los contactos eléctricos y las

conexiones, necesarios para tal medida, por contraposición a la resistencia eléctrica intrínseca del material, que es una propiedad inherente del mismo e independiente del método de medida.

Otro problema relativo a la medida de la resistencia eléctrica de materiales cementicios es la posición y geometría de los contactos eléctricos [92], puesto que afectan a la uniformidad de la densidad de corriente en la zona de medición de la resistencia. Así el método de dos puntas es más sencillo de implementar que el de cuatro puntas. Además la medida de la resistencia eléctrica superficial, mediante el uso de contactos eléctricos situados en la misma superficie, puede ser más fácil de implementar que la medida de la resistencia volumétrica, mediante el uso de contactos eléctricos que idealmente permiten una distribución uniforme de la densidad de corriente por toda la sección del material. Por otro lado los contactos externos (por donde se aplica la corriente eléctrica) se pueden realizar mediante, por ejemplo, bandas de pintura de plata perimetral y cables eléctricos enrollados, o bien, pintando, también con pintura de plata, dos caras opuestas (las bases normalmente) y adhiriendo o uniendo firmemente una lámina conductora tipo papel de aluminio, del elemento a medir. Obviamente esta segunda alternativa, denominada aquí cuatro puntas en las bases, es más difícil de implementar que la primera, denominada aquí cuatro puntas en los cables. La posición relativa entre los electrodos también es importante a la hora de conseguir precisión en la medida de la resistencia eléctrica. Para probetas de sección $40 \times 40 \text{ mm}^2$ tanto el método de cuatro puntas en las bases como el de cuatro puntas en las bases parecen ser igualmente precisos cuando la distancia entre electrodos de corriente y de voltaje están separados más de 5 mm, a pesar de que la densidad de corriente es más uniforme en el primer caso.

Las probetas diseñadas en el presente trabajo son de muy diversa geometría y reducidas dimensiones (en cualquier caso muy inferiores a las indicadas en las normas expuestas al principio de este apartado). Por otro lado los procedimientos experimentales diseñados en este trabajo conjugan las medidas de resistividad eléctrica con el control de otras variables (por ejemplo la deformación de la probeta provocada al aplicar ciclos de carga-descarga en los ensayos de percepción de la deformación). Ambos aspectos han imposibilitado la aplicación de dichas normas en este estudio.

Así, las medidas de resistencia eléctrica (o resistividad eléctrica) en el presente trabajo se llevaron a cabo por el método de las cuatro puntas (en las bases o en los cables, según se define anteriormente) empleado por otros autores [21, 92-94].

1.3.4 PROPIEDADES MECÁNICAS.

En los últimos años diversos investigadores han publicado estudios sobre el comportamiento mecánico de materiales compuestos cementicios con adición de NTC [62-65, 77, 95-101] y de NFC [59, 73, 102-105]. Se han encontrado resultados dispares, incluso por un mismo equipo investigador: en 2010 [104], utilizando policarboxilato como reductor de agua de alto rango y a pesar de una distribución no homogénea de las fibras en la matriz cementicia, se comprobaron incrementos en la resistencia a tracción, mediante ensayo de tracción indirecta, del 22% en materiales compuestos cementicios con un 0.2% de NFC y del 26% cuando además se añadió HS; en 2009 [105], añadiendo HS y NFC superficialmente tratadas con ácido nítrico, no se observaron variaciones respecto al patrón de resistencias a compresión o a tracción; en 2009 [70, 73], añadiendo hasta un 2% de NFC, pretratadas superficialmente con ácido nítrico o predispersadas en acetona, y HS, a pastas de cemento, no se constataron variaciones significativas de resistencia. De lo anterior se podría argumentar que las excepcionales propiedades mecánicas de las NFC (y de los NTC), por sí solas, no garantizan mejoras mecánicas en los nanomateriales cementicios.

En 2009, Vera-Agulló et al. [106], investigaron el comportamiento físico-químico de matrices cementicias (pastas, morteros y hormigones) con diversos nanomateriales (NFC –del tipo GANF empleado en el presente documento–, NTC, nanosílice y nanoarcilla). En concreto analizaron el tiempo de curado, la trabajabilidad, la estructura mineralógica, la dispersión de los nanomateriales, la hidratación y las propiedades mecánicas a 3, 7, 28 y 56 días. Reportaron buenas dispersiones y aceleración de la hidratación en casi todos los casos, obteniéndose incrementos en la resistencia a compresión y a flexotracción a 3 y 7 días entre el 20 y el 40%. A 28 días, tanto con NFC como con NTC se obtuvieron incrementos de resistencia a flexotracción superiores al 25%.

Por otro lado, Metaxa et al., en 2010 [102], estudiando la resistencia a flexotracción y la nanoestructura de matrices cementicias con adición de NFC, observaron que las NFC fueron capaces de puentear nanofisuras y poros, así como alcanzar una buena unión con los productos de hidratación del cemento, y por lo tanto mejorar significativamente la resistencia a flexotracción. El mismo equipo publica también en 2010 [61] un estudio de caracterización mecánica (resistencia a flexotracción, módulo de Young y tenacidad) de pastas de cemento con adición de NFC y microfibras PVA (polivinilalcohol) en que se observaron grandes mejoras en el caso de las pastas que incorporaban conjuntamente NFC y PVA. Las NFC mostraron mejor comportamiento que los NTC [60].

Tyson et al, en julio de 2011 [59], publicaron un estudio (el primero según los autores) en el que se analizaban resistencia a flexotracción, deformación última, módulo de elasticidad y tenacidad a la fisuración, en pastas de cemento con adición de bajas concentraciones de NFC o de NTC, a 7, 14 y 28 días de curado. Los nanofilamentos se dispersaron mediante sonicado en solución acuosa con un surfactante. Sólo en algunos casos se superaban los valores de los parámetros indicados respecto a la pasta control (sin NFC o NTC, y sin surfactante). Mediante imágenes SEM se pudo verificar una pobre dispersión de los nanofilamentos en la matriz, el efecto puente mediante el cual se transfiere la carga entre nano y microfisuras, así como la pérdida de adherencia por la débil unión de los nanofilamentos con la matriz. Además se detectó una mejora en la unión nanofilamento-matriz a los 28 días de curado; a 7 y 14 días se observó escasa adherencia, pero a 28 días los nanofilamentos tendían a romperse más que a desprenderse de la matriz. Por último, el comportamiento mecánico fue mejor para las NFC que para los NTC, según los autores, debido a su mayor relación de aspecto.

1.3.5 CORROSIÓN DE ARMADURAS.

Durante la hidratación del cemento se obtiene una disolución en los poros altamente alcalina, con un pH superior a 13. En la superficie de las barras de acero de refuerzo embebidas en un hormigón se forma una fina capa de óxido protectora (capa pasivante), de escasos nanómetros de espesor. Sin embargo existen ambientes agresivos o sustancias añadidas durante el amasado que pueden provocar el avance de la corrosión de las armaduras. Las dos causas fundamentales por las que se puede destruir dicha capa pasivante son [107]:

- a. La presencia de iones despasivantes, esencialmente cloruros, que en cantidad suficiente (umbral crítico) puede romper localmente las capas pasivantes. Estos iones pueden haber sido añadidos durante el amasado o bien pueden penetrar desde el exterior.
- b. La disminución de la alcalinidad del hormigón por reacción con sustancias ácidas del medio, a destacar la carbonatación del hormigón.

Junto a estos factores desencadenantes existen otros que pueden acelerar la velocidad de corrosión, tras la despasivación [107]:

- La humedad en el interior del hormigón, responsable por un lado de la composición de la disolución intersticial y de la resistividad eléctrica del hormigón, y por otra, de la disponibilidad de oxígeno

(sin la presencia simultánea de oxígeno y de humedad la corrosión no puede desarrollarse [90] y sin una cantidad mínima no puede desarrollarse a velocidades apreciables. Las velocidades de corrosión son máximas cuando los poros contienen un grado de humedad alto, pero sin llegar a la saturación.

- La temperatura a la cual esté sometido el hormigón. Es importante destacar que la humedad, el oxígeno y la temperatura pueden tener efectos contrapuestos ya que una humedad elevada facilita la corrosión pero puede llegar a impedir el acceso de oxígeno, o bien un incremento de temperatura acelera el movimiento de los iones pero disminuye la condensación [90].

Influyen además otros factores, como los propios productos de corrosión, la composición del hormigón, la orientación y tamaño de las fisuras, y los macropares galvánicos (pilas de corrosión generadas entre dos áreas distanciadas unos pocos decímetros, donde una de ellas actúa como ánodo, se corroe, y la otra actúa como cátodo, permanece pasiva).

En el caso de estructuras de hormigón, la transición del estado pasivo al activo sucede y como consecuencia de todo ello el periodo de vida útil se puede reducir rápidamente. Juega, además, un papel importante tanto la estructura de la red de poros del material como el estado de fisuración.

La corrosión de las armaduras de acero embebidas en el hormigón, representa hoy en día, uno de los principales problemas de durabilidad estructural. Los métodos utilizados hoy en día para el estudio de la corrosión son:

- a. Potencial de corrosión.
- b. Medida de la intensidad de corrosión (I_{corr}). Resistencia de polarización (R_p).
- c. Métodos gravimétricos: pérdidas de peso.
- d. Medida de la resistividad eléctrica (diversos estudios [90, 108, 109] relacionan I_{corr} , en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, con la resistividad eléctrica del hormigón, ρ , en $\Omega \cdot \text{cm}$, mediante la expresión: $I_{\text{corr}} = 10^4/\rho$).

Los tres primeros serán empleados en este estudio.

La resistencia de polarización es una técnica no destructiva y cuantitativa, que permite la medida de la velocidad de corrosión instantánea de un metal. Se basa en las curvas de polarización que, en un pequeño entorno del potencial de corrosión, se pueden asemejar prácticamente a rectas, estando su pendiente relacionada con la velocidad de corrosión. Así, se aplica una pequeña polarización,

ΔE , de ± 10 mV alrededor del potencial de corrosión (E_{corr}), y se mide la densidad de corriente resultante, ΔI . Obviamente el cociente $\Delta E/\Delta I$ tiene dimensiones de resistencia eléctrica.

Esta técnica electroquímica permite medir la velocidad de corrosión instantánea, I_{corr} , utilizando la ecuación de Stern y Geary [110] que relaciona ambos parámetros, según la Ecuación 4.

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde I_{corr} es la intensidad o velocidad de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); R_p es la resistencia de polarización ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) y B (mV) es una constante cuyo valor puede oscilar entre 13 y 52 para el sistema acero-cemento [111] y que en este trabajo se ha asumido igual a 26 mV. Todos los valores de potencial están referidos a un electrodo de calomelanos saturado (ECS). En este trabajo se hablará indistintamente de intensidad de corrosión o de velocidad de corrosión al referirse al parámetro I_{corr} ; aunque la velocidad de corrosión del acero normalmente se expresa como la velocidad de penetración de la corrosión generalizada y se expresa en m/año (espesor del material convertido en óxido por unidad de tiempo), con frecuencia, especialmente en ensayos de laboratorio, se expresa en unidades electroquímicas, como mA/m^2 o A/cm^2 . Así, valores de I_{corr} inferiores a $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$ se asocia con niveles de corrosión despreciables, entre 0.1 y 0.5 con niveles bajos, entre 0.5 y 1 con niveles moderados, y superiores a $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ con niveles de corrosión altos.

La pérdida electroquímica estimada de la integración de las curvas de I_{corr} en función del tiempo se puede comparar con la pérdida gravimétrica correspondiente. La concordancia entre ambas técnicas dará validez al valor de B empleado.

El método gravimétrico es una técnica destructiva que consiste básicamente en la medición precisa del peso de la barra de acero estudiada antes del ensayo (completamente sana y libre de cualquier impureza) y al finalizar completamente el mismo, tras la retirada de cualquier resto de producto de corrosión.

Respecto a los materiales compuestos cementicios multifuncionales, con adición de NFC, no existen hasta la fecha estudios sobre la corrosión de armaduras de acero embebidas en este tipo de pastas. Sí ha sido estudiado este tema por Garcés et al. [31], utilizando como material carbonoso fibras cortas de carbono (153 μm de diámetro), y comprobando por un lado la remarcable protección que ofrece el humo de sílice frente a la corrosión de armaduras en ambientes agresivos

y por otro el aumento de la intensidad de corrosión (I_{corr}) de los aceros embebidos en la matriz cementicia, mayor cuanto mayor es la cantidad de fibras debido al descenso de la resistividad eléctrica de ésta.

Hou y Chung [32] estudiaron la corrosión en barras de acero embebidas en materiales compuestos cementicios con distintas adiciones (humo de sílice, látex, metilcelulosa y fibras de carbono cortas de 15 ± 3 μm de diámetro), detectando un descenso en la resistencia a la corrosión con la adición de fibras de carbón cortas, frente al ataque por cloruros, debido a que el descenso en la resistividad eléctrica del material compuesto se compensa con la adición tanto de humo de sílice como de látex, reduciendo ambos la absorción de agua. Chung [112] añade que las fibras de carbón cortas facilitan la protección catódica de las barras de acero embebidas en hormigón.

En cualquier caso cabe reiterar que es éste un campo poco estudiado con NFC.

1.3.6 FUNCIÓN DE APANTALLAMIENTO DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS (EMI)¹.

El crecimiento continuo del mercado de las telecomunicaciones ha estimulado un amplio estudio sobre los materiales apantallantes de ondas electromagnéticas (EM) con el fin de prevenir daños debidos a las interferencias electromagnéticas (EMI, del inglés *electromagnetic interference*) producidas por sistemas de radiofrecuencias (RF). El apantallamiento EMI se refiere a la capacidad de los materiales para la protección de la radiación electromagnética, evitando que éstas atraviesen el material o disminuyendo su potencia. Este tipo de aplicaciones están adquiriendo mucha importancia en la sociedad actual ya que en los últimos años se ha incrementado de forma muy significativa el uso de dispositivos electrónicos sensibles a las interferencias de radiaciones ambientales (particularmente a altas frecuencias, como las radiofrecuencias, tales como las producidas por la telefonía móvil), las cuales también han experimentado una mayor presencia en el entorno debido a la proliferación de dispositivos inalámbricos. El apantallamiento es particularmente necesario en construcciones de uso eléctrico subterráneas que contengan transformadores y otros componentes electrónicos que sean importantes para las centrales eléctricas y las telecomunicaciones [113]. Es además este un tema de actualidad, y controvertido, en lo que respecta a temas de salud pública.

¹ La elevada extensión de este apartado introductorio corresponde a la complejidad del tema tratado, muy alejado del área de conocimiento de esta tesis.

En la Figura 1-6 se muestra el espectro electromagnético completo con la parte visible ampliada y la zona objeto de estudio en este trabajo resaltada. Por otro lado en la Tabla 1-2 se detalla el espectro de radiofrecuencias y dentro de éste la banda en la que se enmarca este estudio. Por último, en la Figura 1-7 se muestra el espectro electromagnético para las telecomunicaciones. La telefonía móvil se sitúa hoy en día fundamentalmente entre los 0.8 y los 2 GHz, aproximadamente.

El apantallamiento de radiación de alta frecuencia es una barrera de transmisión de campos electromagnéticos en ambas direcciones. La matriz de cemento se comporta como un dieléctrico, por lo que es mal conductor, esto provoca la necesidad de introducir algún material como adición, que sea conductor de la electricidad para que se produzca dicho apantallamiento de la radiación electromagnética. Los materiales cementicios eléctricamente conductores son por tanto interesantes para apantallamiento EMI.

El apantallamiento de ondas electromagnéticas (EMI) hace referencia a la reflexión y absorción de radiación de alta frecuencia por un material que actúa como escudo frente a la penetración de radiación a través del mismo. La medida en que un material apantalla la radiación aumenta cuando se incrementa la frecuencia de dicha radiación y se ve mejorada por los dipolos eléctricos y magnéticos del material [114-118], siempre que el material tenga conductividad a esas frecuencias. Existe otro mecanismo de apantallamiento que son las reflexiones múltiples en las superficies interiores y las posibles interfases de materiales.

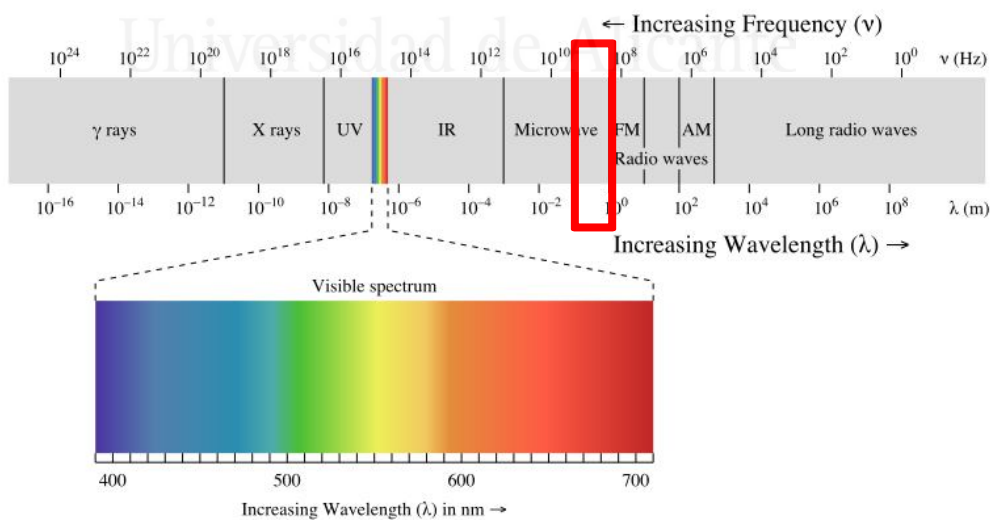


Figura 1-6. Espectro electromagnético completo con la parte visible ampliada y la zona objeto de estudio en este trabajo resaltada.

Tabla 1-2. Espectro de radiofrecuencias, remarcando la banda dentro de la cual se enmarca este estudio.

Nombre	A.I.	B.	Frecuencias	Longitud de onda
			< 3 Hz	> 100000 km
Frecuencia extremadamente baja (extremely low frequency)	ELF	1	3-30 Hz	100000-10000 km
Súper baja frecuencia (super low frequency)	SLF	2	30-300 Hz	10000-1000 km
Ultra baja frecuencia (ultra low frequency)	ULF	3	300-3000 Hz	1000-100 km
Muy baja frecuencia (very low frequency)	VLF	4	3-30 kHz	100-10 km
Baja frecuencia (low frequency)	LF	5	30-300 kHz	10-1 km
Media frecuencia (medium frequency)	MF	6	300-3000 kHz	1 km-100 m
Alta frecuencia (high frequency)	HF	7	3-30 MHz	100-10 m
Muy alta frecuencia (very high frequency)	VHF	8	30-300 MHz	10-1 m
Ultra alta frecuencia (ultra high frequency)	UHF	9	300-3000 MHz	1 m-100 mm
Súper alta frecuencia (super high frequency)	SHF	10	3-30 GHz	100-10 mm
Frecuencia extremadamente alta (extremely high frequency)	EHF	11	30-300 GHz	10-1 mm
			> 300 GHz	< 1 mm

A.I.: Abreviatura inglesa
B.: Banda

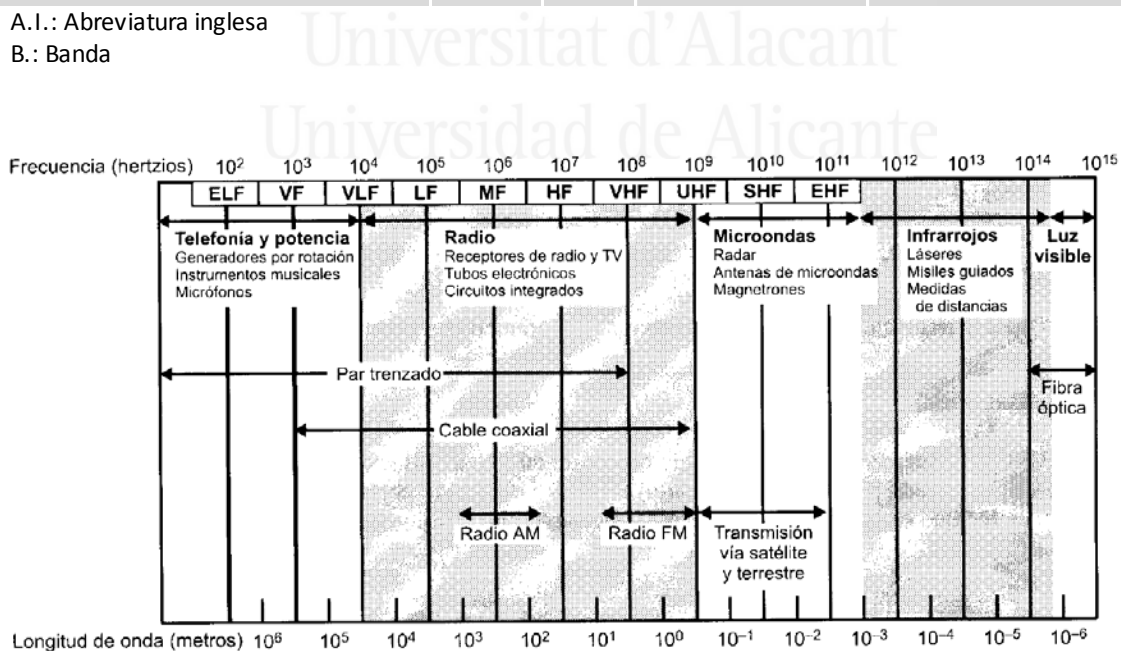


Figura 1-7. Espectro electromagnético para las telecomunicaciones.

Las ondas electromagnéticas (EM) consisten en dos componentes esenciales, un campo magnético (\vec{H}) y un campo eléctrico (\vec{E}). Ambos son perpendiculares entre sí (ondas planas) en el caso de ondas T-EM (transversales electromagnéticas, como es el caso de ondas guiadas). La impedancia de un medio (Z), o impedancia intrínseca, se define según la Ecuación 5.

$$Z = \frac{|\vec{E}|}{|\vec{H}|} \text{ (ohm)} \quad \text{Ecuación 5}$$

Una onda plana uniforme es una solución particular de las ecuaciones de Maxwell teniendo \vec{E} y \vec{H} , la misma dirección de propagación, siendo a su vez perpendiculares entre sí y perpendiculares a dicha dirección de propagación. De manera estricta una onda plana no existe en la práctica, ya que para crearla se requeriría una fuente de extensión infinita. Sin embargo, es posible acercarse a esta idealización cuando el receptor está lo suficientemente alejado de la fuente o utilizando dispositivos de guiado de ondas. La onda plana es fundamental para el estudio de aplicaciones de apantallamiento EMI.

Cuando se emplean ondas planas, la impedancia intrínseca de un medio por el que viaja una onda plana se expresa según la Ecuación 6:

$$Z = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma + j\omega\epsilon}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde ω es la frecuencia angular de la onda electromagnética, μ , ϵ y σ son la permeabilidad, la permitividad y la conductividad eléctrica del medio por el que viaja la onda EM, respectivamente, y $j^2 = -1$.

La permeabilidad magnética se puede expresar como $\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$, siendo $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ (H/m) la permeabilidad magnética del vacío, y μ_r la permeabilidad magnética relativa. La permeabilidad magnética relativa es un valor intrínseco del material. Los materiales se pueden dividir en tres categorías: los diamagnéticos, como por ejemplo el cobre ($\mu_r < 1$), los paramagnéticos, como la plata ($\mu_r > 1$) y los ferromagnéticos, como el hierro ($\mu_r \gg 1$). Para el caso de matrices cementicias con adiciones conductoras no magnéticas, como es el caso de las nanofibras de carbón (NFC), el valor de μ_r se asumirá como 1.

La permitividad eléctrica o constante dieléctrica (ϵ) es una medida de la capacidad del material para adquirir una densidad dipolar de carga ante la aplicación de un campo eléctrico (dipolos atómicos y moleculares). La unidad de

medida es faradio/metro (F/m), y suele expresarse por su valor relativo (ϵ_r) con respecto al vacío (ϵ_0), según $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$.

Permeabilidad magnética del vacío y permitividad del vacío quedan relacionadas, según $\epsilon_0 \cdot \mu_0 = 1/c^2$, siendo c la velocidad de la luz en el vacío, de donde se deduce que, $\epsilon_0 = 1/(36\pi \cdot 10^9)$. Así, a partir de la Ecuación 6, teniendo en cuenta que para medios aislantes la conductividad es prácticamente cero, se obtiene que la impedancia del aire (Z_0) toma un valor de 377Ω .

REFLEXIÓN

El primer mecanismo por el que se produce el apantallamiento EMI es la reflexión de las ondas EM. Las pérdidas por reflexión en la frontera entre dos medios (aire y blindaje) están relacionadas con las impedancias características de cada uno de ellos. La reflexión de una onda en un blindaje EM se produce como consecuencia del salto de impedancia existente en la frontera de los dos medios. Este fenómeno, al depender de las impedancias (véase la Ecuación 6) es una función de la conductividad del material, la permeabilidad magnética, la permitividad eléctrica y la frecuencia.

La reflexión es el principal mecanismo apantallante en la mayoría de materiales, pero es especialmente significativo en los materiales con alta conductividad eléctrica, como los metales. En estos materiales, las pérdidas por reflexión están básicamente dominadas por la conductividad eléctrica efectiva del material apantallante (mayores pérdidas por reflexión implica mayor reflectividad del material). Por otro lado la conductividad eléctrica efectiva de un material compuesto depende de las características microscópicas de la adición, tales como su volumen fraccional, tamaño y forma de sus partículas, así como de la denominada tangente de pérdidas o tangente de pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) de la matriz. Incluso la orientación preferente de las partículas dispersas en la matriz afecta significativamente al apantallamiento. Aunque mejora el apantallamiento, no es necesaria la conectividad del material conductor (percolación en el caso de fibras conductoras discontinuas, como lo son las NFC).

ABSORCIÓN

El segundo mecanismo de apantallamiento EMI es la absorción de la radiación. Cuando una onda electromagnética pasa a través de un blindaje, su amplitud decrece exponencialmente con la distancia recorrida en el medio, debido a las corrientes inducidas en el mismo. La absorción en un blindaje EM transforma

la energía EM en energía térmica. Para conseguir dicha absorción el material debe tener dipolos magnéticos y/o eléctricos, que interactúen con los campos electromagnéticos. Los dipolos eléctricos permiten obtener un elevado valor de la constante dieléctrica del material (ϵ), mientras que los magnéticos (como el Fe_3O_4) permiten alcanzar un gran valor de permeabilidad magnética (μ) [114-118].

La absorción es el principal mecanismo apantallante de los materiales magnéticos. La pérdida por absorción aumenta al crecer el espesor de la barrera así como con el aumento de la frecuencia de la onda EM.

REFLEXIONES MÚLTIPLES

Además de la reflexión y la absorción, se puede producir el mecanismo de apantallamiento por reflexiones múltiples, el cual hace referencia a las reflexiones en varias superficies o caras internas en el material. Este mecanismo requiere la presencia de una gran superficie específica del material. Un ejemplo de un material de esta naturaleza sería un material poroso o un compuesto que contenga una adición de gran superficie específica.

Este mecanismo de apantallamiento se considera prácticamente despreciable en la mayoría de los materiales, incluidos los materiales compuestos con adición de fibras de carbono. Sin embargo, aunque existe un amplio conocimiento del comportamiento de los materiales de fase única frente al apantallamiento, no lo es así para materiales multifase, o materiales compuestos. En un material compuesto con adición conductora, las reflexiones se producen normalmente en la interfase entre la matriz y las partículas conductoras. Por ello las reflexiones múltiples pueden ser importantes cuando el tamaño de estas partículas es mucho menor que el de la profundidad de penetración, definida a continuación. Además, una superficie rugosa de estas partículas implicará mayor atenuación por reflexiones múltiples. Por otro lado estas reflexiones se producen en múltiples direcciones, lo que hace su cálculo muy complicado de realizar.

Se define la profundidad de penetración (o efecto pelicular) [113, 119] como la distancia a la que la amplitud de la onda incidente disminuye en un factor de e (2.718), es decir, la profundidad que debe penetrar la onda dentro del material para que su amplitud sea $1/e$ veces su valor inicial. La intensidad del campo eléctrico disminuye exponencialmente dentro de un material conductor. Por otra parte, la profundidad de penetración disminuye cuando aumenta la frecuencia, la permeabilidad magnética o la conductividad eléctrica, como se muestra en la Ecuación 7:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \sigma}}$$

Ecuación 7

Donde δ es la profundidad de penetración (m), f es la frecuencia de la radiación (Hz), μ es la permeabilidad magnética del conductor (H/m) y σ es la conductividad eléctrica del material ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$). Una menor profundidad de penetración se traduce en una mejor respuesta del material, es decir, en una mayor capacidad de apantallamiento.

En cualquier caso, las longitudes de onda analizadas en este estudio son muy superiores al tamaño de partículas (NFC) que pudieran producir reflexiones múltiples, por lo que la influencia de éstas será obviada.

EFFECTIVIDAD DEL APANTALLAMIENTO (SE)

Las pérdidas, ya sean debidas a reflexión, absorción o reflexiones múltiples, se expresan normalmente en decibelios (dB). En general, la potencia de la onda transmitida será la incidente menos la reflejada y menos la absorbida. La suma de todas las pérdidas es la efectividad de apantallamiento (SE), o apantallamiento total (se utilizarán aquí indistintamente ambos términos), igualmente expresada de forma habitual en dB. La efectividad del apantallamiento, abreviado SE (del inglés, *shielding effectiveness*), puede expresarse en función a la relación entre la potencia EM incidente y la transmitida, en dB, de acuerdo con la Ecuación 8.

$$SE = -10 \log_{10} \left(\frac{P_t}{P_i} \right)$$

Ecuación 8

Donde P_t representa la potencia EM transmitida y P_i la incidente.

SE también se puede definir, según la Ecuación 9, por la atenuación de los campos eléctricos y magnéticos:

$$SE = 20 \log_{10} \left| \frac{E_i}{E_t} \right| \quad ; \quad SE = 20 \log_{10} \left| \frac{H_i}{H_t} \right|$$

Ecuación 9

Donde E_i y H_i son el campo eléctrico y magnético incidente, respectivamente, y E_t y H_t son los correspondientes campos transmitidos.

Así, un material con una efectividad de apantallamiento de 1 dB implica una atenuación de la amplitud de la onda incidente de un 10.88%, con 20 dB la atenuación sería del 90.00% o con 60 dB del 99.90%.

Como ya se ha indicado, la amplitud de la onda EM se atenúa una vez que traspasa el material, en un factor $e^{-t/\delta}$, donde δ es la profundidad de penetración mostrada en la Ecuación 7 y t es la distancia recorrida en el interior del material.

Definiendo reflectancia (R), como la fracción de energía incidente reflejada por el material; absorción (A), como la fracción de la radiación incidente absorbida por el material; y transmitancia (T), como la fracción de la radiación incidente transmitida a través del material, y mediante un balance de energía, se llega a la Ecuación 9:

$$1 = R + A + T \quad \text{Ecuación 10}$$

De donde se obtiene directamente el apantallamiento por reflexión (SE_R), en dB, según la Ecuación 11, y el apantallamiento total o apantallamiento SE (SE_t), en dB, según la Ecuación 12:

$$SE_R (dB) = -10 \cdot \log_{10}(1 - R) \quad \text{Ecuación 11}$$

$$SE_t (dB) = -10 \cdot \log_{10}(T) \quad \text{Ecuación 12}$$

Normalmente, el valor objetivo de efectividad de apantallamiento EMI necesario para aplicaciones comerciales es de unos 20 dB [13]. No obstante, para la mayoría de las aplicaciones civiles y militares se requieren materiales con apantallamientos del orden de los 80 dB (99.99% de atenuación, en potencia) [9].

MÉTODO DE PÉRDIDAS POR INSERCIÓN

El denominado método de pérdidas por inserción (*insertion-loss method*, en inglés) mide las pérdidas por reflexión y absorción de ondas EM, gracias a la inserción de una probeta en un dispositivo de guiado de ondas EM o célula de medida de apantallamiento EMI (CMA), conectado mediante cables coaxiales a un analizador espectral.

El cable coaxial es un medio de guiado de ondas EM (por contraposición a los medios no guiados, como las antenas) que está formado por dos conductores paralelos separados por un material dieléctrico construidos de forma que pueden

operar sobre un amplio rango de frecuencias. El conductor interior se mantiene a lo largo del eje axial mediante una serie de anillos aislantes regularmente espaciados o bien mediante un material sólido dieléctrico. El conductor exterior se aísla con una cubierta o funda protectora. Gracias al blindaje, disposición concéntrica de los dos conductores, el cable coaxial es poco susceptible a sufrir interferencias.

Una CMA es un dispositivo simétrico que prolonga los conductores del cable coaxial al tiempo que aumenta, de forma proporcional, la distancia entre los mismos, con el fin de permitir introducir probetas de dimensiones suficientes para que diversos materiales puedan ser analizados, especialmente materiales de construcción que, lógicamente, no pueden ser fabricados a muy pequeña escala. La CMA confina la propagación de la onda en una dimensión, por lo que en condiciones ideales la onda no pierde potencia durante su propagación.

La efectividad del apantallamiento de una probeta se obtiene mediante el análisis de las pérdidas por reflexión y absorción de ondas EM en analizadores vectoriales de redes, entre otros. La norma ASTM D4935-10 [120] describe dicho método, cuyo esquema de funcionamiento queda reflejado en la Figura 1-8, en la que se muestra el analizador de redes (en cuyo interior se encuentra la fuente generadora de ondas EM), la CMA (compuesta por dos partes simétricas y encargada de guiar las ondas conservando su planitud así como de sostener firmemente la probeta objeto de estudio) y los cables coaxiales de conexión entre cada uno de los dos puertos del analizador con la CMA.

Para que las medidas obtenidas por dicho método sean precisas se deben cumplir los siguientes requisitos:

- a. La medida debe llevarse a cabo en el modo de propagación transversal de ondas electromagnéticas (T-EM), de forma que se simule una fuente de ondas EM de campo lejano, es decir, una fuente a una distancia $d > \lambda/2\pi$ y/o una fuente de ondas EM planas. De este modo se garantiza la inexistencia de campos magnéticos o eléctricos axiales o longitudinales a lo largo de la dirección de propagación de las ondas EM y que ambos campos sean perpendiculares a esta dirección.
- b. La CMA debe tener una configuración similar al de los cables coaxiales.
- c. La impedancia de la CMA, de los cables coaxiales y del analizador de redes, debe ser prácticamente idéntica.

- d. Las frecuencias analizadas deben ser inferiores al valor de la denominada frecuencia de corte (*cut-off frequency*, en inglés), para impedir otros modos de propagación distintos del modo T-EM.

La frecuencia de corte se describe según la Ecuación 13:

$$f_c = \frac{2c}{\pi(D + d)\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde c es la velocidad de la luz, D es el diámetro interior del conductor exterior de la CMA, d es el diámetro exterior del conductor interior de la CMA, y μ_r y ϵ_r son la permeabilidad magnética relativa y la permitividad magnética relativa, del material que separa los dos conductores de la CMA, respectivamente.

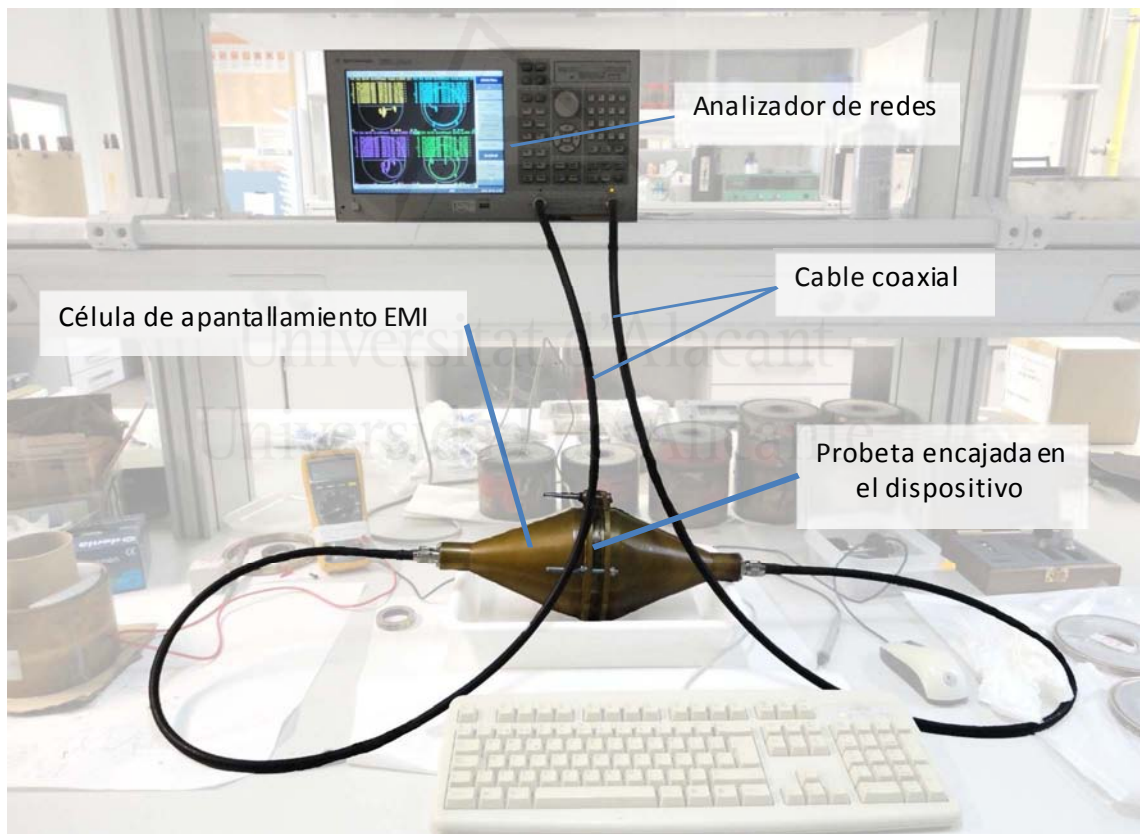


Figura 1-8. Esquema de medida de apantallamiento de ondas EM por el método de pérdidas por inserción.

PARÁMETROS S

Hasta la aparición de los analizadores espectrales modernos, en el rango de radiofrecuencias y microondas, era realmente complicado medir con precisión voltajes y corrientes eléctricas totales debido a las dificultades de conexión entre los puertos y los equipos de medida. La propia impedancia de las probetas así como la dificultad de emplazarlas en una posición fija añadía dificultad a la medida.

Los denominados parámetros S permiten medir y trabajar con ondas EM de alta frecuencia mucho más fácilmente que usando otros parámetros, por estar definidos en términos de ondas incidentes y reflejadas y por permitir la simulación de apertura y cierre de circuitos de entrada y salida con mucha más precisión. Además, los dispositivos que miden estos parámetros suelen disponer de la misma impedancia (50Ω) tanto en la fuente como en la carga, por lo que se reduce mucho el riesgo de oscilaciones, hecho que además permite que las ondas EM no varíen de magnitud a lo largo de una línea de transmisión sin pérdidas, permitiendo a su vez variar la distancia de colocación del material a estudiar. Los parámetros S (del inglés, *scattering parameters*) se usan para evaluar la transmisión y reflexión de ondas EM en un material. Se definen por la relación entre dos números complejos y contienen información sobre la amplitud y la fase de la señal.

Un analizador con N puertos tiene N^2 parámetros S. Así un dispositivo con dos puertos tiene cuatro parámetros S, a los que se les añade subíndices identificativos. El primer subíndice representa el puerto al que llega la señal y el segundo representa el puerto del que sale la señal. Así S_{21} representa la medida de la señal que llega al puerto 2 y sale del puerto 1, y representa la medida de la transmisión de la onda. Por otro lado S_{11} representa la medida en reflexión, es decir, la medida de la señal que sale y llega al puerto 1. La Figura 1-9 representa la definición de los distintos parámetros S para un analizador de 2 puertos. Los términos a_1 y a_2 representan los voltajes incidentes o de entrada, y los términos b_1 y b_2 los voltajes reflejados o de salida. Así, para $a_2=0$ y $a_1 \neq 0$, el puerto 1 emitirá una señal a_1 que se reflejará y registrará como b_1 y se transmitirá a través del material de ensayo hasta el puerto 2 donde será registrada como b_2 .

La Figura 1-10 muestra un esquema de medida de los parámetros S de un analizador con 2 puertos. S_{11} y S_{21} se determinan midiendo amplitud y fase de las señales de voltaje incidente, reflejada y transmitida, para una impedancia de salida perfecta, Z_0 , es decir, una carga ideal con idéntica impedancia característica que la del sistema de medida, lo que garantiza $a_2=0$. S_{11} es equivalente al coeficiente complejo de reflexión en amplitud de entrada, o impedancia de la CMA, y S_{21} representa el coeficiente de transmisión en amplitud complejo conjugado. El sistema inverso es el equivalente simétrico. Por tanto, los parámetros S_{11} y S_{22}

muestran, respectivamente, los coeficientes de reflexión de la sonda conectada al puerto 1 y de la sonda conectada al puerto 2, respecto a una impedancia de referencia de 50 Ω, mientras que el parámetro S_{12} indica la relación entre la tensión de salida de la sonda conectada al puerto 2 y la tensión de alimentación de la sonda conectada al puerto 1, es decir, las pérdidas por transmisión.

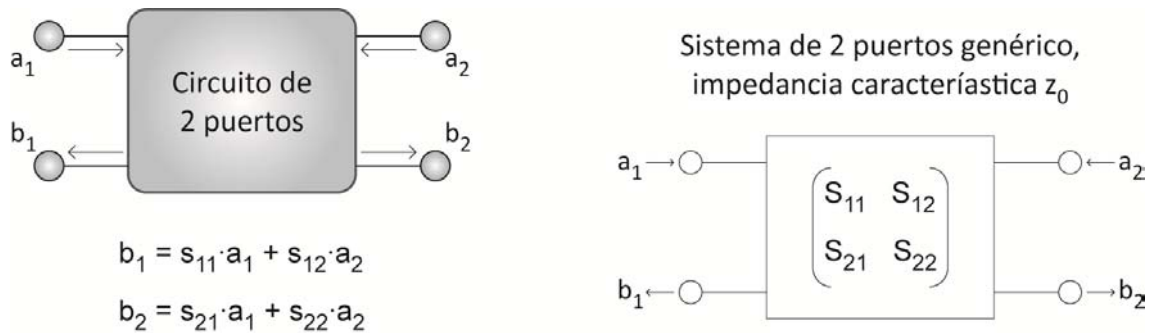


Figura 1-9. Definición del parámetro S para un analizador de dos puertos.

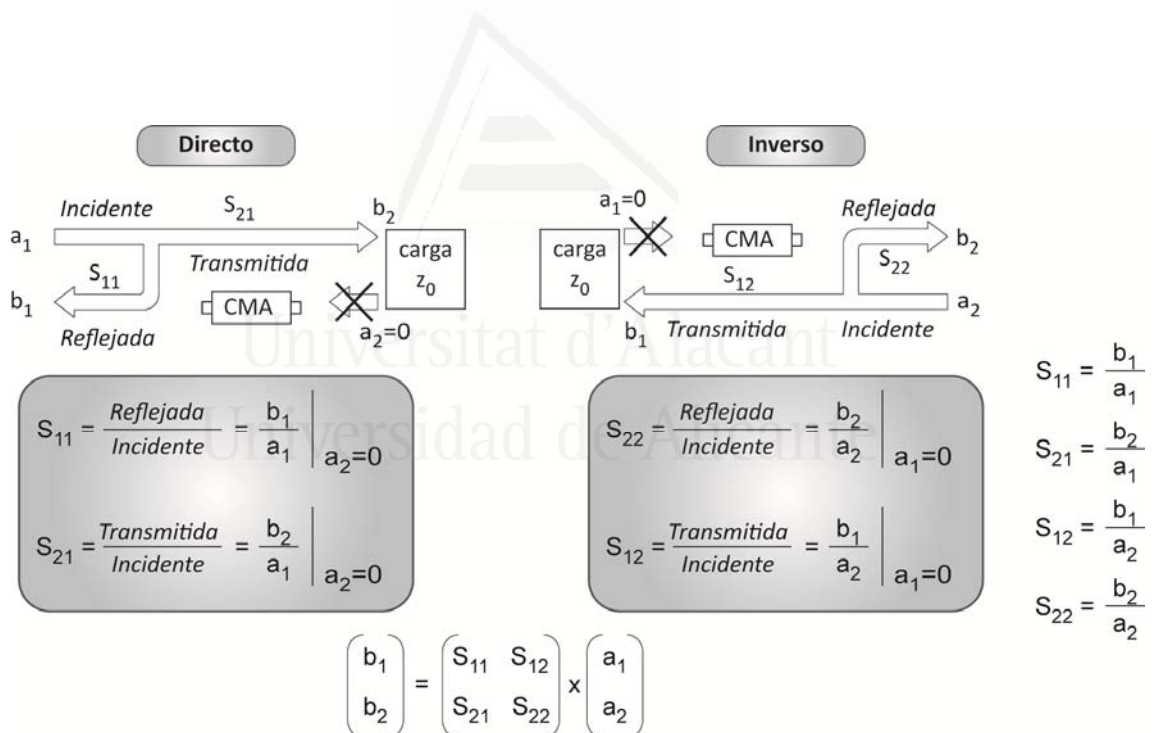


Figura 1-10. Esquema de medida de los parámetros S de un analizador con 2 puertos.

A partir de esta definición del parámetro S para un analizador de redes de dos puertos, se puede definir la reflectancia (R) según la Ecuación 14 y la transmitancia (T) según la Ecuación 15:

$$R = |S_{11}|^2 = (10^{(S_{11}/20)})^2 = 10^{(S_{11}/10)} \tag{Ecuación 14}$$

$$T = |S_{21}|^2 = (10^{(S_{21}/20)})^2 = 10^{(S_{21}/10)} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde $|S_{ij}|$ representa la magnitud del parámetro S_{ij} .

Así, se puede definir la efectividad del apantallamiento por reflexión (SE_R) y del apantallamiento total (SE_t), según la Ecuación 16 y la Ecuación 17, respectivamente, en dB:

$$SE_R = -10 \cdot \log_{10}(1 - R) = -10 \cdot \log_{10} \left(1 - 10^{\left(\frac{S_{11}}{10}\right)} \right) \quad (dB) \quad \text{Ecuación 16}$$

$$SE_t = -10 \cdot \log_{10}(T) = -S_{21} \quad (dB) \quad \text{Ecuación 17}$$

MATERIALES COMPUESTOS CEMENTICIOS CON ADICIÓN DE NFC PARA APANTALLAMIENTO EMI

Son escasos los estudios de apantallamiento EMI con materiales compuestos cementicios conductores, y mucho menos aquellos con adiciones de NFC, comparados con los estudios sobre apantallamiento EMI de materiales compuestos de matriz polimérica con adiciones de fibras conductoras discontinuas, muchos de ellos con adición de nanotubos de carbono (NTC) y/o NFC [13]. Las matrices cementicias son dieléctricas, tienen baja conductividad, por lo que se le añade partículas conductoras para conseguir un material compuesto de matriz cementicia conductor de la electricidad, aunque las partículas de la adición no lleguen a tocarse entre sí, es decir, sin alcanzar el umbral de percolación.

Sin embargo, los materiales compuestos de matriz cementicia apantallan más que los correspondientes materiales compuestos de matriz polimérica en los que ésta es aislante [121]. Se han llegado a alcanzar efectividades de apantallamiento de 40 dB a 1 GHz en compuestos de matriz cementicia conteniendo un 1.5% de NFC [121].

Por otro lado el cemento es mucho más barato que los polímeros y los materiales compuestos cementicios conductores pueden ser usados para aplicaciones de apantallamiento de grandes volúmenes, como por ejemplo en edificios.

En diversos estudios [117, 121] se ha comprobado que el diámetro de las partículas que componen dichos fillers es inverso al nivel de apantallamiento, es decir, cuanto menor es el diámetro mayor es el apantallamiento. Sin embargo esta relación no se verifica en el caso de comparar diámetros y conductividad, de lo que se concluye que la efectividad del apantallamiento no sólo depende de la conductividad del material. El mayor área superficial (debido al efecto piel) de estas adiciones implica un mayor apantallamiento. En definitiva se busca materiales con la mayor relación de aspecto posible.

En este campo, gran parte de las investigaciones, fundamentalmente limitadas por los dispositivos de guiado de ondas y por los analizadores de redes habituales, abarcan rangos de frecuencia entre 0.3 y 3 GHz [115, 119, 122]. El presente estudio se ha limitado a frecuencias entre 0.5 y 1 GHz.

1.3.7 FUNCIÓN DE CALEFACCIÓN

Como ya se ha comentado, los materiales cementicios son materiales con una elevada resistividad eléctrica, que mediante la adición de otro material conductor se pueden transformar en materiales compuestos cementicios multifuncionales, con muy diversas aplicaciones prácticas.

Su posible función como elemento calefactor está directamente relacionada con la mejora de la conductividad eléctrica y térmica del compuesto. Como cualquier resistencia eléctrica a través de la que se haga circular una corriente eléctrica, un material cementicio conductor (debido a la adición de un material carbonoso, por ejemplo) convierte parte de la energía eléctrica en calor, aumentando de esta manera la temperatura del material. Este fenómeno es conocido como efecto Joule. Esta característica puede ser de utilidad para una posible aplicación de los materiales compuestos cementicios multifuncionales en calefacción de edificios o en deshielo de pavimentos, entre otros.

Los metales incrementan su resistividad eléctrica con el aumento de temperatura, mientras que los semiconductores la disminuyen [123]. A estos últimos, materiales cuya resistividad eléctrica disminuye reversiblemente con el aumento de temperatura se les denomina termistores. Los termistores utilizan esta propiedad para medir la temperatura. También se utilizan termistores en otros dispositivos, incluyendo alarmas contra incendio. Las matrices cementicias con adiciones conductoras pueden ser termistores [49].

Los materiales carbonosos poseen una elevada conductividad térmica (aunque no tan elevada como los metales), un bajo coeficiente de expansión térmico (inferior incluso al de los metales) y son altamente resistentes a la

corrosión [124]. Todo ello convierte a estos materiales en buenos candidatos para aplicaciones térmicas en materiales compuestos cementicios multifuncionales.

La calefacción eléctrica implica pasar corriente eléctrica a través de una resistencia como elemento de calor. En relación con la calefacción de los edificios y otras estructuras, la calefacción supone típicamente embeber elementos calefactores en el material estructural. Los materiales de los elementos de calefacción son comúnmente aleaciones metálicas tales como el níquel-cromo. Así, los hilos metálicos se embeben en el material estructural a fin de conseguir una calefacción por resistencia. Sin embargo, este procedimiento degrada las propiedades mecánicas del componente estructural y dificulta la reparación de los elementos de calefacción. Además, embeber estos elementos en el componente estructural está limitado a localizaciones seleccionadas y consecuentemente la calefacción no es uniforme. La no uniformidad se empeora debido a la pobre conductividad térmica de los materiales estructurales. Un material cementicio que sea conductor eléctrico puede ser usado como una resistencia (Joule) y por tanto como un elemento de calefacción. No hay necesidad de embeber hilos en un componente estructural, lo que implica minimizar los problemas antes mencionados. La resistividad eléctrica de un hormigón convencional es demasiado elevada como para que una calefacción por resistencia resulte efectiva, pero mediante la adición de nanofibras de carbono es posible reducir la resistividad eléctrica a valores adecuados. La resistividad eléctrica es el parámetro fundamental, aunque no único, que define la efectividad de un material para aplicaciones térmicas, y especialmente en relación con la potencia y con la temperatura máxima [125].

La aplicación como control de la capa de hielo sobre diferentes infraestructuras de transporte (autopistas, puentes o pistas de aeropuertos, por ejemplo) conseguiría mejorar notablemente la seguridad vial, a la vez que no comprometería la durabilidad de las propias estructuras con el uso de sustancias agresivas para la misma. Muchos de los métodos que actualmente se usan para eliminar el hielo de las carreteras se basan en el empleo de compuestos químicos perjudiciales para el hormigón armado o el acero de las estructuras de paso (viaductos, túneles, pistas de aeropuertos). Así, se puede utilizar cloruro de sodio hasta temperaturas de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un coste aproximado de $30\text{ } \$/\text{m}^3$ resultando el más barato de todos los fundentes propuestos. También se puede utilizar cloruro de calcio hasta temperaturas de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuyo coste asciende hasta unos $300\text{ } \$/\text{m}^3$. Otros fundentes como son el acetato de calcio y magnesio, la urea, el cloruro de magnesio, la formamida y el pirofosfato tetrapotásico, tienen un coste muy superior al del cloruro de sodio y su eficacia es similar. Sin embargo, el principal problema que conlleva el uso del cloruro sódico (o cualquier otra sal clorada) es

que desarrolla el proceso de corrosión de armaduras, que es, sin lugar a dudas, la principal patología de las estructuras de hormigón armado. En la Tabla 1-3 [126] se presenta un resumen de las características principales de los fundentes como elemento de acción contra heladas. Obviamente la alternativa técnica de retirada de la nieve acumulada por medios mecánicos es una labor intensiva, costosa y que requiere de mucho tiempo, en contraste con la posibilidad de provocar el deshielo mediante resistencias térmicas, método continuo y directo.

Tabla 1-3. Resumen de las características principales de varios fundentes como elemento de acción contra heladas [126].

Fundente	Rango de temperaturas	Rendimiento	Coste aproximado
Cloruro de Sodio (NaCl)	-10 a 0 °C	13 a 68 g/m ²	29 \$/m ³
Cloruro de Calcio (CaCl ₂)	-25 °C	No usado en EE.UU.	294 \$/m ³
Mezcla de sales con cloruro cálcico	-17 a 0 °C	21 a 50 l/m ³	108 \$/m ³
Acetato de Calcio y Magnesio	-5 a 0 °C	15 a 39 g/m ²	738 \$/m ³
Urea	-9 °C	26 a 136 g/m ²	145 a 290 \$/m ³
Cloruro de Magnesio	-15 °C	8 a 11 g/m ²	-
Formamida	-18 °C	-	290 a 435 \$/m ³
Pirofosfato tetrapotásico	-4 °C	49 g/m ²	435 \$/m ³

Frente a estos métodos químicos existe la posibilidad de utilizar sistemas de calefacción, entre los que se incluirían las capas de hormigón conductor. En la Tabla 1-4 se incluyen algunos ejemplos de sistemas de calefacción comparando sus costes y la potencia eléctrica que consumen [126]. Un primer sistema que puede utilizarse es la instalación de lámparas de infrarrojos, cuyo coste es relativamente barato pero a costa de una menor durabilidad y una mayor necesidad de mantenimiento en lugares como puentes o pistas de aeropuerto. Otro sistema puede ser la calefacción por cable eléctrico, que presenta serios problemas de durabilidad y mantenimiento, tiene un consumo energético mayor pero presenta un coste menor que el sistema de lámparas de infrarrojos. El uso de agua caliente o calefacción de gas implica tanto un consumo energético mayor como un coste superior, aparte de ser poco aplicable en estructuras aisladas como puentes. Por último, la utilización de un recubrimiento de hormigón conductor, cuyo consumo energético puede ser del mismo orden que los anteriores, tendría un coste aproximado inferior a los anteriormente expuestos.

Atendiendo únicamente al coste directo de todos los métodos comentados, el más barato, obviamente, es el uso de cloruro de sodio (NaCl). Para poder evaluar realmente la eficiencia de cada uno de ellos debería incorporarse al estudio, el coste del mantenimiento tanto de estructuras como vehículos dañados por la

propia técnica de deshielo. Un buen ejemplo es Canadá, donde se usa masivamente el cloruro de sodio (NaCl), y donde la gran mayoría del parque automovilístico tiene serios problemas de corrosión, lo que conlleva un coste elevadísimo de mantenimiento y reparación.

Tabla 1-4. Ejemplos de sistemas de calefacción [126].

Sistema de calefacción	Coste aproximado	Coste anual de explotación	Consumo energético
Lámpara de infrarrojos	96 \$/m ²	-	75 W/m ²
Calefacción por cable eléctrico	54 \$/m ²	4.8 \$/m ²	323 a 430 W/m ²
Agua caliente	161 \$/m ²	250 \$/nevada	473 W/m ²
Calefacción de gas	378 \$/m ²	2.1 \$/m ²	-
Recubrimiento de hormigón conductor	48 \$/m ²	5.4 \$/m ²	516 W/m ²

Si se consigue optimizar la dosificación y consumo energético, los materiales cementicios conductores pueden ser una alternativa, ya que ofrecen además muy buena durabilidad y prestaciones estructurales. Además no existen los daños colaterales expuestos en el párrafo anterior en relación al uso del cloruro de sodio (NaCl) y los problemas derivados de la corrosión que producen.

Para poder aplicar un hormigón como resistencia en la calefacción por efecto Joule, la resistividad eléctrica no puede ser muy elevada, ya que de lo contrario la intensidad circulante sería demasiado pequeña haciendo deficiente el sistema, pero tampoco puede ser muy baja, pues se necesitaría una intensidad de corriente muy elevada para alcanzar una potencia suficiente [125]. Por tanto, un compuesto cementicio eficaz como elemento calefactor debe tener una relativamente baja resistividad eléctrica, que se conseguirá gracias a las adiciones de materiales conductores. En la misma revisión realizada por Chung, se incluye un resumen de las adiciones conductoras que se han utilizado en compuestos cementicios para su uso como elemento de calefacción, comparando la eficiencia de éstas para conseguir calentar pastas de cemento a partir de una temperatura ambiente de 19 °C, según se muestra en la Tabla 1-5.

Varios equipos de investigación han analizado la viabilidad de utilizar hormigones conductores multifuncionales, con diversas adiciones, para el deshielo de pavimentos [126-128]. Uno de estos grupo ha llegado incluso a instrumentar satisfactoriamente un puente de 36m de longitud en Nebraska utilizando un hormigón con materiales carbonosos [129]. Se combinaron buenas resistencias mecánicas (resistencia característica de 31 MPa) con una velocidad de calentamiento de 0.14 °C/min y una densidad de potencia de 590 W/m². Después

de conseguir usarse con éxito en cuatro nevadas durante los años 2003 y 2004, se vio que el consumo energético condujo a un coste medio de 0.8 \$/m² por nevada, que teniendo en cuenta la superficie total del puente equivale a unos 200 \$ por nevada.

Tabla 1-5. Comparación de la eficiencia de distintas adiciones para conseguir calentar pastas de cemento a partir de una temperatura ambiente de 19 °C [125].

Material	Temperatura máxima (°C)	Tiempo para alcanzar la mitad de la temperatura máxima	Consumo energético (W)	Resistividad eléctrica (Ω·cm)
Cemento con 0.7% en volumen de fibras de acero	60	6 min	5.6	0.85
Cemento con 1.0% en volumen de fibras de carbono	56	4 min	1.8	100
Cemento con 37% en vol. de partículas de grafito	24	4 min	0.27	410
Tejido de fibra de carbono (sin recubrimiento)	134	2 min	6.5	0.11
Tejido de fibras de Ni/Cu/carbono recubierto de Ni	79	14 s	3.0	0.07
Láminas de fibra de carbono con matriz epoxi	89	16 s	0.59	
Grafito flexible	980	4 s	94	$7.5 \cdot 10^{-4}$

Recientemente se están publicando estudios utilizando láminas flexibles a base de NFC como elemento calefactor [130]. Otro estudio reciente introduce fibras de carbón continuas a modo de alambres en el hormigón, obteniéndose que, con una densidad de potencia de 1134 W/m², la temperatura sobre la superficie del hormigón superó los 0 °C en 2.5 h a una velocidad de 0.17 °C/min [131].

En otro estudio del año 2011 [132] se estudia la viabilidad del uso conjunto de una lámina de NFC y matriz cementicia con adición de nanotubos de carbono junto una base de un material cerámico (AlN, nitruro de aluminio) como aislante eléctrico y conductor térmico. Se investigaron la influencia de la variación de la densidad de flujo calorífico (600, 1000, 1400 y 1800 W/m²), el espesor de la capa de hielo (10, 15 y 20 mm) y la temperatura ambiente (-30, -20 y -10 °C), en el deshielo de una capa formada sobre probetas. Además se aplicó la experiencia a situación de ambiente real.

1.3.8 FUNCIÓN DE PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN Y DEL DAÑO ESTRUCTURAL.

Por percepción de la deformación de un material se entiende el cambio en la variación unitaria de la resistividad eléctrica en volumen, proporcional y reversible (en régimen elástico) al esfuerzo a que es sometido, y por tanto a su deformación unitaria. Si el esfuerzo aplicado es de compresión, la resistencia eléctrica en dirección longitudinal disminuye. En cambio si el esfuerzo es de tracción aumenta de forma similar. Dentro del régimen elástico del material estudiado, ambas respuestas son reversibles de forma que la resistencia eléctrica recupera su valor inicial al cesar el esfuerzo aplicado. Este efecto, en el caso de materiales cementicios, podría aplicarse, por ejemplo, para el control estructural o para el control de cargas (vehículos o personas). Por el contrario, la percepción del daño estructural implica cambios no reversibles de la variación unitaria de la resistividad eléctrica.

Para poder cuantificar la percepción de la deformación se emplea el factor de galga (FG), parámetro adimensional representado por la variación unitaria de la resistividad eléctrica frente a la deformación unitaria, según la Ecuación 18.

$$FG = \frac{\Delta\rho/\rho_o}{\Delta l/l_o} = \frac{\Delta\rho/\rho_o}{\varepsilon} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde,

$\Delta\rho$: variación de la resistividad eléctrica.

ρ_o : resistividad eléctrica inicial.

Δl : variación de la longitud.

l_o : longitud inicial.

ε : deformación unitaria.

Es el mismo parámetro que el empleado en galgas extensométricas de uso común, cuyo FG (que suele representarse por la letra K) se sitúa habitualmente entorno a 2.

La Ecuación 19 muestra la relación entre resistividad y resistencia eléctrica, donde A es la sección considerada y L es la longitud entre los electrodos en los que se mide la diferencia de potencial. En el caso de que las variaciones dimensionales sean despreciables, el FG definido en la Ecuación 18 puede igualmente expresarse según la Ecuación 20.

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad \text{Ecuación 19}$$

$$FG = \frac{\Delta R/R_o}{\Delta l/l_o} = \frac{\Delta R/R_o}{\varepsilon} \quad \text{Ecuación 20}$$

Las variaciones en la resistencia eléctrica del material no se deben exclusivamente, como podría pensarse, a los cambios dimensionales producidos al aplicarle cargas, sino a la modificación que sufre su resistividad eléctrica, la cual es una propiedad intrínseca del material [133].

Para que la percepción de la deformación tenga suficiente magnitud y sea reversible, es necesaria la adición de partículas eléctricamente conductoras a la matriz cementicia [21]. Sin embargo no es necesario alcanzar el umbral de percolación (ya comentado en el apartado 1.3.3), es decir, no es necesario que el material adicionado forme un camino conductor continuo a través del material, para que la percepción de la deformación sea efectiva. Esto implica que no es necesario alcanzar muy bajas resistividades eléctricas para percibir la deformación.

Los ensayos de percepción de la deformación consisten en la monitorización de la diferencia de potencial obtenida al aplicar una corriente eléctrica, al tiempo que se aplica una carga mecánica sobre la probeta objeto de ensayo. La Ley de Ohm permite deducir inmediatamente la resistencia eléctrica volumétrica en cada instante, así como la resistividad eléctrica volumétrica de acuerdo con la Ecuación 19 y por tanto calcular su variación unitaria ($\Delta\rho/\rho_o$). Gracias a la colocación de galgas extensométricas en cada probeta se obtiene además la deformación unitaria en cada instante (ε). La relación entre estos dos parámetros define el factor de galga (FG) según la Ecuación 18. En un gráfico, situando el primero en el eje de ordenadas y el segundo en el de abscisas, el FG queda definido por la pendiente resultante del análisis de regresión.

El primer modelo que trata de explicar el mecanismo de percepción de la deformación en matrices cementicias con fibras de carbono fue publicado en 2006 [134]. Según éste, la percepción de la deformación, en dichos materiales compuestos, es debido al incremento en la resistividad eléctrica de contacto fibra-matriz de las fibras que puentean fisuras al abrirse éstas. En otras matrices se explica el fenómeno a través de la reorientación de las fibras [135]. En 2010 se publicó un artículo en el que se modeliza el comportamiento de la percepción de la deformación en matrices cementicias con nanopartículas carbonosas [136]; en

concreto con negro de carbono con tamaño medio de partículas de 120 nm y adicionando un 15% respecto a la masa de cemento. De acuerdo con la teoría del efecto túnel, este modelo predice, según los autores, por un lado el comportamiento resistivo y por otro el factor de galga para diferentes condiciones de carga y diferentes condiciones ambientales. Previamente, en 2009 [79], ya se argumentaba la buena respuesta de hormigones con NFC frente a la percepción de la deformación en base a dicha teoría.

La percepción de la deformación ha sido ampliamente investigada en materiales cementicios con fibras de carbón cortas [48, 52, 56, 137-139], así como la percepción del daño [138, 140, 141]. En cuanto a matrices cementicias con nanomateriales, con muy pocos estudios publicados, los esfuerzos se han centrado en los últimos años en los NTC [96, 142], incluso con prometedores avances en cuanto a control de tráfico [143] y a percepción del daño con sensores embebidos en matriz cementicia y comunicación vía wireless [144].

Sin embargo son aun menos las investigaciones con NFC, a pesar de las ventajas potenciales. En los primeros estudios encontrados en los que se analiza la percepción de la deformación en matrices cementicias con adición de NFC [21], se observó que los entonces llamados filamentos de carbono, de diámetro 0.1 mm, no eran efectivos como sensores, probablemente debido, según su autora, a su curvada morfología.

Muy recientemente, en 2011 [145], la Universidad de Houston ha publicado un estudio con hormigón autocompactable, con adición de NFC, con adición de fibras de acero y sin adiciones conductoras (patrón), a escala real. Sobre zapatas de 60x60x16 pulgadas cúbicas (152x152x41 cm³, aproximadamente) se fabricaron pilares de sección 12x12 pulgadas cuadradas (30x30 cm², aproximadamente) y altura 32 pulgadas (81 cm, aproximadamente). Se llevaron a cabo ensayos de percepción de la deformación y finalmente de percepción del daño estructura aumentando las cargas hasta la rotura de los pilares. El comportamiento mecánico del hormigón con NFC fue superior al del patrón. Por otro lado el comportamiento frente a la percepción de la deformación tanto del patrón como del hormigón con fibras de acero no fue aceptable, mientras que sí hubo una buena correspondencia entre máximos y mínimos de resistencia eléctrica y de deformaciones en el caso de las NFC.

2 OBJETIVOS

Como se ha descrito en la introducción, en la idea básica de utilización de los MCCM subyace su implementación estructural unida a nuevas funciones y aplicaciones no estructurales. No obstante, en este trabajo se plantea la posibilidad de dos vías de investigación diferenciadas, pero complementarias. La primera supone la adición de NFC en la matriz cementicia, con el fin de analizar diversos aspectos relativos a la resistencia y durabilidad de los materiales compuestos. La segunda vía deja de un lado el carácter principal estructural, mediante la aplicación de pastas cementicias que puedan llevar a cabo una o diversas aplicaciones al mismo tiempo, en función de los requerimientos de cada momento. Se estudiarán de forma independiente, tratando de aportar información que pueda servir para ulteriores estudios encaminados a obtener materiales compuestos cementicios que puedan llevar a cabo diversas funciones al mismo tiempo o en el momento de ser requeridas. De este modo, la aplicación de una pasta cementicia conductora sobre una estructura de hormigón armado convencional, permitiría monitorizar su deformación al tiempo que incrementar la temperatura, o apantallar ondas electromagnéticas no deseadas, entre otras funciones.

Los aspectos estructurales y de durabilidad, así como diversas funciones y aplicaciones, han sido investigados en mayor o menor medida con distintas adiciones conductoras (fibras de acero, fibras de carbono, polvo de grafito, etc.). Sin embargo son escasos los mismos con adición de NFC.

Se plantea, por tanto, como objetivo general, el estudio de materiales cementicios conductores multifuncionales (MCCM) con adición de nanofibras de carbono (NFC), mediante las dos vías comentadas. Sin olvidar el carácter complementario de ambas, se ha tratado de diferenciarlas claramente, separando los diversos estudios que componen la presente tesis doctoral en dos capítulos independientes, denominados Capítulo II y Capítulo III.

Para conseguir este objetivo general se han propuesto diversos objetivos específicos:

- a) **Caracterización físico-química** de materiales cementicios, englobado en el Capítulo II, que se desglosa en un único bloque con tres estudios:
 - Estudio 1: Propiedades mecánicas de morteros de cemento Portland con adición de nanofibras de carbono en distintas proporciones, tanto como adición única, como conjuntamente con humo de sílice. Se analiza la velocidad


OBJETIVOS

de paso de ultrasonidos, la resistencia a flexotracción y la compresión simple, la densidad y la porosidad, en relación a la cantidad de NFC añadidas a la mezcla y al tiempo de curado.

- Estudio 2: Influencia de la adición de NFC en la velocidad de hidratación de pastas de cemento, mediante la técnica de termogravimetría.
- Estudio 3: Niveles de corrosión de barras de acero embebidas en pastas de cemento con diferentes porcentajes de NFC expuestos al ataque por carbonatación y por ingreso de cloruros.

b) Viabilidad del uso de pastas cementicias con adición de NFC en diversas **aplicaciones prácticas:**

- Apantallamiento de ondas electromagnéticas (EMI) en el intervalo de frecuencias entre 500 MHz y 1.0 GHz.
- Incremento de la temperatura del material compuesto al aplicarle una corriente eléctrica continua, por efecto Joule.
- Percepción de la deformación y del daño estructural, para lo que se han abordado tres estudios diferentes:
 - Probetas normalizadas de 4x4x16 cm³.
 - Sensores adheridos a probetas de hormigón Ø15x30 (en cm).
 - Sensores adheridos a un elemento estructural de hormigón armado a escala real.



CAPÍTULO II: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3 BLOQUE I: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MCCM CON NFC

Este bloque se divide en tres estudios independientes. En el primero se analizan los cambios en las propiedades mecánicas de los morteros de cemento Portland, con y sin sustitución de parte del cemento por humo de sílice (HS), debidos a la adición de nanofibras de carbono (NFC). Se ha determinado la velocidad de paso de ultrasonidos, la resistencia a flexotracción y a compresión, la porosidad y la densidad de los morteros, en relación a la cantidad de NFC añadidas a la mezcla y al tiempo de curado. En el segundo se analiza la influencia de la adición de NFC en la velocidad de hidratación de pastas de cemento, mediante la técnica de termogravimetría. Por último, en el tercer estudio, se investigan los niveles de corrosión de barras de acero embebidas en pastas de cemento con diferentes porcentajes de NFC expuestos al ataque por carbonatación y por ingreso de cloruros.

3.1 ESTUDIO 1: PROPIEDADES MECÁNICAS EN MORTEROS DE CEMENTO CON ADICIÓN DE NFC (CON Y SIN HS)

3.1.1 INTRODUCCIÓN

A pesar de las extraordinarias propiedades mecánicas, químicas, térmicas y eléctricas de las nanofibras de carbono (NFC), y de que su estudio y empleo como adición a matrices poliméricas es realmente extenso, hasta la fecha son escasos los trabajos enfocados a su utilización en matrices cementicias [70]. Atendiendo a dichas cualidades unidas a sus dimensiones en el orden de la nanoescala, similares a las del gel C-S-H, es de esperar que sea posible una mejora en las propiedades de las matrices cementicias con adición de NFC.

Por otra parte el humo de sílice (HS) o microsílíce, subproducto industrial de la generación de silicio y aleaciones de ferrosilicio, se utiliza con cierta frecuencia y limitaciones como adición del cemento Portland, en la fabricación de hormigones, por mejorar sus propiedades resistentes y durabilidad, dado su carácter altamente puzolánico [36]. Otro aspecto interesante que justifica la utilización de HS en este trabajo es la potencial mejora que puede suponer en la distribución y dispersión de las nanofibras de carbono [70, 146].

3.1.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.2.1 Materiales

Se fabricaron probetas prismáticas normalizadas (4x4x16 cm³) de morteros de cemento Portland, de acuerdo con la normativa española (UNE-EN 196-1:2005).

Los materiales básicos empleados durante la investigación para fabricar las distintas amasadas fueron los siguientes:

- Cemento Portland de endurecimiento rápido EN 197-1 CEM I 52.5 R. La composición química de este material se muestra en la Tabla 3-1.
- Humo de sílice no densificado Elkem 968 proporcionado por Elkem AS, Silicon Materials (Kristiansand, Noruega). El tamaño medio de las partículas es de 0.15 μ m (menos del 0.1% de las partículas son mayores de 45 μ m).
- Nanofibras de Carbono (NFC) facilitadas por la compañía Grupo Antolín-Irausa, S.A (Burgos, España), del tipo GANF4.
- Agua destilada.
- Arena silíceo normalizada.
- Plastificante Sikament FF, suministrado por Sika, S.A.U. (Alcobendas, España).

Tabla 3-1. Análisis químico del cemento Portland, EN 197-1 CEM I 52.5-R, utilizado en el estudio.

CaO (Cal)	SiO ₂ (Sílice)	Al ₂ O ₃ (Alúmina)	MgO (Óxido de magnesio)	Fe ₂ O ₃ (Óxido de hierro)	SO ₃ ⁻ (Anhídrido sulfúrico)	S ²⁻	Na ₂ O (Álcalis)	P.F. *	R.I. **
61.51	19.76	3.66	2.07	4.73	3.03	-	0.12	2.52	0.66

*P.F. Pérdida al fuego; ** R.I. Residuo insoluble

3.1.2.2 Dispersión de NFC

Para todas las dispersiones de NFC de este trabajo se adaptó un método previamente usado que ofrece resultados satisfactorios en matrices poliméricas [147]. Las NFC se vertieron junto al agua de amasado en una mezcladora de aspas planas. Tras este amasado la mezcla homogénea obtenida se sonicó en una punta de ultrasonidos modelo Hielschier UP200S, a potencia máxima (200 W); mediante cavitación de las microburbujas se consigue separar las madejas de NFC que

puedan permanecer. La dispersión resultante se vertió en amasadora estándar junto con el cemento y, en su caso, los áridos y el plastificante.

Un procedimiento similar fue utilizado para matrices cementicias con adición de nanotubos de carbono (CNT) [96]. Empleando una amasadora de palas planas, los CNT se amasaron previamente con agua y se sonicaron para conseguir una suspensión uniformemente dispersa. Posteriormente la solución agua-CNT, el cemento y un agente reductor de agua, se amasaron durante 3 minutos. Seguidamente se añadió un antiespumante y se amasó todo durante otros 5 minutos.

3.1.2.3 Dosificación y preparación de las probetas

Para los ensayos mecánicos se fabricaron probetas prismáticas de 4x4x16 cm³ mediante compactación mecánica en dos capas. Las probetas se curaron bajo agua y ensayaron mecánicamente a 7 y 28 días de edades de curado, según lo establecido en la norma UNE EN 196-1.

La relación agua/material cementante (a/mc) fue siempre de 0.5 y la relación arena/material cementante (ar/mc) fue siempre 3:1. El HS se empleó como sustitución de un 10% de la masa de cemento.

Las NFC fueron, previamente al amasado, dispersadas en agua destilada, siendo las proporciones en masa respecto a la masa de cemento, objeto de estudio, de 0, 0.5, 1, 1.5 y 2%.

Para el estudio de la cantidad de plastificante a utilizar en cada dosificación, con el objetivo de obtener la misma trabajabilidad en los morteros, se utilizó el método de la mesa de sacudidas, de acuerdo con la norma UNE 83258:2005. Se obtuvieron valores medios del valor de escurrimiento para muestras diferentes de la misma dosificación inferiores al 2% (10% según norma). La desviación estándar relativa entre las distintas muestras con adición de NFC fue siempre inferior al 5%.

Las proporciones de plastificante empleado respecto al material cementante, respecto a las dosificaciones de NFC estudiadas tanto para morteros sin HS como para morteros con un 10% de HS (sustitución respecto a la masa de cemento), se muestran en la Tabla 3-2.

Los morteros se fabricaron en condiciones de laboratorio. El tiempo de mezclado en la amasadora fue siempre de 5 minutos a fin de obtener una mezcla totalmente homogénea.

Tabla 3-2. Porcentaje de plastificante empleado según el contenido de NFC, en morteros de cemento sin HS y en morteros con sustitución del 10% de la masa del cemento por HS.

	MORTERO SIN HS	MORTERO CON 10% HS
% NFC / material cementante	% plastificante / material cementante	% plastificante / material cementante
0.0%	0.00%	0.40%
0.5%	0.60%	0.70%
1.0%	1.15%	1.30%
1.5%	1.80%	2.10%
2.0%	2.10%	2.50%

3.1.2.4 Descripción de los ensayos

VELOCIDAD DE PASO DE ULTRASONIDOS (VPU)

Se basa en que la velocidad de propagación de una onda a través de un medio continuo está relacionada con las constantes elásticas del material, módulo elástico longitudinal (E) y coeficiente de Poisson (ν), que a su vez están vinculadas con la resistencia del mismo. Consiste en medir el tiempo empleado por un impulso ultrasónico en recorrer la distancia existente entre un transductor emisor y un transductor receptor, situados en contacto con el material que se ensaya. La onda recorre una distancia conocida a través de la masa del material hasta alcanzar al transductor receptor, encargado de convertir la señal acústica en electrónica. Un circuito electrónico mide el tiempo de tránsito "t" empleado por la onda para recorrer la distancia "L", que en este caso fue la longitud de la probeta, es decir, 16 cm.

La velocidad de paso de ultrasonidos se obtuvo mediante la Ecuación 21:

$$VPU = \frac{L}{t} \cdot 10^6 \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde,

VPU: velocidad de paso de ultrasonidos (m/s).

L: distancia entre el emisor y el receptor (m).

t: tiempo que tarda la onda en atravesar la probeta entre el emisor y el receptor (μ s).

Mediante este ensayo puede determinarse el módulo dinámico de elasticidad, que está relacionado con la resistencia a compresión, la existencia de

fisuras y coqueas, así como la uniformidad del material. En términos generales, a mayor velocidad de propagación se obtienen mayores resistencias mecánicas.

El equipo empleado en este trabajo para la medida del tiempo de propagación de las ondas sónicas a través de las probetas de mortero fue un equipo Ultrasonic Tester BP-5, marca Steinkamp. Previamente a cada ensayo el equipo se calibró mediante dos cilindros, uno de PVC y otro de NILÓN.

ENSAYO DE RESISTENCIA A FLEXOTRACCIÓN

El ensayo de resistencia a flexotracción consistió en someter a flexión una probeta prismática, aplicando mediante una prensa una fuerza transversal respecto al eje longitudinal de la misma, de acuerdo con la norma UNE EN 196-1:2005. Según ésta, la máquina de ensayo para determinar la resistencia a flexotracción debe ser capaz de aplicar cargas de hasta 10 kN con precisión de $\pm 1\%$ de las 4/5 partes superiores de la escala de medida utilizada.

El mecanismo para la aplicación de las cargas consistió en dos rodillos para apoyo de la probeta, separados una distancia de 100 mm, y un rodillo para la aplicación de la carga, equidistante a los otros dos. Los tres rodillos fueron de acero, con un diámetro de 10 mm. Uno de los rodillos de apoyo permaneció fijo mientras que el resto pudieron girar ligeramente para permitir una distribución uniforme de la carga sobre el ancho de la probeta sin que esté sometida a esfuerzos de torsión.

La probeta se colocó en la máquina de ensayo centrada y con las caras laterales de moldeo en contacto con los rodillos. Seguidamente se aplicó la carga incrementándola de forma continua a una velocidad de 50 N/s hasta su rotura. Se tomó como carga de rotura la aplicada en el medio de la probeta en el momento de rotura. Para que el ensayo fuera considerado válido la probeta debía romperse en cualquier rebanada de la zona central. La prensa utilizada fue un modelo ME-402/20, de Servosis, S.A.

La resistencia a flexotracción se calculó mediante la Ecuación 22:

$$R_f = \frac{1.5 \cdot F \cdot l}{b^3} \quad \text{Ecuación 22}$$

Siendo,

Rf: resistencia a flexotracción de la probeta (MPa).

F: carga de rotura (N).

l: distancia entre apoyos (mm).

b: lado de la sección cuadrada de la probeta (mm).

Una vez ensayadas las probetas a flexotracción, éstas quedaron divididas en dos mitades que posteriormente se ensayaron a compresión simple.

ENSAYO DE RESISTENCIA A COMPRESIÓN SIMPLE

El ensayo de rotura a compresión simple se llevó a cabo, como ya se ha comentado, sobre las dos mitades resultantes del ensayo de flexotracción y consistió en aplicar mediante una prensa (la misma que en el apartado anterior) un par de fuerzas axiales de igual módulo y dirección pero de sentido contrario y convergente, según la Norma UNE EN 196-1:2005.

La carga aplicada fue aumentando uniformemente a una velocidad de 2400 N/s hasta la rotura de la probeta. Se tomó como carga de rotura la máxima alcanzada. La resistencia a compresión se obtuvo dividiendo la carga de rotura entre el área de la sección, según la Ecuación 23:

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad \text{Ecuación 23}$$

Siendo,

Rc: resistencia a compresión simple de la probeta (MPa).

Fc: la carga de rotura (N).

1600: superficie de los platos o placas auxiliares (mm²).

El valor de Rc se calculó como la media aritmética de los seis resultados individuales (tres probetas). Si uno de los resultados de las seis determinaciones variaba en más de ±10% respecto a la media, se descartaba ese resultado y se calculaba la media aritmética de los cinco resultados restantes. Si uno de los resultados de los cinco restantes variaba en más de ±10% respecto a su media, se descartaba la totalidad de los resultados y se repetía la determinación.

Tras la realización de este ensayo se guardó un fragmento de cada probeta rota para calcular la densidad de los morteros mediante balanza hidrostática y la porosidad mediante porosimetría de intrusión de mercurio (PIM).

DENSIDAD EN BALANZA HIDROSTÁTICA

De los fragmentos de cada probeta rota a compresión se realizaron medidas del peso seco, el peso saturado y el peso en balanza hidrostática, empleando una balanza de precisión modelo XS403S METTLER TOLEDO, con precisión de ± 1 mg, para determinar su densidad.

Las muestras se desecaron previamente en estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta pesada constante, para evaporar la humedad natural del material y poder medir el peso seco (P_s), el cual se determinó pesando la muestra en la balanza tras mantenerse en desecador hasta alcanzar la temperatura de laboratorio.

Posteriormente se introdujeron las muestras en un líquido de densidad conocida, en este caso agua destilada ($\gamma_w = 1\text{ g/cm}^3$), de forma que la totalidad de los poros accesibles fueran rellenos por dicho líquido. Una vez alcanzado un peso constante, se determinó el peso de las muestras saturadas en la balanza (P_{sat}) y en la balanza hidrostática (P_{BH}). El método se fundamenta en el principio de Arquímedes, midiendo el peso del agua desalojada que es igual al volumen de la muestra, según la Ecuación 24.

$$V_{ap} = \frac{P_{sat} - P_{BH}}{\gamma_w} \quad \text{Ecuación 24}$$

Siendo,

V_{ap} : volumen aparente de la muestra.

P_{sat} : peso de la muestra saturada en balanza convencional.

P_{BH} : peso de la muestra saturada en la balanza hidrostática.

γ_w : densidad específica del líquido.

La densidad se calculó como la relación existente entre el peso seco y el volumen aparente de la muestra, según la Ecuación 25:

$$D = \frac{P_s}{P_{sat} - P_{BH}} \quad \text{Ecuación 25}$$

Siendo,

D : densidad de la muestra.

P_s : peso seco de la muestra.

POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO (PIM)

La porosimetría de intrusión de mercurio (PIM) fue el método empleado para el análisis de la porosidad microestructural en los morteros. Esta técnica permite detectar poros de hasta 5 nm ($5 \cdot 10^{-9}$ m) de diámetro. Su utilización es común en materiales como el cemento, cuando el proceso de fraguado ya ha comenzado. El método está basado en la llamada ley de Washburn [148]. Esta ley mide la presión necesaria para hacer introducir un determinado líquido dentro de un orificio (poro) de diámetro concreto. La Ecuación 26 rige dicha ley, alguno de cuyos parámetros quedan representados en la Figura 3-1:

$$D = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P} \quad \text{Ecuación 26}$$

Donde D representa el diámetro del poro, γ es la tensión superficial del líquido empleado, θ corresponde al ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del sólido y finalmente P es la presión necesaria para hacer penetrar el líquido en el poro.

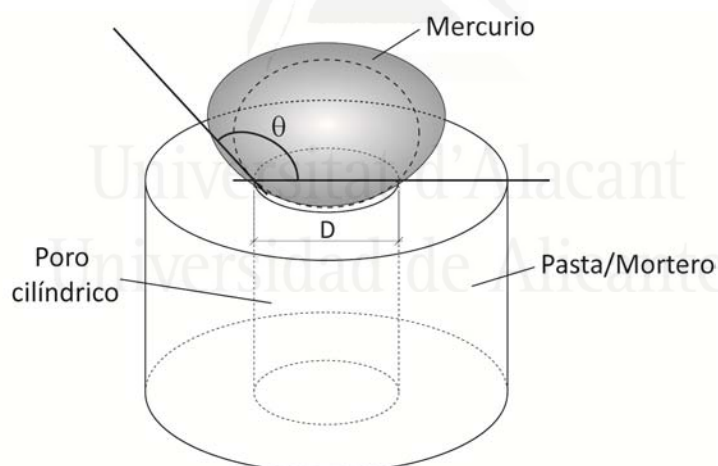


Figura 3-1. Representación esquemática de algunos parámetros de la ley de Washburn.

En esta técnica es imprescindible que el líquido utilizado no sea capaz de introducirse dentro de los poros del sólido por capilaridad. El mercurio tiene un valor de tensión superficial de $4.85 \cdot 10^{-1}$ N/m, suficientemente elevado para hacer imposible que este metal líquido pueda entrar en los poros por capilaridad. Además el ángulo de contacto es también adecuado para su utilización.

La Ecuación 26 muestra las relaciones entre presión necesaria y tamaño de poro por el que es capaz de penetrar el mercurio (a mayor presión requerida,

menor tamaño de poro). La presión aplicada está entonces directamente relacionada con el tamaño de poro. Midiendo el volumen de mercurio introducido (volumen de intrusión) a cada presión del escalón preestablecido se obtiene el volumen de poros de cada diámetro específico.

Tras el proceso de intrusión de mercurio hasta la presión máxima, se lleva a cabo el proceso de extrusión, en el que se va disminuyendo progresivamente la presión aplicada, permitiendo por tanto la salida del mercurio. De nuevo se puede medir la cantidad de mercurio que es extraído de la muestra (volumen de extrusión). La diferencia entre la curva de intrusión y extrusión proporciona información sobre la tortuosidad de la porosidad de la muestra. Un ejemplo de estas curvas se muestra en la Figura 3-2.

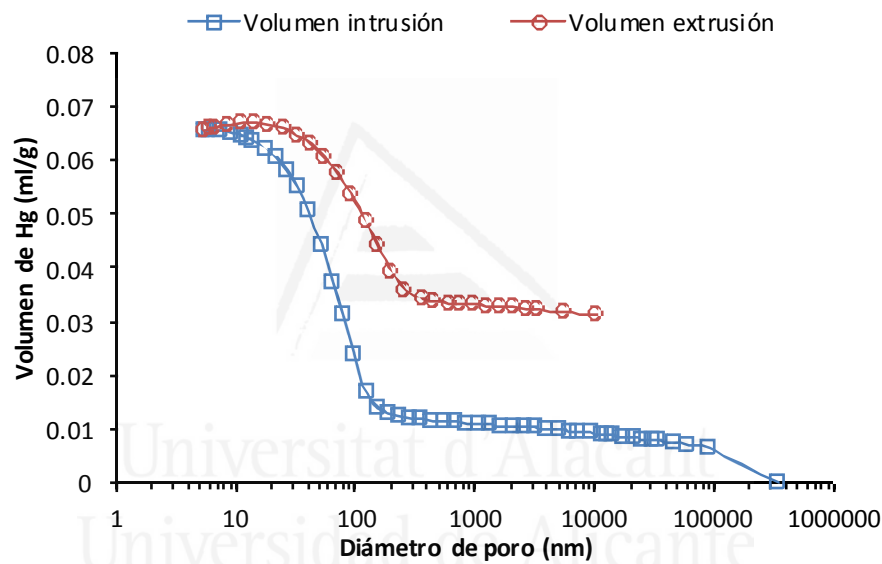


Figura 3-2. Típica curva intrusión-extrusión de Hg frente al diámetro de poro.

Sin embargo, existen ciertas discrepancias al respecto de la aplicación de este método. Otros estudios de análisis de microestructura en hormigones, han demostrado que la PIM solamente es válida para conocer los diferentes grupos, también llamados familias, de poros de diferentes tamaños que existen en el sólido, así como los volúmenes susceptibles de ser rellenados por el mercurio, que no se corresponderá con el volumen real. Además, los valores de tamaño de poro que se dan como resultado a partir de este método, son algo menores a los reales. Se presupone que todos los poros son cilindros regulares y perfectos, modelización ciertamente imprecisa. Además, la presión aplicada es la necesaria para que el mercurio atraviese la boca del poro, con lo que es éste diámetro el que se está midiendo, aunque posteriormente este orificio se ensanche.

El equipo también proporciona los datos necesarios para poder elaborar una curva que muestra el tamaño del poro frente al logaritmo del volumen diferencial de intrusión (derivada de la curva de intrusión con respecto al diámetro), como se muestra en la Figura 3-3. El interés de esta curva reside en que permite calcular de forma más sencilla la cantidad de poros y su volumen en la muestra.

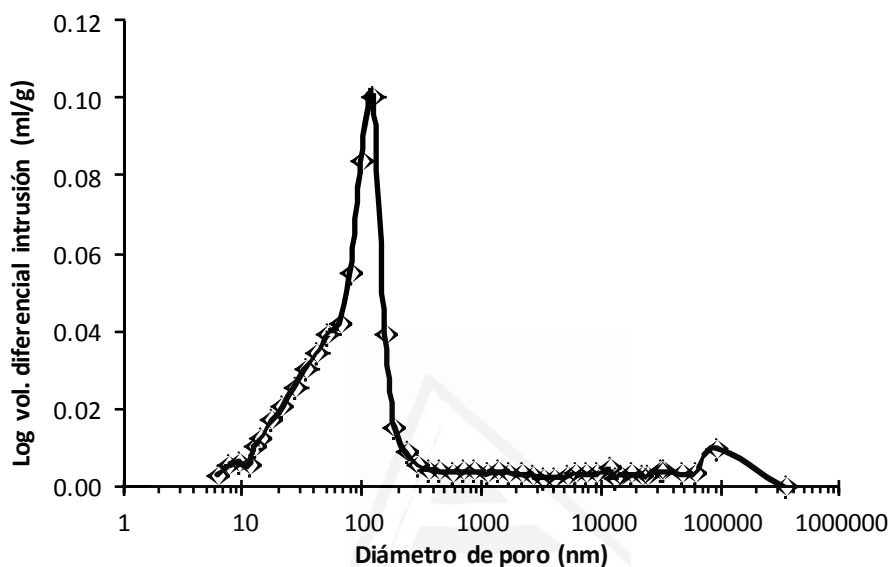


Figura 3-3. Típica curva log diferencial de intrusión frente al diámetro de poro.

De esta curva se puede obtener lo que se conoce como “familias de poros”, que son agrupaciones de poros cuyos diámetros quedan comprendidos entre dos valores, el que marca el inicio de la familia y el que marca el final.

El equipo empleado para la realización de estos ensayos fue un Autopore IV 9500 V1.05 de la empresa Micromeritics Instrument Corporation.

Las muestras se tomaron de los morteros a los 28 días de curado. Se analizaron seis muestras de cada mortero de un volumen aproximado de 1 cm³. Los análisis se realizaron en el intervalo de presiones desde 0.5 a 30 psia (3 a 207 kPa), lo que proporciona datos de poros de entre 360 y 6 μm (baja presión) y en el intervalo desde 30 psia a 33000 psia (228 MPa), proporcionando información sobre poros entre 6 μm y 5 nm (alta presión).

3.1.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.3.1 Características mecánicas

Se presenta a continuación los resultados obtenidos de velocidad de paso de ultrasonidos, de resistencia a flexotracción, de resistencia a compresión, de densidad y de porosidad, de los morteros estudiados. Se muestran en primer lugar los morteros con adición de nanofibras de carbono (NFC) sin humo de sílice (HS) y en segundo lugar los morteros con los mismos porcentajes de adición de NFC con sustitución de un 10% de la masa del cemento por HS, donde además serán ambos comparados entre sí.

MORTEROS CON ADICIÓN DE NFC Y SIN HS

La Figura 3-4 muestra los valores obtenidos de velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU), frente al porcentaje de NFC, en morteros de cemento curados bajo agua a 20°C, a edades de curado de 7 y 28 días.

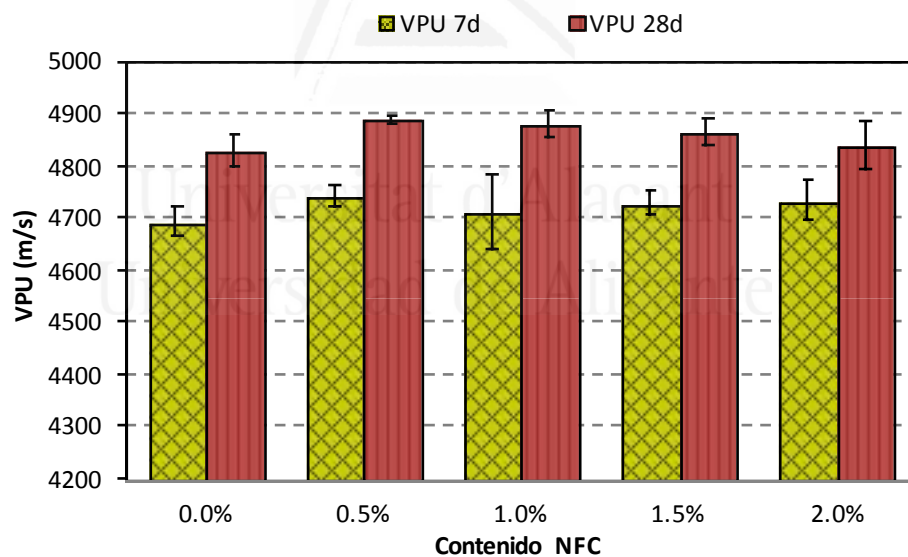


Figura 3-4. VPU en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.

Para cada edad de curado, los valores obtenidos son ligeramente superiores para las probetas con adición de NFC frente al patrón (0%), alcanzando el máximo para el caso del 0.50% de adición de NFC. Por otro lado se observa un aumento de la VPU con la edad de curado.

La VPU depende fundamentalmente de la porosidad de la probeta (además de la composición mineralógica, de las conexiones intercristalinas y del contenido de humedad), indicando una mayor VPU un aumento en la resistencia del material compuesto. Por tanto, los datos obtenidos deberían ser consistentes con los resultados del ensayo de resistencia a compresión, como se comprobará más adelante, sugiriendo la posibilidad de utilización de este test no destructivo como determinación empírica de dicho ensayo.

La Figura 3-5 muestra los valores obtenidos en el ensayo de resistencia a flexotracción (Rf), frente al porcentaje de NFC, en morteros de cemento curados bajo agua a 20°C, a edades de curado de 7 y 28 días. Se observa un aumento en la resistencia a flexotracción con la edad de curado.

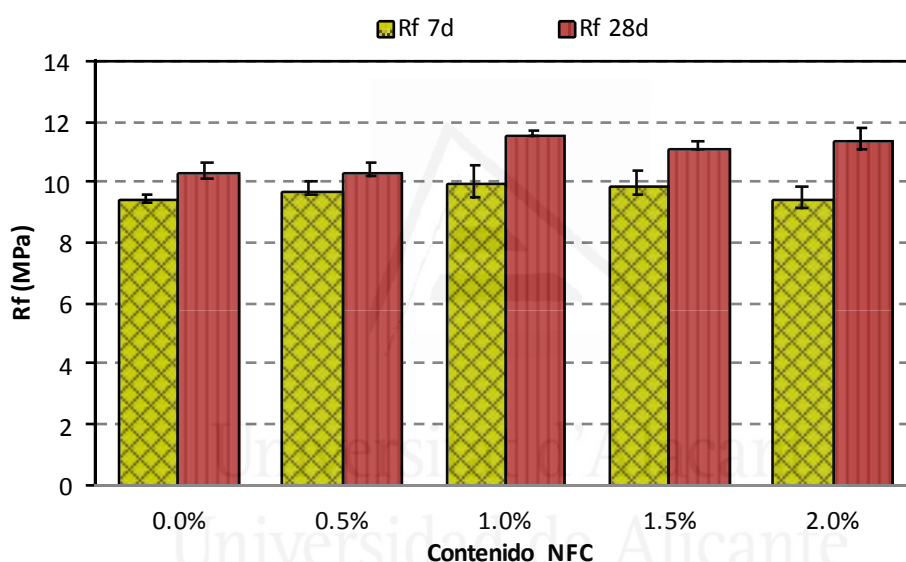


Figura 3-5. Rf en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.

A 7 días de curado no se aprecian variaciones significativas entre los morteros con diferentes proporciones de NFC añadidas, aunque los valores son siempre iguales o superiores al patrón. A 28 días tampoco se aprecian variaciones significativas entre el mortero patrón y el mortero con adición de un 0.5% de NFC, aunque sí entre aquel y el resto de morteros, con cantidades de NFC iguales o superiores al 1% (incrementos superiores al 10%). Para ambas edades de curado el máximo se obtiene para el caso de morteros con un 1% de adición de NFC.

Se podría concluir que la adición de NFC iguala o mejora ligeramente las características de resistencia a flexotracción a edades tempranas de morteros de cemento patrón (0% de NFC), en las condiciones y proporciones estudiadas. La

extremadamente corta longitud de las NFC no permiten el anclaje de éstas a las pastas cementicias, por lo que era de esperar no obtener mejoras importantes.

La Figura 3-6 muestra los valores obtenidos en el ensayo de resistencia a compresión (R_c), frente al porcentaje de NFC, en morteros de cemento curados bajo agua a 20°C, a edades de curado de 7 y 28 días.

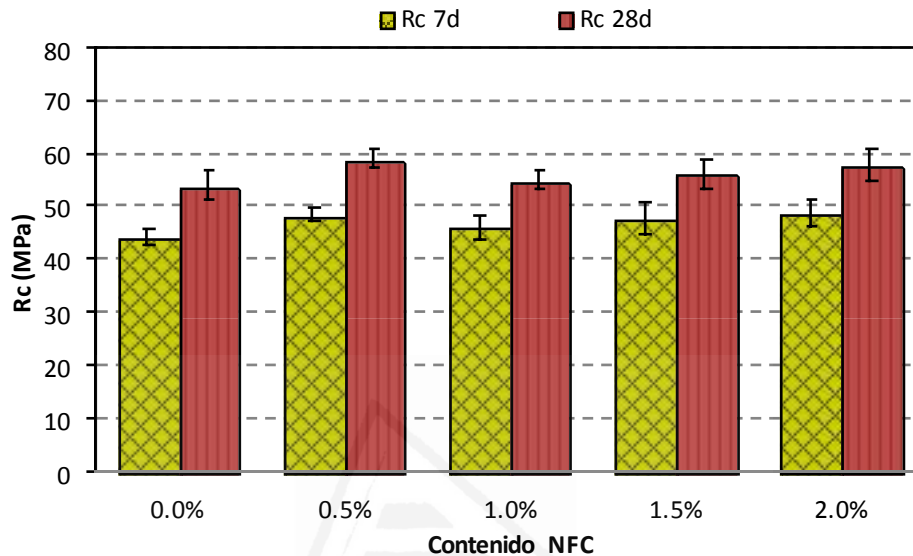


Figura 3-6. Resistencia a compresión en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.

Como cabía esperar los valores son mayores conforme aumenta la edad de las probetas ensayadas. Para una misma edad de curado no se aprecia incrementos significativos con la incorporación de NFC, aunque los valores son siempre superiores a los del mortero patrón (sin NFC). Los resultados mostrados son consistentes con el ensayo de VPU, como se indicaba anteriormente. Por otro lado, el valor obtenido a 28 días de edad de curado para el mortero patrón es acorde con el tipo de cemento utilizado (CEM I 52.5R).

En todos los casos estudiados, por tanto, se mejora levemente o se iguala la resistencia a compresión de los morteros analizados, con la adición de NFC.

La Figura 3-7 muestra la densidad obtenida (g/cm^3), para morteros de cemento, curados bajo agua a 20°C, a edades de curado de 7 y 28 días, medidas con el método de la balanza hidrostática. La desviación estándar relativa (DER) fue en ambos casos inferior al 3%.

En todos los casos los valores obtenidos son muy similares, independientemente de la edad de curado, 7 y 28 días, y de las proporciones de adición de NFC estudiadas, aunque siempre superiores al patrón.

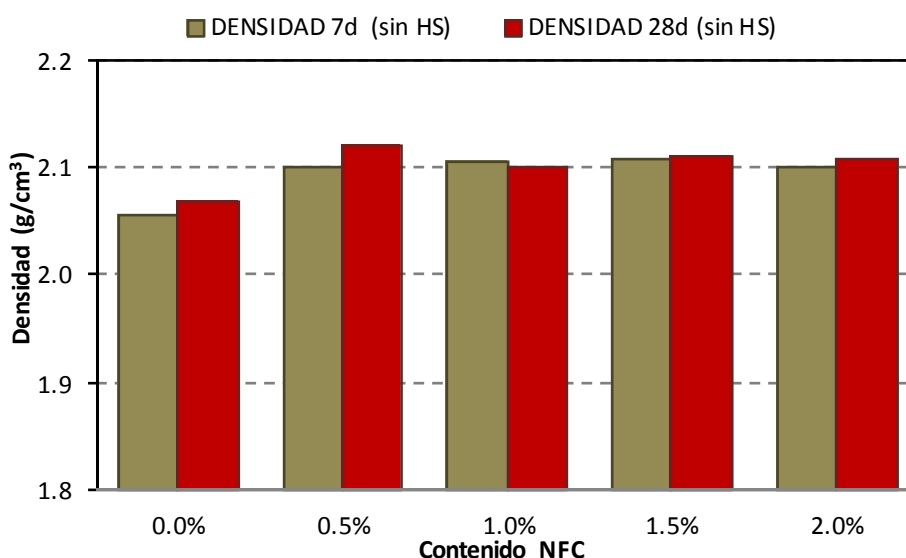


Figura 3-7. Densidad en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC (método de la balanza hidrostática), a 7 y 28 días de curado.

Debe tenerse en cuenta que este método de la balanza hidrostática proporciona valores aproximados de la densidad de la probeta, al contemplar únicamente los poros accesibles susceptibles de ser ocupados por el agua en que permanecen sumergidas. El posible efecto de relleno de poros de tamaño nanométrico por parte de las nanofibras, que podría justificar el aumento de las resistencias a compresión, no puede ser detectado por este método. Aunque se puede concluir que la mencionada adición no empeora (a las edades estudiadas) las características mecánicas del material.

La Figura 3-8 muestra la porosidad obtenida, en tanto por ciento, para morteros de cemento con adición de NFC, curados bajo agua a 20 °C, a 28 días de edad de curado, medidas con el método de porosimetría de intrusión de mercurio (PIM). La DER fue siempre inferior al 4%.

En todos los casos los valores obtenidos son muy similares, independientemente de las proporciones de adición de NFC estudiadas, y siempre inferiores al patrón. Análogamente a lo observado con la densidad, no se aprecian variaciones significativas en los morteros estudiados.

La Figura 3-9, la Figura 3-10, la Figura 3-11 y la Figura 3-12, obtenidas también mediante las porosimetrías de intrusión de mercurio de los morteros estudiados, muestran información más precisa sobre la distribución de poros.

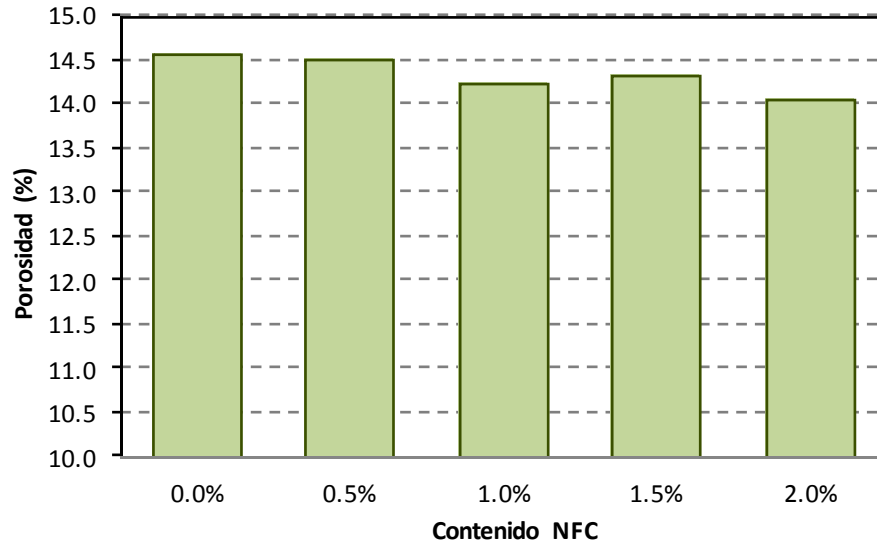


Figura 3-8. Porosidad en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (PIM).

En la Figura 3-9 se comprueba que la adición de NFC implica una disminución de cantidad de poros en el entorno de los 100 nm y un aumento de poros más pequeños, en el entorno de los 50 nm.

La Figura 3-10 confirma la disminución de la porosidad a nivel microestructural para todas las pastas con adición de NFC frente al patrón (0% NFC), aunque dichas variaciones son, en cualquier caso, pequeñas.

La Figura 3-11 y la Figura 3-12 muestran la distribución de tamaños de poro (hasta 100 μm) en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado. Se comprueba que únicamente hay variaciones significativas en los intervalos 10 nm – 100 nm y 100 nm – 1 μm . En el primer caso aumentando con el incremento de adición de NFC y en el segundo caso disminuyendo. Las pequeñas variaciones de porosidad comentadas corresponden por tanto a un aumento de poros de entre 10 y 100 nm y una disminución entre 100 nm y 1 μm , siendo el balance global equilibrado, con ligera disminución de la porosidad total para los morteros con adición de NFC.

En función de su tamaño y de forma general se puede distinguir entre poros de gel (menores de 10 nm, aproximadamente), que no afectan a la durabilidad de los materiales compuestos cementicios, poros capilares (entre aproximadamente 10 nm y 5 μm) y macroporos (mayores de 5 μm , aproximadamente). Como se ha indicado, y dentro del rango comentado de poros capilares, el incremento de NFC produce un aumento de los poros menores y una disminución de los poros mayores, siempre dentro de este rango de poros capilares. Este hecho podría implicar una mejora en las condiciones de durabilidad de los morteros.

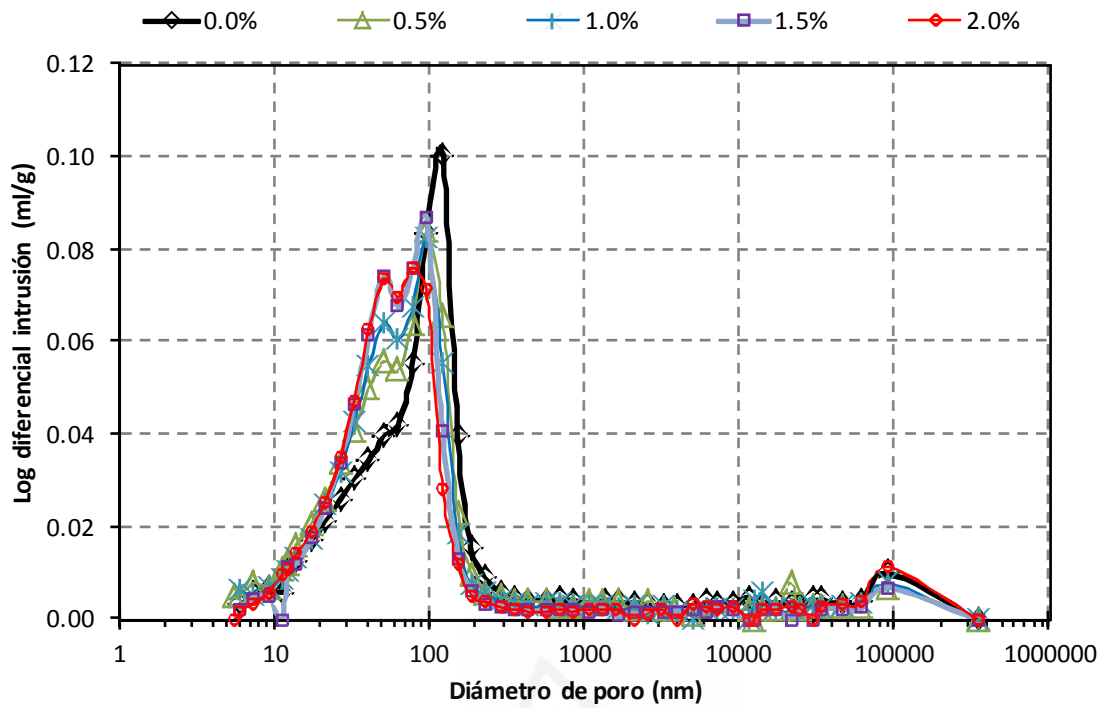


Figura 3-9. Distribución de tamaños de poro de morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (log dif. intrusión Hg).

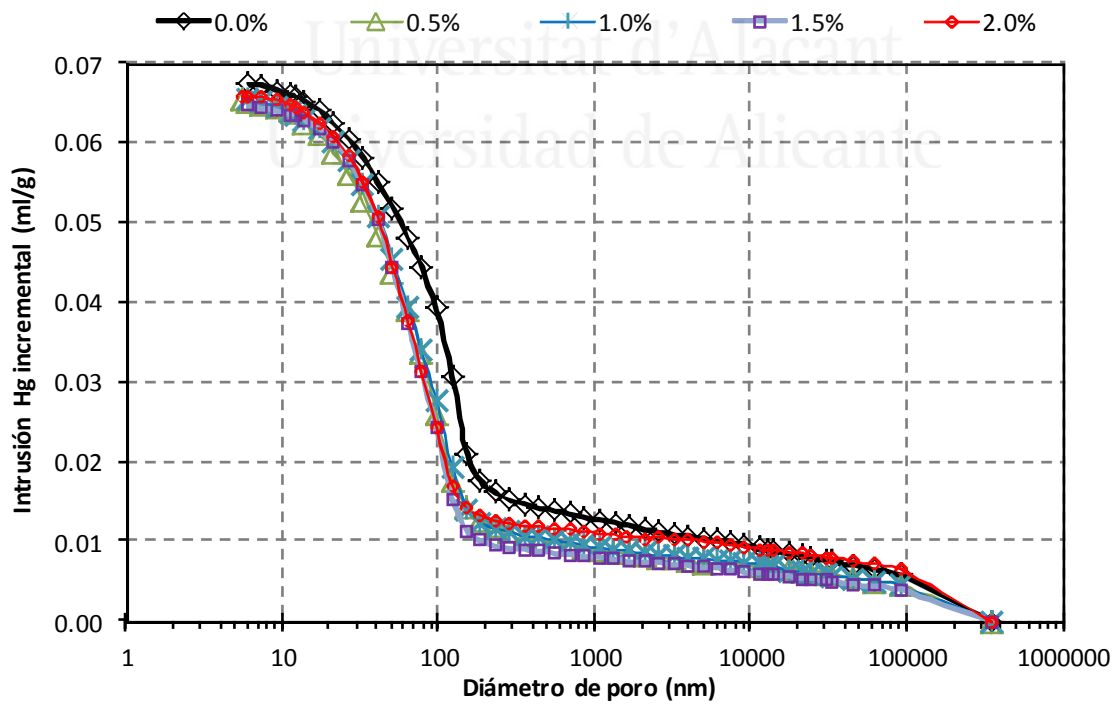


Figura 3-10. Distribución de tamaños de poro de morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (intrusión incremental Hg).

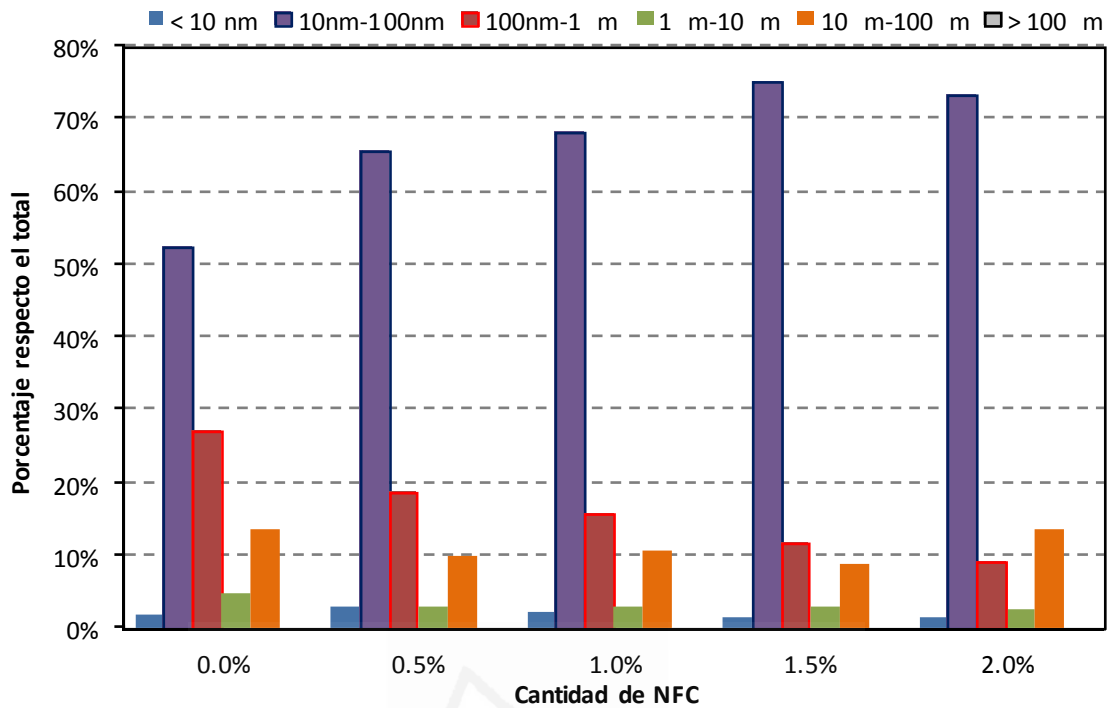


Figura 3-11. Distribución de tamaños de poro para morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (según adición de NFC).

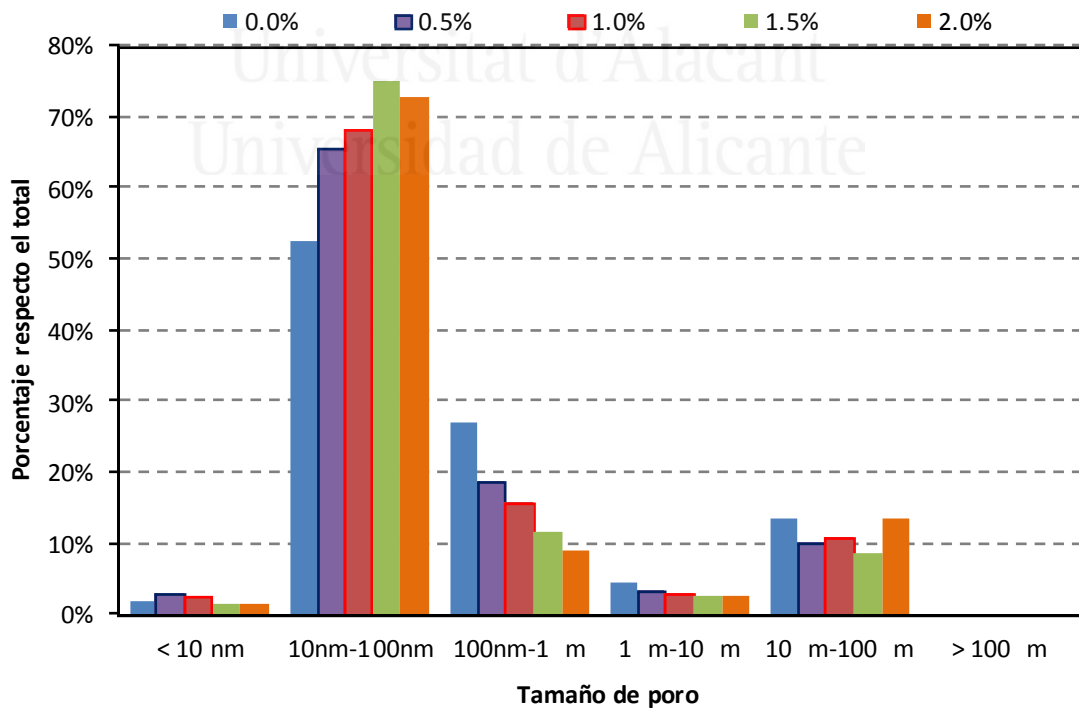


Figura 3-12. Distribución de tamaños de poro para morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (según rangos de poro).

MORTEROS CON ADICIÓN DE NFC Y SUSTITUCIÓN DE UN 10% EN MASA DEL CEMENTO POR HS

La Figura 3-13 muestra los valores obtenidos de velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU), frente al porcentaje de adición de NFC, en morteros de cemento con sustitución de un 10% de éste por humo de sílice (HS). Los morteros se curaron bajo agua a 20°C y ensayado a 7 y 28 días.

Para cada edad de curado, los valores obtenidos son ligeramente superiores para las probetas con adición de NFC frente al patrón (0%), alcanzando el máximo para el caso del 2% de adición de NFC. Por otro lado se observa un aumento de la VPU con la edad de curado. De nuevo, estos valores deben ser consistentes, como así sucede, con lo obtenidos en el ensayo de resistencia a compresión, para estas mismas condiciones.

La Figura 3-14 agrupa los valores mostrados de velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU), frente al porcentaje de adición de NFC, en morteros de cemento sin HS y con sustitución de un 10% en masa del cemento por HS, para las diferentes edades de curado.

Las tendencias observadas con y sin HS son similares. No obstante los resultados obtenidos con HS son ligeramente inferiores que sin HS, lo que podría indicar que este método no da respuestas cuantitativas, sino cualitativas, es decir, no proporciona valores numéricos de resistencia precisos, pero sí puede indicar qué es más o menos resistente, para una serie de probetas dadas, en las mismas condiciones, es decir, la calidad del material.

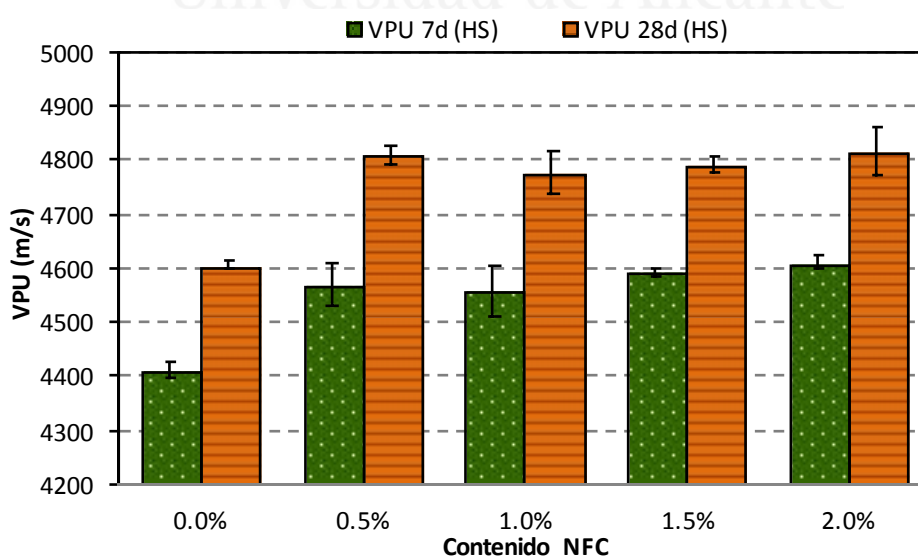


Figura 3-13. VPU en morteros con sustitución del 10% en masa del cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.

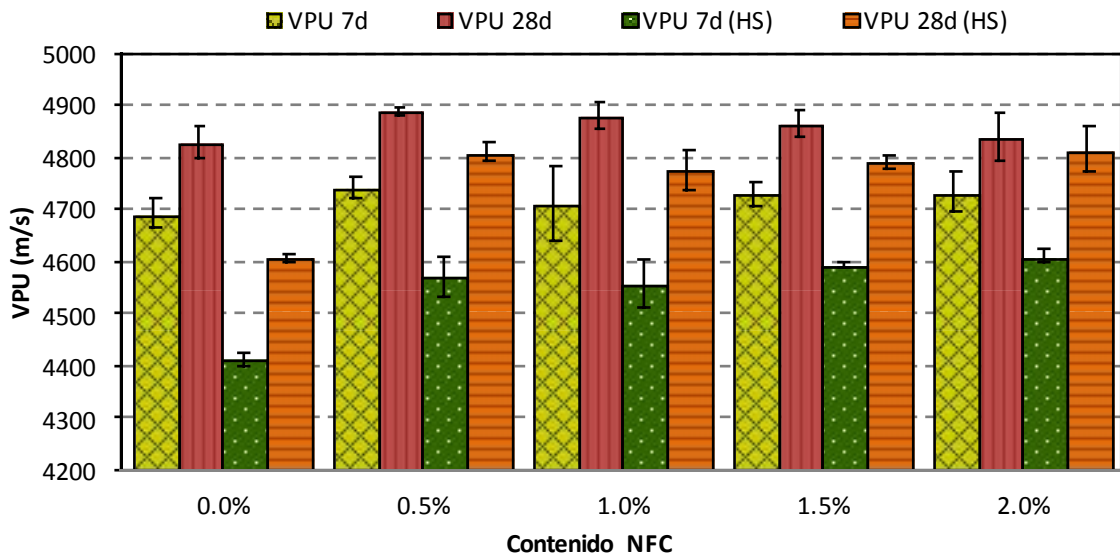


Figura 3-14. VPU en morteros sin HS y con sustitución del 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.

La Figura 3-15 muestra los valores obtenidos en el ensayo de resistencia a flexotracción (Rf), frente al porcentaje de NFC, en morteros con sustitución de un 10% en masa del cemento por HS, curados bajo agua a 20°C, a edades de curado de 7 y 28 días.

Se observa un aumento en la Rf con la edad de curado, aunque dicho incremento es en general relativamente pequeño. Para ambas edades de curado se aprecia un ligero aumento en la Rf conforme aumenta el porcentaje de adición de NFC, obteniéndose los valores máximos para el caso de probetas con un 1% de adición de NFC. Dicho máximo representa un incremento entorno al 11% respecto al mortero patrón, para ambas edades.

La Figura 3-16 agrupa los valores mostrados de resistencia a flexotracción (Rf), frente al porcentaje de adición de NFC, en morteros de cemento sin HS y con sustitución de un 10% en masa del cemento por HS, para las diferentes edades de curado.

Las tendencias y valores observados son similares en todos los casos, lo que indica una escasa influencia tanto del porcentaje de NFC, como de la edad de curado y de la sustitución o no de cemento por HS.

La Figura 3-17 muestra los valores obtenidos en el ensayo de resistencia a compresión (Rc), frente al porcentaje de NFC, en morteros con sustitución de un 10% en masa del cemento por HS, curados bajo agua a 20°C, a edades de curado de 7 y 28 días.

Como cabía esperar los valores son mayores conforme aumenta la edad de las probetas ensayadas. Para una misma edad de curado no se aprecian incrementos significativos con la incorporación de NFC, aunque los valores son siempre superiores a los del mortero patrón (sin NFC). Los resultados mostrados son consistentes con el ensayo de VPU, como se indicaba anteriormente. A los 7 días de curado se obtiene el máximo de Rc con adición del 2% de NFC, mientras que a 28 días el máximo corresponde al 0.5%, aunque en general la influencia es limitada.

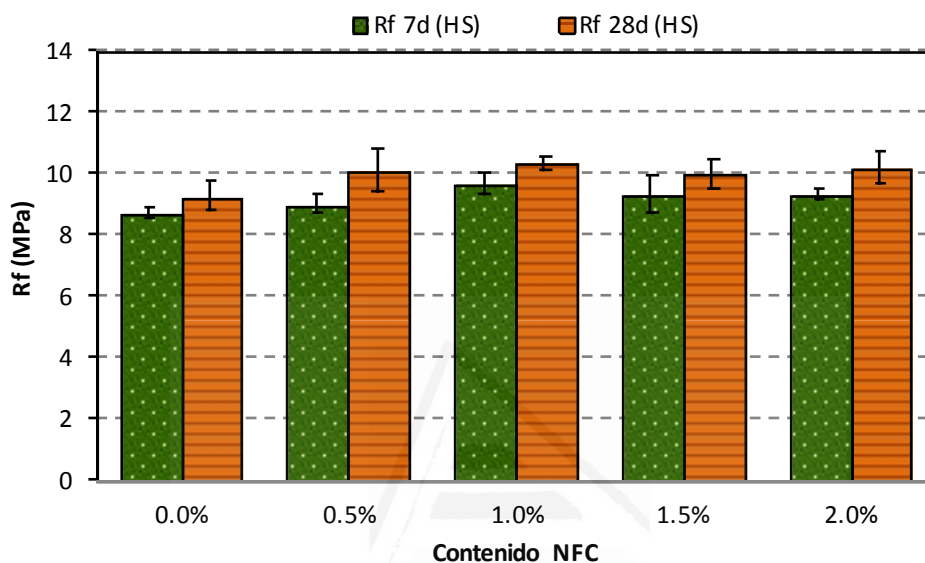


Figura 3-15. Rf en morteros con sustitución del 10% de la masa del cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.

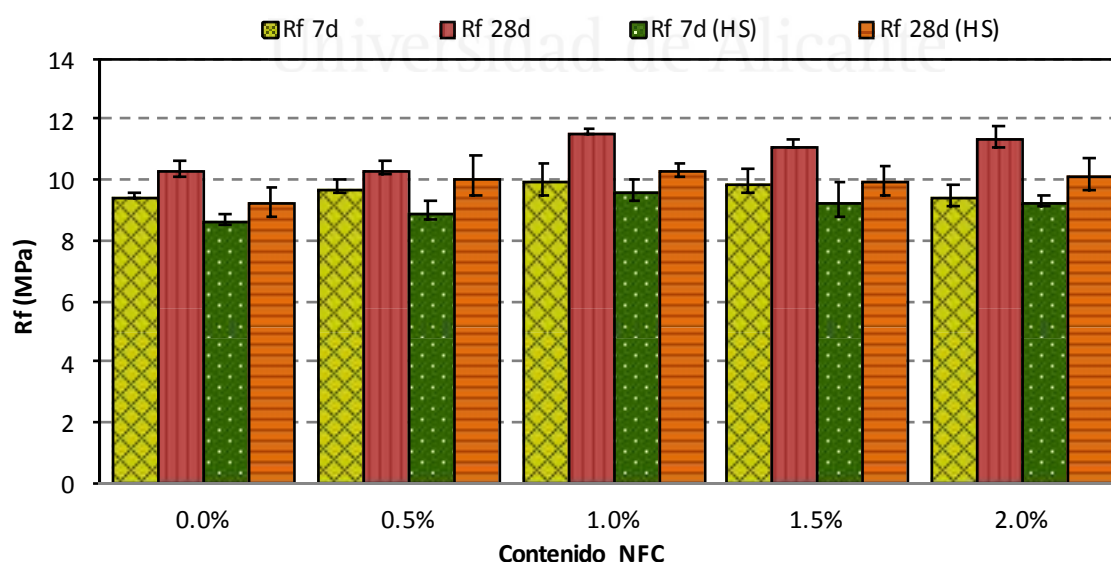


Figura 3-16. Resistencia a flexotracción en morteros sin HS y con sustitución del 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.

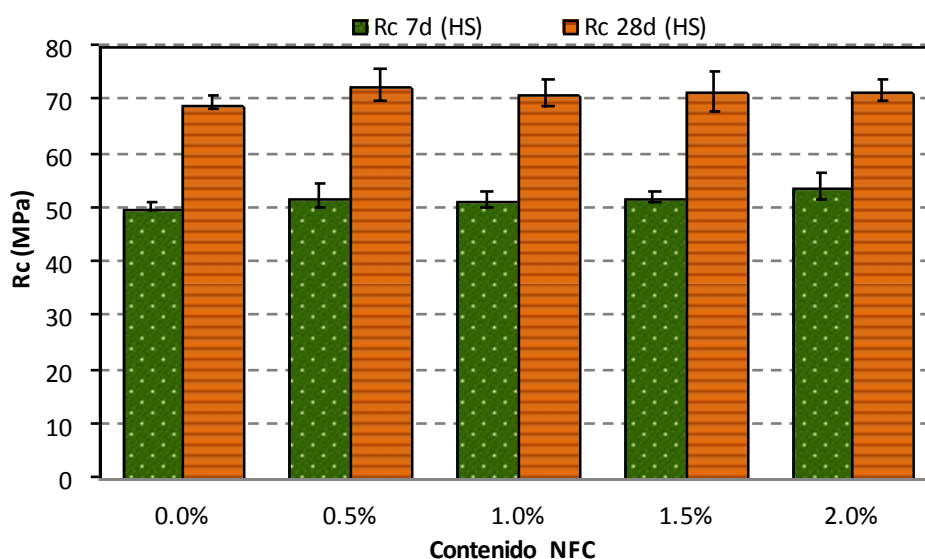


Figura 3-17: Rc en morteros con sustitución de un 10% de la masa del cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.

La Figura 3-18 agrupa los valores mostrados de resistencia a compresión (Rc), frente al porcentaje de adición de NFC, en morteros de cemento sin HS y con sustitución de un 10% en masa del cemento por HS, para las diferentes edades de curado.

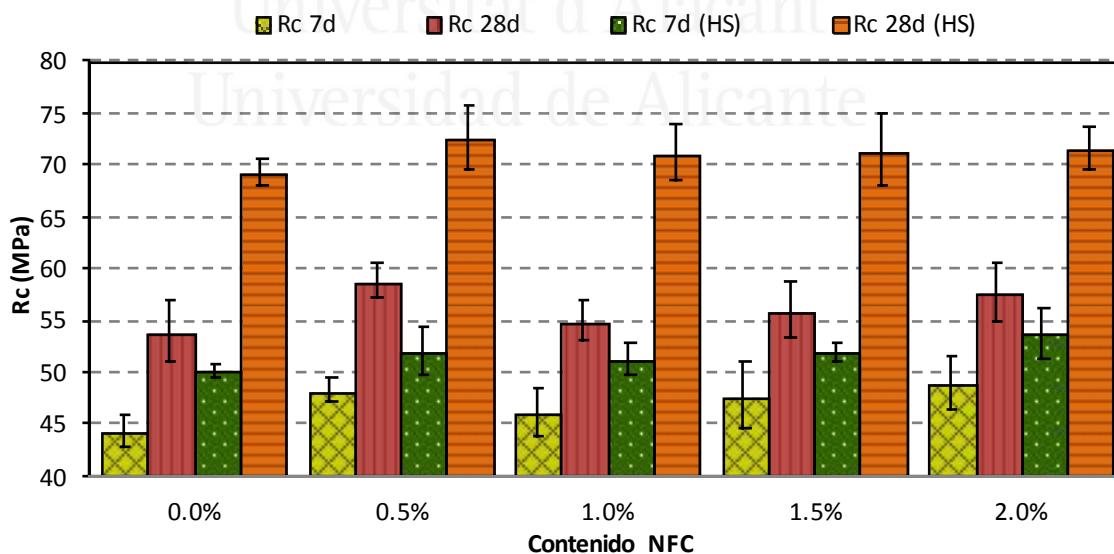


Figura 3-18. Resistencia a compresión en morteros sin HS y con sustitución de un 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.

Comparando los resultados, las probetas con sustitución de HS muestran un aumento de entorno al 10% a los 7 días de curado y de aproximadamente un 25% a 28 días. Estos datos confirman el efecto puzolánico y filler del HS, que se traduce en mayores resistencias a compresión. Además podrían indicar una posible mejora en la dispersión de las NFC, igualmente debida a la incorporación del humo de sílice a los morteros.

La Figura 3-19 muestra la densidad obtenida, en g/cm^3 , para los morteros con sustitución de un 10% en masa del cemento por HS, curados bajo agua a $20\text{ }^\circ\text{C}$, a edades de curado de 7 y 28 días, medidas con el método de la balanza hidrostática. La desviación estándar relativa (DER) fue siempre inferior al 2%.

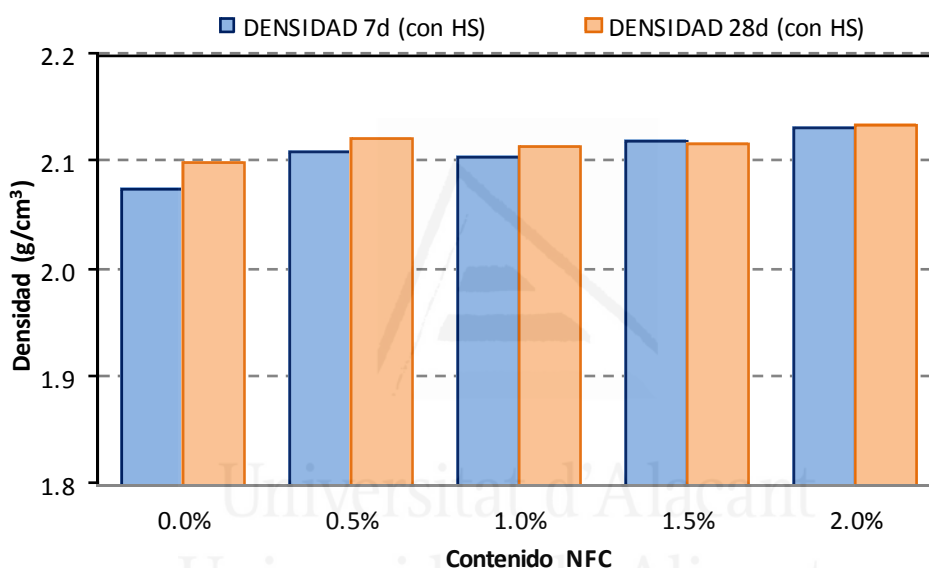


Figura 3-19. Densidad en morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, por el método de la balanza hidrostática.

En todos los casos los valores obtenidos son muy similares, independientemente de la edad de curado, 7 y 28 días, y las proporciones de adición de NFC estudiadas, aunque siempre superiores al patrón.

La Figura 3-20 agrupa la densidad obtenida, en g/cm^3 , para los morteros de cemento sin HS y con sustitución de un 10% en masa del cemento por HS, curados bajo agua a $20\text{ }^\circ\text{C}$, a edades de curado de 7 y 28 días, medidas con el método de la balanza hidrostática.

Las tendencias y valores observados son similares a las de morteros sin HS, no pudiéndose establecer, por tanto, con este método de la balanza hidrostática, la influencia del humo de sílice en la densidad de los morteros analizados.

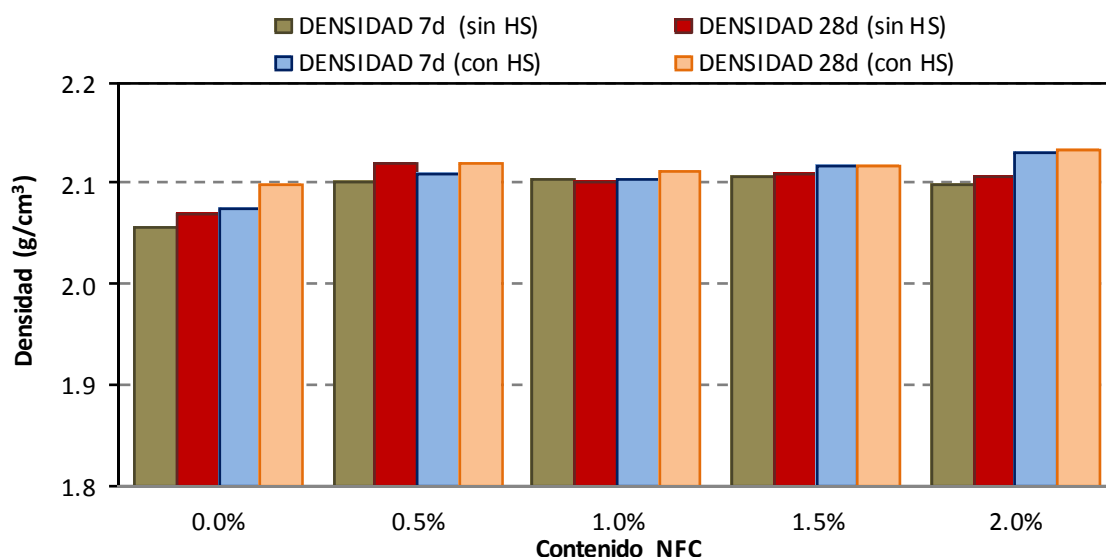


Figura 3-20. Densidad en morteros sin HS y con sustitución de un 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, por el método de la balanza hidrostática.

La Figura 3-21 agrupa la porosidad obtenida, en tanto por ciento, de los morteros de cemento sin HS y con sustitución de un 10% en masa del cemento por HS, a 28 días de edad de curado bajo agua a 20 °C, frente a los distintos porcentajes de adición de NFC estudiadas, medidas con el método de porosimetría de intrusión de mercurio (PIM).

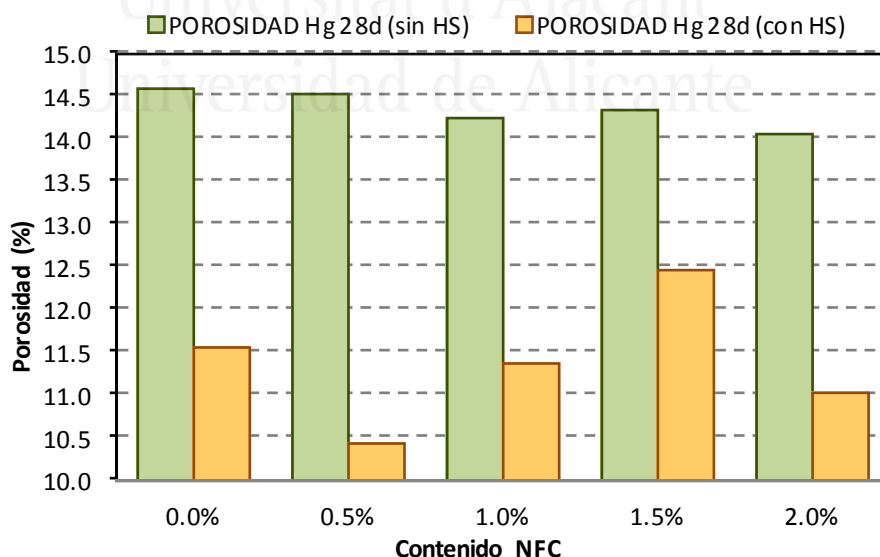


Figura 3-21. Porosidad en morteros sin HS y con sustitución de un 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (PIM).

Para los morteros con HS, en todos los casos los valores obtenidos son similares, independientemente de las proporciones de adición de NFC estudiadas. Análogamente a lo observado con la densidad, no se aprecian variaciones significativas en los morteros analizados. Se comprueba, por otro lado, la escasa variación de la porosidad para cada grupo (con y sin HS). Únicamente los morteros con HS y 0.50% y 1.5% de NFC presentan una variación cercana al 10% respecto al patrón. Sin embargo sí queda claramente reflejada la disminución de la porosidad que produce la sustitución de cemento por HS, confirmando el efecto puzolánico de éste.

Este hecho no se corresponde con los valores obtenidos de densidad para los mismos morteros. Posiblemente se debe a la diferente información que aporta cada método de medida empleado en cada caso, es decir, balanza hidrostática para la densidad y PIM para la porosidad.

Las siguientes figuras muestran, a partir de las PIM un análisis más detallado, como ya se hizo para el estudio de morteros sin HS, de la distribución de tamaños de poro, en este caso para los morteros con sustitución de HS y adición de NFC, estudiados.

En la Figura 3-22 se comprueba que la adición de NFC implica un aumento de cantidad de poros en el entorno de los 10-50 nm. Aunque este aumento de los poros más pequeños es claro, comparando esta figura con la correspondiente a morteros sin HS (Figura 3-9), se puede ver claramente que se ha producido un desplazamiento hacia la zona de poros más pequeños así como una disminución en las cantidades máximas de intrusión de mercurio (ml/g). Es decir, la adición de NFC a morteros con HS implica un refinamiento de los poros de menor tamaño.

La Figura 3-23 confirma que las variaciones de porosidad son, en cualquier caso, pequeñas, dado que las cantidades acumuladas de intrusión de mercurio son similares para todas las dosificaciones de NFC estudiadas, en morteros con HS.

La Figura 3-24 y la Figura 3-25 muestran la distribución de tamaños de poro de morteros con sustitución del 10% en masa del cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado. Para los diferentes rangos de poro analizados y para las diferentes adiciones de NFC se comprueba que las variaciones son relativamente pequeñas.

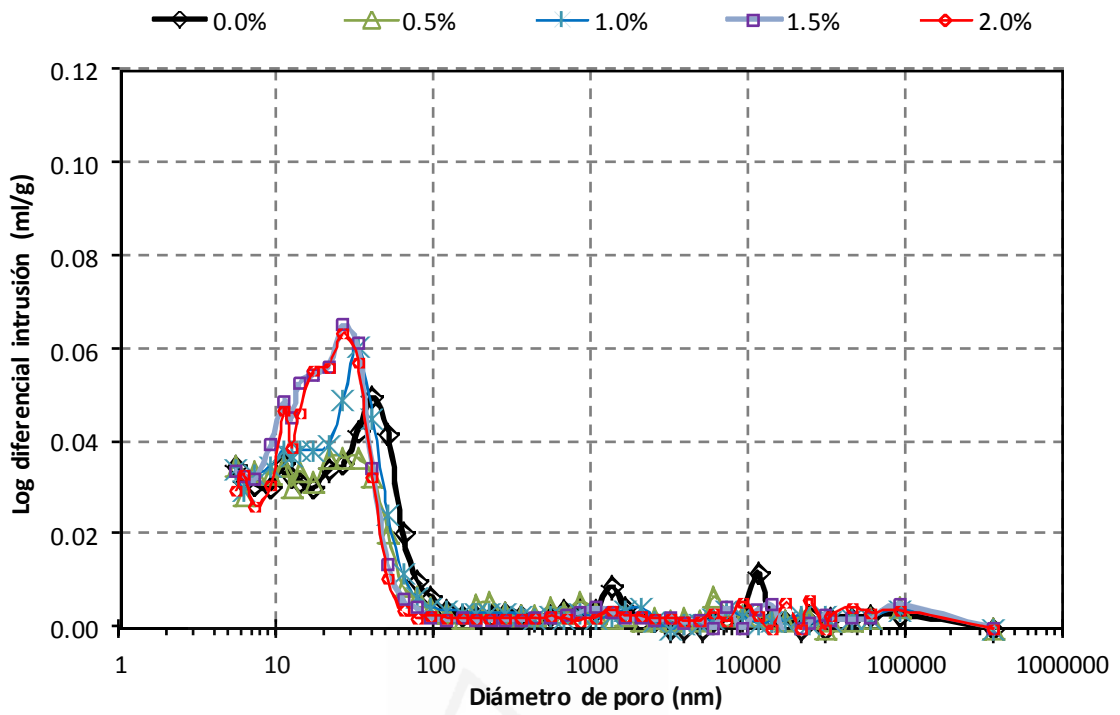


Figura 3-22. Distribución de tamaños de poro de morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (log dif. intrusión Hg).

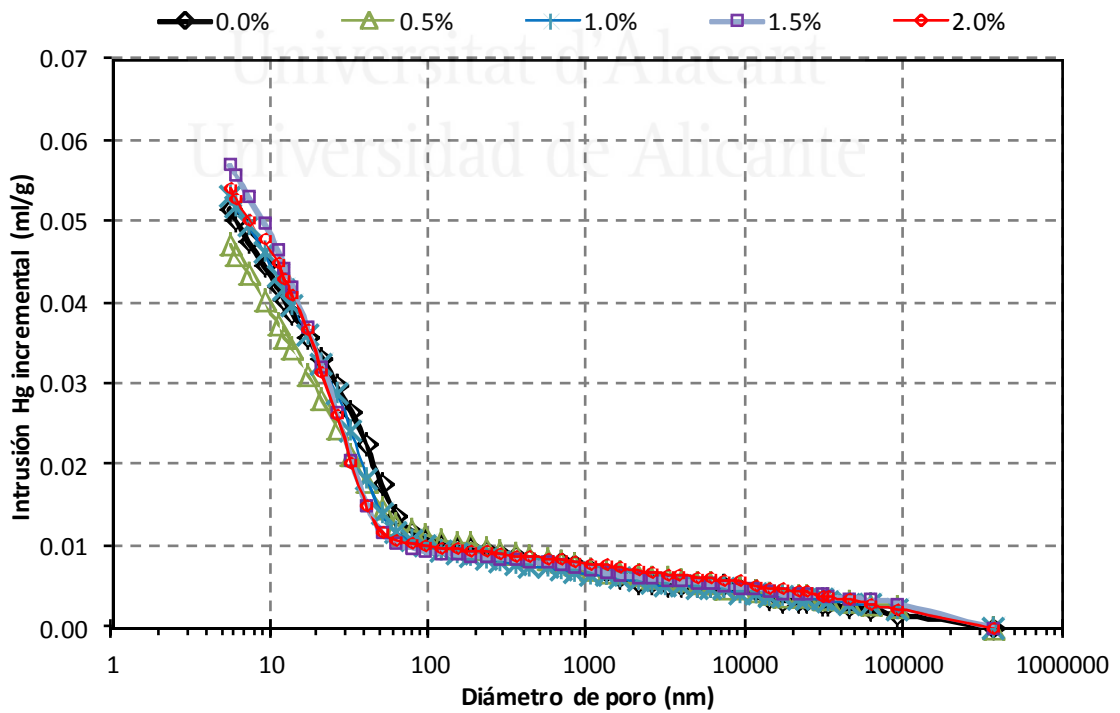


Figura 3-23. Distribución de tamaños de poro de morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (intrusión incremental Hg).

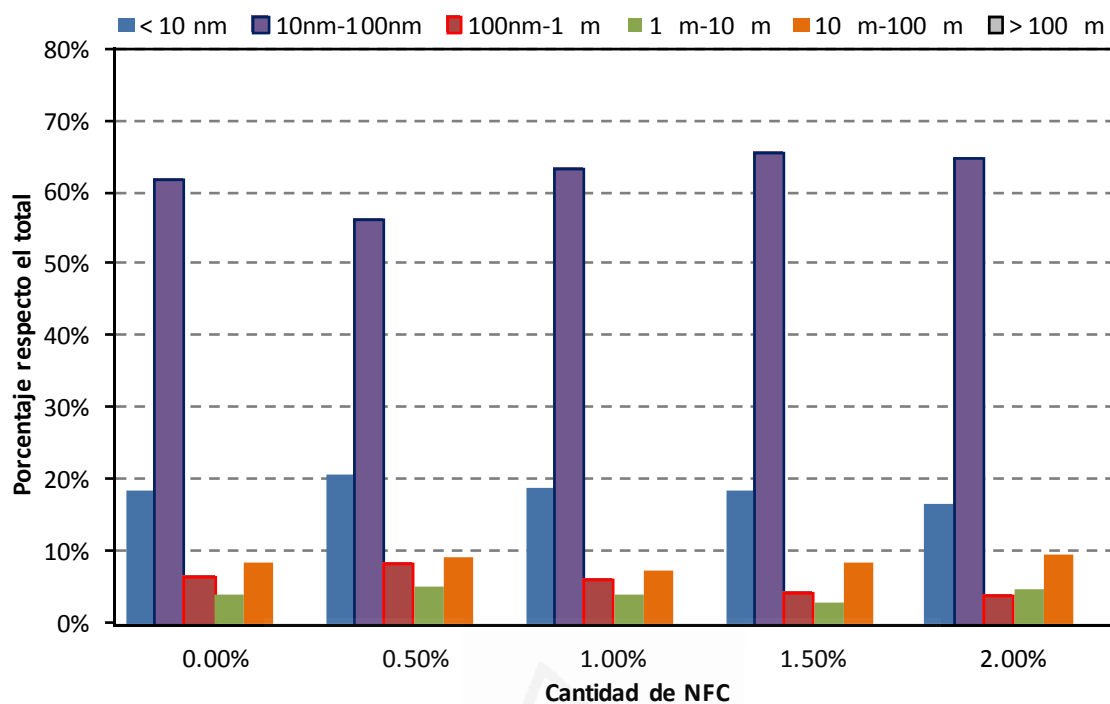


Figura 3-24. Distribución de tamaños de poro de morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (según adición de NFC).

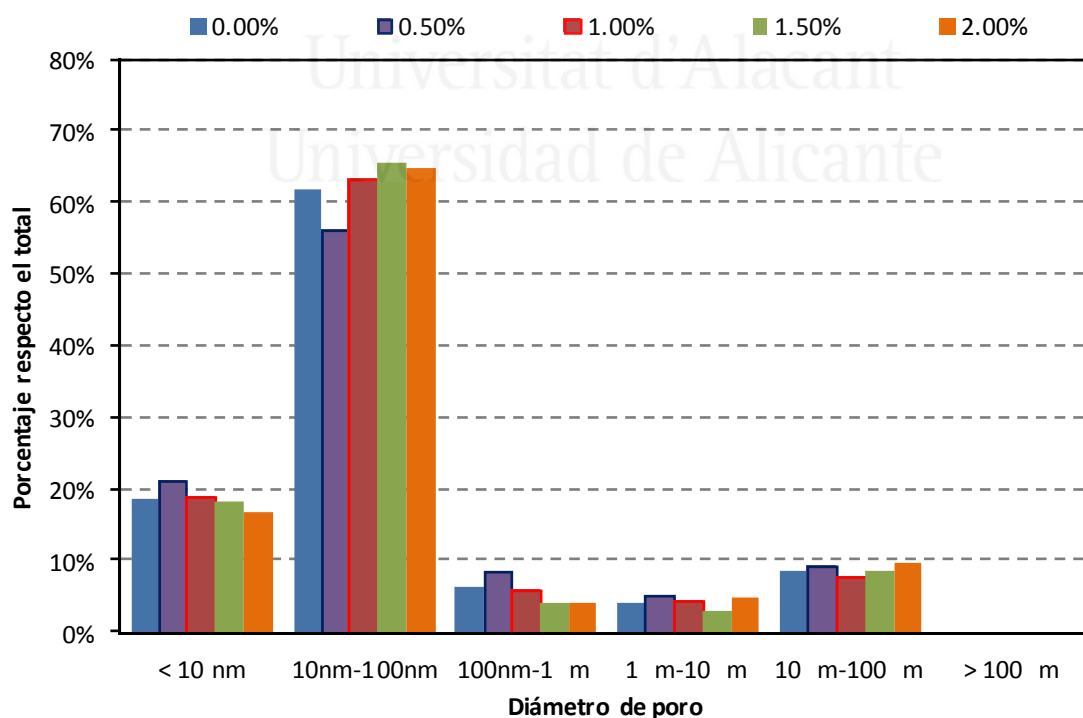


Figura 3-25. Distribución de tamaños de poro de morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (según rangos de poro).

3.1.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente estudio son las siguientes:

1. La velocidad de paso de ultrasonidos, la resistencia a flexotracción, la resistencia a compresión y la densidad aumentan con la edad de curado de 7 a 28 días debido a la evolución de las reacciones de hidratación y puzolánica de los materiales cementantes.
2. La incorporación de NFC en cantidades hasta el 2% mantiene o aumenta la velocidad de paso de ultrasonidos, la resistencia a flexotracción, la resistencia a compresión y la densidad. Por tanto, en las proporciones analizadas, la adición de este material carbonoso no supone un detrimento de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos estudiados.
3. La sustitución de un 10% en masa del cemento por HS en los morteros estudiados que incorporan NFC implica un aumento de la resistencia a compresión de dichos morteros, incremento especialmente acusado a 28 días. De forma general la resistencia a flexotracción no se ve afectada por la adición de HS. Dicho comportamiento es consecuente con la densificación que produce la reacción puzolánica y el efecto filler del HS.
4. La sustitución de un 10% en masa del cemento por HS en los morteros estudiados implica, como era de esperar dado el efecto puzolánico de éste, una disminución en la porosidad, a los 28 días de curado.
5. La incorporación de NFC en cantidades hasta el 2% a los morteros estudiados con y sin HS, no produce cambios significativos en la porosidad.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.2 ESTUDIO 2: VELOCIDAD DE HIDRATACIÓN EN PASTAS DE CEMENTO CON ADICIÓN DE NFC (CON Y SIN HS), POR TERMOGRAVIMETRÍA

3.2.1 INTRODUCCIÓN

Se estudia en este apartado la influencia de la presencia de nanofibras de carbono (NFC) en la velocidad de hidratación a edades tempranas en pastas de cemento, con y sin sustitución de un 10% de la masa de cemento por humo de sílice (HS), mediante la técnica de termogravimetría.

La termogravimetría es uno de los métodos más apropiados para la determinación de la cantidad de portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, presente en la pasta de cemento.

3.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se elaboraron 10 tipos distintos de pastas de cemento en función de la adición de NFC y de la sustitución de cemento por humo de sílice (HS). El cemento utilizado en todas ellas fue del tipo EN 197-1 CEM I 52.5 R. El HS, añadido como sustitución de un 10% de la masa del cemento, fue del tipo no densificado, de la marca Elkem 968 proporcionado por Elkem AS, Silicon Materials (Kristiansand, Noruega), con tamaño medio de las partículas de 0.15 μm . Las nanofibras de Carbono (NFC), facilitadas por la compañía Grupo Antolín-Irausa, S.A (Burgos, España), fueron del tipo GANF4. El superplastificante empleado fue Sikament FF, suministrado por Sika, S.A.U. (Alcobendas, España).

En la Tabla 3-3 se presenta la dosificación de las distintas pastas fabricadas. Se empleó agua destilada en todos los casos con relación respecto a la masa del material cementante (a/mc) de 0.5.

Previo al amasado las NFC fueron dispersadas en la propia agua de amasado por el procedimiento descrito en 3.1.2.2.

Las pastas se amasaron a mano, se vertieron en moldes cilíndricos de PVC de diámetro 110 mm y 10 mm de espesor y conservaron en cámara húmeda durante 24h, momento en que fueron desmoldadas y conservadas sumergidas en agua.

Como muestra para la termogravimetría se tomó una pequeña porción de las pastas, a 7 y 28 días de curado, que se pulverizó en un mortero de ágata. A la

muestra pulverizada se le eliminó el agua no combinada mediante sucesivos lavados con acetona, tras lo cual se introdujo en una estufa a 60° C durante unos 15 min. Finalmente se tamizó cada una de las muestras con un tamiz de 100 µm. La porción que no se retuvo en el tamiz fue la destinada a introducir en la termobalanza para su ensayo (aproximadamente 35 mg).

Tabla 3-3. Relación de muestras para análisis termogravimétrico. Porcentajes respecto a la masa de cemento.

	%NFC	%HS (sustitución)	Superplastificante %	a/mc	Nomenclatura
NFC	0.0	0%	0.00%	0.5	0%NFC
	0.5	0%	0.60%	0.5	0.5%NFC
	1.0	0%	1.15%	0.5	1%NFC
	1.5	0%	1.80%	0.5	1.5%NFC
	2.0	0%	2.10%	0.5	2%NFC
NFC+ HS	0.0	10%	0.00%	0.5	0%NFC+HS
	0.5	10%	0.60%	0.5	0.5%NFC+HS
	1.0	10%	1.15%	0.5	1%NFC+HS
	1.5	10%	1.80%	0.5	1.5%NFC+HS
	2.0	10%	2.10%	0.5	2%NFC+HS

La termobalanza empleada fue una NETZSCH TG 209 F3 de brazo vertical. El ensayo consistió en la aplicación de una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 600° C que se realizó sobre la muestra en un crisol de alúmina. La atmósfera de este método fue inerte, concretamente nitrógeno con un caudal de 75 ml/min. El software de control fue el propio de la termobalanza, y el análisis de resultados se llevó a cabo con el software Origin 8.0, mediante integración de las curvas DTG (primera derivada de la evolución de masa durante el ensayo) obtenidas.

3.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 3-26 muestra una curva típica TG y su primera derivada, denominada DTG, para una de las pastas de cemento estudiadas. El escalón entre 425-550 °C es debido fundamentalmente a la descomposición de la portlandita (CH) [149]. Su cuantía se determinó mediante el método Marsh, indicado en la misma figura, y mediante integración de la curva DTG. Las pérdidas por encima de los 550 °C, no contemplado en este estudio, son debidas principalmente a la descomposición de los carbonatos liberando CO₂. Las pérdidas por debajo del rango de CH, son debidas a la descomposición del gel C-S-H y de las fases hidratadas de aluminatos y etringita.

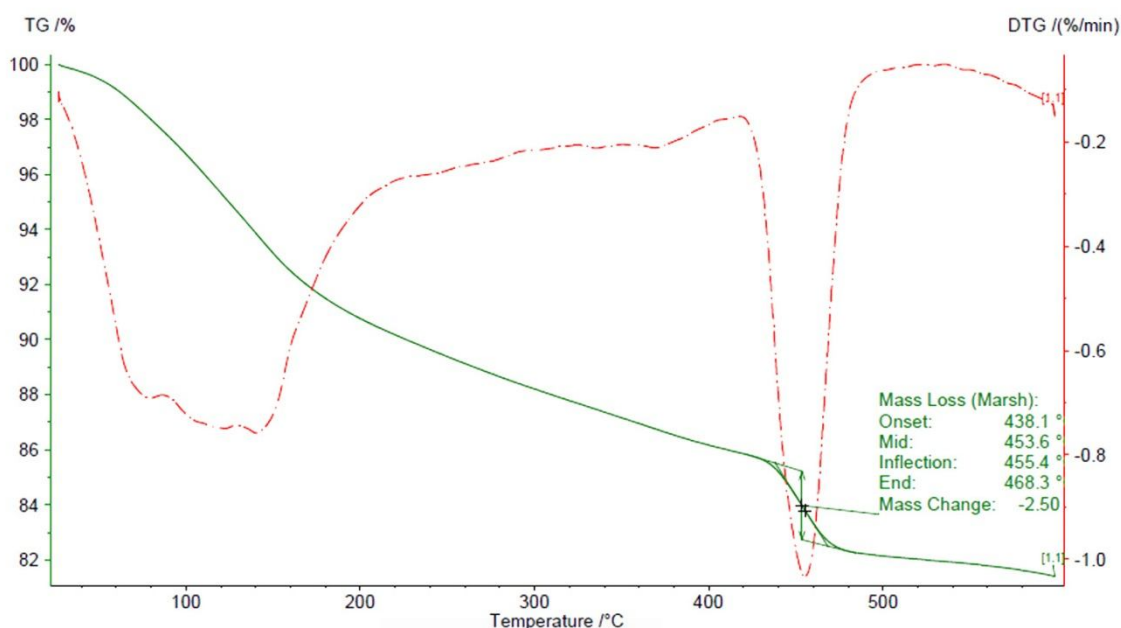


Figura 3-26. Típica curva TG (línea continua) y su primera derivada DTG (línea discontinua), de las pastas estudiadas, indicando el cálculo de la pérdida de las masas en el entorno de los 450 °C por el método Marsh.

La Figura 3-27 muestra los valores, en porcentaje, de las pérdidas obtenidas por termogravimetría, tanto de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), representado por CH, como del resto de productos de hidratación, representado por RPH (equivalente a las pérdidas totales menos las pérdidas por portlandita), para pastas de cemento con adición de NFC y para pastas con las mismas dosificaciones de NFC pero sustituyendo un 10% en masa de cemento por HS, a 7 y a 28 días de curado. En todos los casos la desviación estándar relativa (DER) fue inferior al 5%.

Todas las pastas muestran el lógico aumento de productos de hidratación (tanto CH como RPH) con el aumento de la edad de curado.

Por otro lado, el uso de HS implica una disminución de la portlandita para las dos edades estudiadas y un ligero aumento del resto de productos de hidratación a 28 días (no así a 7 días, con tendencias irregulares), mostrando el efecto puzolánico del HS.

No se aprecian tendencias claras por las que se pueda afirmar que las NFC aceleran o retrasan la hidratación.

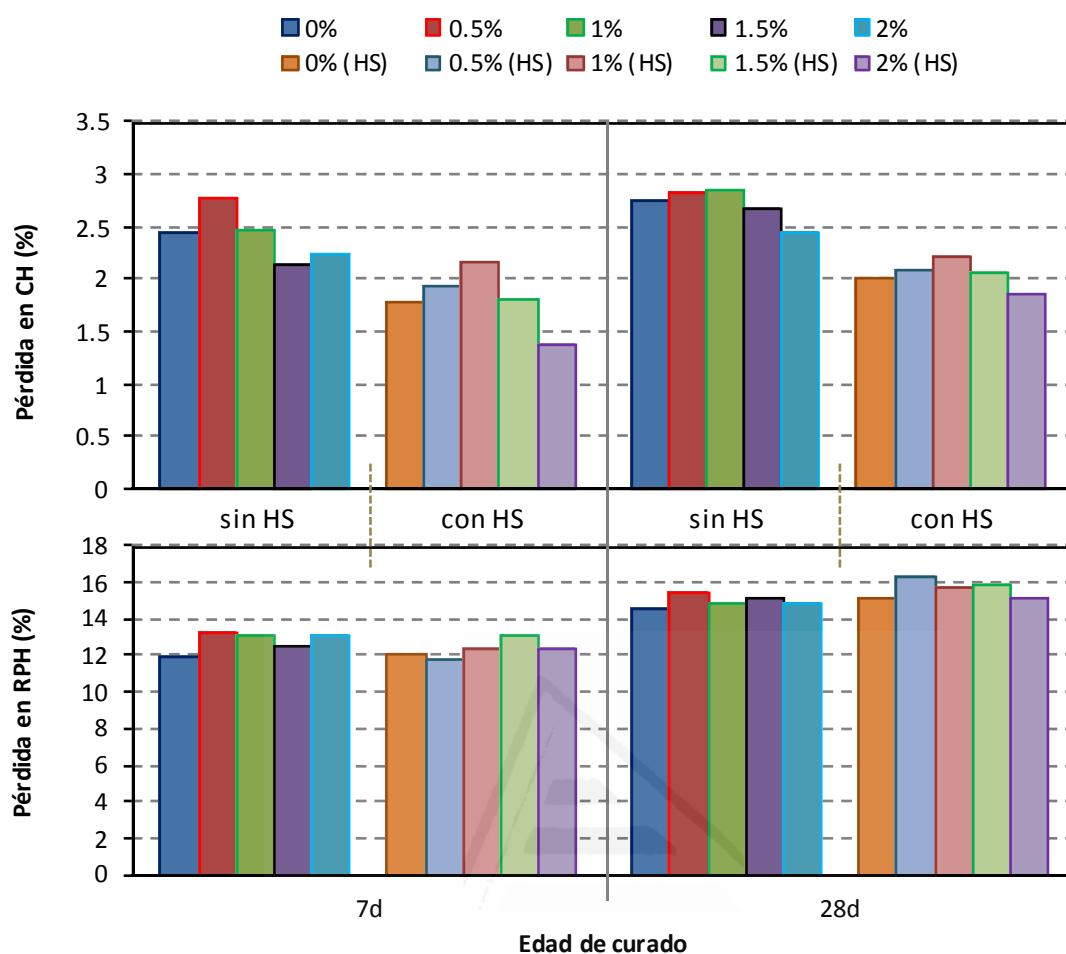


Figura 3-27. Pérdidas de portlandita (CH) y de resto de productos de hidratación (RPH), en %, para pastas sin HS y con sustitución de un 10% de la masa de cemento por HS, a 7 y 28 días de curado.

La Tabla 3-4 muestra los porcentajes de CH y de RPH respecto a las pérdidas totales, de todas las pastas estudiadas. Para todas ellas la variación entre 7 y 28 días de curado es prácticamente inapreciable tanto para CH como para RPH, únicamente se obtienen diferencias de porcentaje algo mayores para el caso de 0.5%NFC+HS y de 1%NFC+HS. En cualquier caso estas ligeras variaciones van siempre en el sentido de disminuir CH y aumentar RPH, de 7 a 28 días. Las mayores diferencias se obtienen comparando pastas con y sin HS. A 28 días la disminución obtenida de CH para el caso de pastas con HS se sitúa entre un 20 y un 30% respecto a las pastas sin HS. La misma tendencia se observa para el caso de RPH, aunque con porcentajes entre el 4 y el 6%. Se comprueba, por tanto, de forma clara el efecto puzolánico del HS sobre las pastas de cemento estudiadas, con disminución del CH e incremento de RPH, al tiempo que se corrobora la escasa influencia de las NFC en la hidratación.

Todo lo anterior es consistente con el apartado de resistencias mecánicas en morteros, expuesto en el apartado 3.1. Debe tenerse en cuenta que en los distintos apartados de este estudio el HS se ha añadido como sustitución, no como adición, lo que implica que la cantidad de material cementante es la misma para morteros con y sin dicho material puzolánico. Es por ello que no eran de esperar variaciones importantes en las propiedades resistentes de las matrices cementicias, pero sí un refinamiento de los poros, tal y como queda reflejado, igualmente, en el apartado anteriormente indicado.

Tabla 3-4. Relación porcentual de portlandita (CH) y de resto de productos de hidratación (RPH) respecto al total de productos de hidratación, para pastas sin HS (tabla superior) y con HS (tabla inferior), a 7 y 28 días de curado.

%NF	% de CH respecto el Total		% de RPH respecto el Total		
	7d	28d	7d	28d	
0.0%	17%	16%	83%	84%	Pastas sin HS
0.5%	17%	16%	83%	84%	
1.0%	16%	16%	84%	84%	
1.5%	15%	15%	85%	85%	
2.0%	15%	14%	85%	86%	
%NF	% de CH respecto el Total		% de RPH respecto el Total		
	7d	28d	7d	28d	
0.0%	13%	12%	87%	88%	Pastas con HS
0.5%	14%	11%	86%	89%	
1.0%	15%	12%	85%	88%	
1.5%	12%	11%	88%	89%	
2.0%	12%	11%	88%	89%	

3.2.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente estudio son las siguientes:

1. Como era de esperar, el uso de humo de sílice (HS), como material puzolánico, implica una disminución de portlandita (CH) y un aumento del resto de productos de hidratación (RPH).
2. A los 28 días de curado los productos de hidratación son mayores que a 7 días, también como cabía esperar, para todas las pastas estudiadas, siendo el aumento más acusado el de las pastas con HS a 28 días de curado.
3. La adición de NFC, en las proporciones y edades analizadas, no implica cambios significativos en el proceso de hidratación de las pastas cementicias estudiadas.

3.3 ESTUDIO 3: CORROSIÓN DE BARRAS DE ACERO EMBEBIDAS EN PASTAS DE CEMENTO CON DIFERENTES PORCENTAJES DE NFC

3.3.1 INTRODUCCIÓN

Se analiza en este estudio la cinética de corrosión del acero de refuerzo embebido en pastas de cemento con adición de diferentes porcentajes de NFC, frente a fenómenos como la carbonatación y el ingreso de cloruros. Con tal fin, las pastas se sometieron, por un lado, a una carbonatación acelerada, y por otro, a la acción despasivante de los iones cloruro introduciendo parcialmente las probetas en una disolución con cloruros, simulando el agua de mar. Se utilizó pasta de cemento a fin de maximizar la influencia de la matriz cementicia en el proceso de corrosión

3.3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.2.1 Materiales

Se fabricaron probetas prismáticas de dimensiones 80x55x20 mm³, de pastas de cemento Portland EN 197-1 CEM I 52.5 R, cuya composición química queda reflejada en la Tabla 3-1, con adición de diferentes porcentajes de Nanofibras de Carbono (NFC) facilitadas por la compañía Grupo Antolín-Irausa, S.A (Burgos, España), del tipo GANF4. Se empleó Plastificante Sikament FF, suministrado por Sika, S.A.U. (Alcobendas, España).

Las proporciones de NFC y plastificante se muestran en la Tabla 3-5, además del tipo de ensayo (carbonatación, CO₂, o cloruros, Cl⁻) llevado a cabo para cada dosificación. Se empleó agua destilada con relación a/c de 0.5.

Cada probeta contenía dos electrodos cilíndricos de 8 mm de diámetro de acero al carbono y un contraelectrodo de grafito en el medio. El espesor de recubrimiento resultante fue de 6 mm.

La Figura 3-28 muestra un esquema de las probetas utilizadas para las medidas de corrosión, similares a las utilizadas en estudios precedentes [150-154]. El área expuesta del acero fue de 16.3 cm².

Tabla 3-5. Proporciones de NFC y plastificante utilizados en las probetas de pasta para estudio de corrosión, así como el tipo de ensayos realizados, en cada caso.

% NFC (*)	% Plastificante (*)	Ensayo	% NFC (*)	% Plastificante (*)	Ensayo
0.00	0.00	CO ₂	0.00	0.00	Cl ⁻
0.25	0.30	CO ₂	0.50	0.60	Cl ⁻
0.75	0.85	CO ₂	1.00	1.15	Cl ⁻
1.25	1.45	CO ₂	1.50	1.80	Cl ⁻
1.75	1.95	CO ₂	2.00	2.10	Cl ⁻

(*) Respecto a la masa de cemento

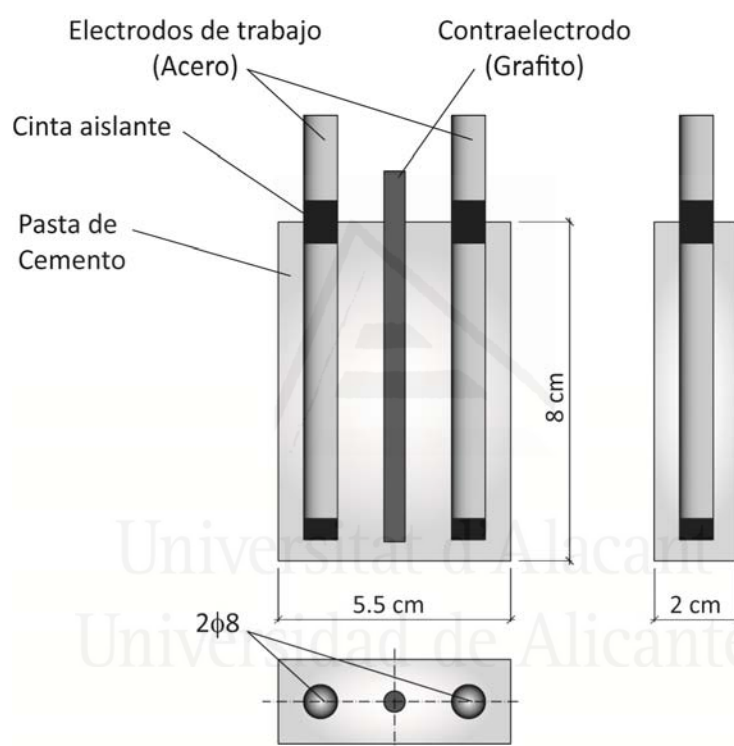


Figura 3-28. Esquema de las probetas utilizadas para las medidas de corrosión.

3.3.2.1 Descripción de los ensayos

En cada probeta, a lo largo del tiempo de experimentación, se midió el valor de velocidad de corrosión instantánea (I_{corr}) y potencial de corrosión (E_{corr}) para cada electrodo de acero y se tomó como resultado el valor medio de ambos electrodos para cada uno de los parámetros. La duración del proceso de medida fue el tiempo suficiente hasta conseguir valores de I_{corr} estables.

Una vez curadas, hasta I_{corr} estable, en cámara húmeda al 100% de HR y 20 °C, una serie de probetas (según la Tabla 3-5) se sometió a inmersión parcial en

disolución de NaCl 0.5 M que simula el agua de mar. Todos estos ensayos se realizaron a una temperatura de 20 °C. Las probetas estuvieron parcialmente sumergidas en el agua, dejándose en su parte superior 1 cm de las mismas por encima del agua, para evitar el contacto directo de los electrodos con la disolución, según se muestra en la Figura 3-29. La otra serie de probetas (según la Tabla 3-5) se sometió a un proceso de carbonatación acelerada en una atmósfera del 100% de CO₂ y una humedad relativa del 65±5%.

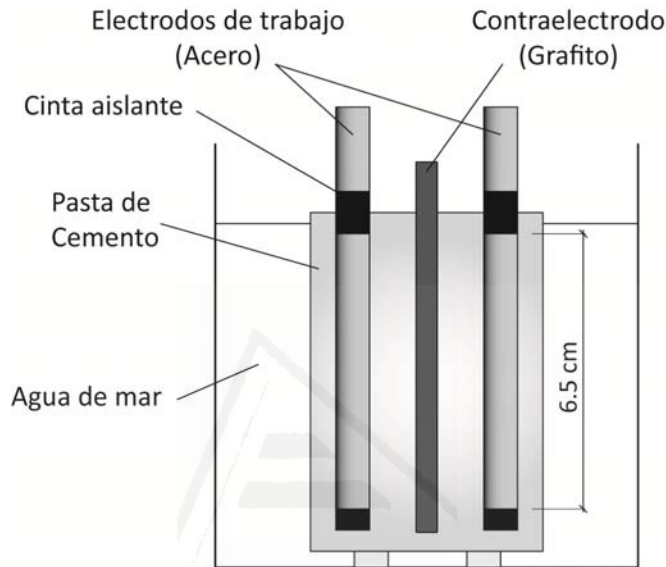


Figura 3-29. Esquema de probeta sometida al proceso de ataque por cloruros.

La técnica electroquímica usada para medir la velocidad de corrosión instantánea, I_{corr} , fue la resistencia de polarización (R_p); utilizando la ecuación de Stern y Geary [110] que relaciona ambos parámetros, según la Ecuación 4.

Durante todo el tiempo del experimento se midió periódicamente el valor de I_{corr} y E_{corr} . Todos los valores de potencial fueron referidos al electrodo de calomelanos saturado (ECS). Se usó un potenciostato 362 EG&G distribuido por Princeton Applied Research. Los valores de I_{corr} fueron calculados como el valor medio entre cuatro medidas (dos probetas, dos electrodos cada una). La pérdida electroquímica estimada de la integración de las curvas de I_{corr} en función del tiempo fue comparada con la pérdida gravimétrica correspondiente (obtenida directamente mediante pesada). La buena concordancia obtenida entre ambas validó el valor de B empleado.

3.3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3-30 se presenta la evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) y la velocidad de corrosión (I_{corr}) de aceros embebidos en pastas de cemento con NFC sometidas a un proceso de carbonatación acelerada mediante exposición continuada a una atmósfera de CO_2 . Las pastas se diferencian entre sí en el porcentaje de adición de NFC en relación al peso de cemento. De acuerdo con la Tabla 3-5 los porcentajes empleados fueron de 0%, 0.25%, 0.75%, 1.25% y 1.75%. Se incluye en dicha figura una banda que comprende el intervalo de velocidad de corrosión entre 0.1 y 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esta banda señala el umbral que separa una corrosión activa (por encima de 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de una corrosión despreciable (por debajo de 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) [111]. Durante el período de curado, la tendencia habitual es a que la velocidad de corrosión de los aceros se vaya reduciendo a medida que se consigue pasivar el acero hasta situarse por debajo del umbral de corrosión. En este caso se puede apreciar que para porcentajes de NFC mayores del 1% los aceros embebidos no consiguieron pasivarse. Por otra parte, en el momento de iniciar el proceso de carbonatación, se observa un acusado aumento de la velocidad de corrosión. Dicho fenómeno se debe a la despasivación de la superficie del acero a consecuencia del descenso del pH producido por la carbonatación del recubrimiento. Este aumento de la velocidad de corrosión está acompañado por un marcado descenso del potencial de corrosión. A pesar de que tras el inicio de la carbonatación no se observan diferencias en la velocidad de corrosión ofrecida por los aceros de las distintas pastas de cemento, hacia el final del periodo de ensayo se puede apreciar que a mayor porcentaje de NFC, mayor es la velocidad de corrosión registrada y más negativos los valores de E_{corr} correspondientes.

En la Figura 3-31 se presenta la evolución de los potenciales (E_{corr}) y la velocidad de corrosión (I_{corr}) de aceros embebidos en pastas de cemento con NFC sumergidos parcialmente en disolución simulando agua de mar. Los porcentajes de NFC añadidos a la pasta, respecto a la masa de cemento, fueron: 0%, 0.5%, 1%, 1.5% y 2%. En una primera etapa las probetas se mantuvieron en cámara húmeda hasta comprobar su estabilización. Al igual que en el caso anterior, se aprecia que los aceros embebidos en las pastas con un contenido en NFC superior al 1% no se pasivaron correctamente durante esta primera etapa de curado. Una vez completada ésta, las probetas se sumergieron parcialmente en la disolución de NaCl 0.5 M que simula la concentración de cloruros que se encuentra en el agua de mar; sometiéndolas por tanto al ataque por cloruros. En este momento se puede apreciar que los potenciales de corrosión presentan un desplazamiento hacia valores más negativos, así como un aumento de la I_{corr} registradas en cada caso. Todos los valores de velocidad de corrosión de los aceros se sitúan por encima del

umbral de corrosión. No obstante, se puede observar que a mayor contenido en NFC es mayor la velocidad de corrosión de los aceros embebidos.

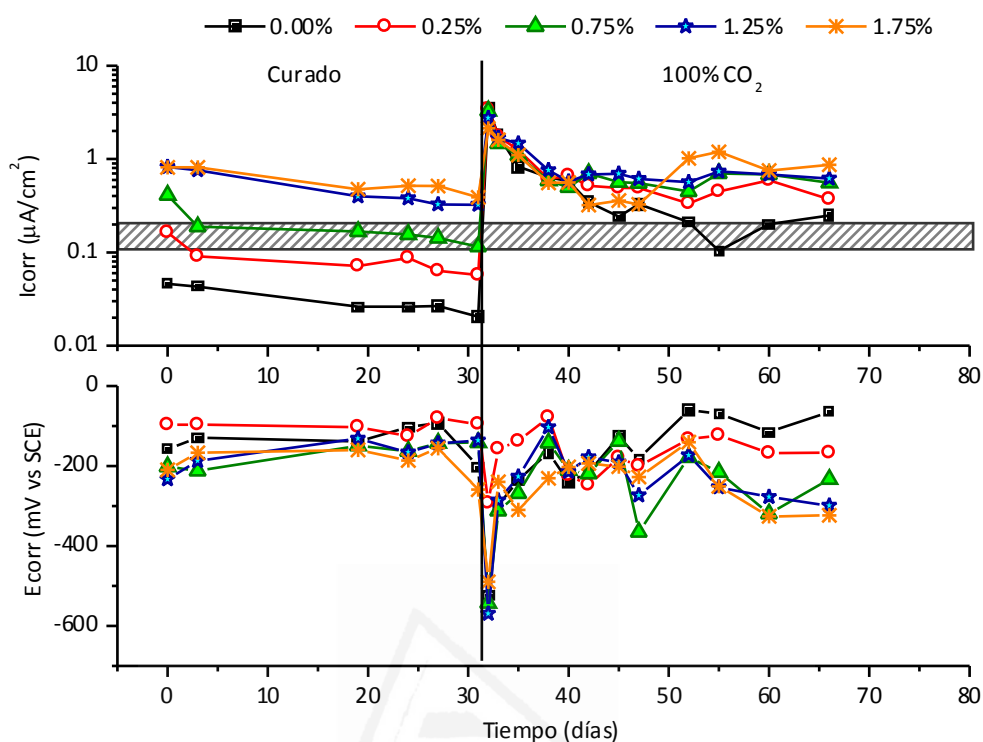


Figura 3-30. Evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) y la velocidad de corrosión (I_{corr}) de aceros embebidos en pastas de cemento con NFC sometidas a un proceso de carbonatación acelerada mediante exposición continuada a una atmósfera de CO_2 .

Habría que considerar dos aspectos distintos a la hora de discutir y explicar el diferente comportamiento que mostraron los aceros embebidos en las pastas de cemento con diferentes porcentajes de NFC. Por una parte la adición de NFC, material conductor, en cantidades crecientes, implica un descenso progresivo de la resistividad eléctrica de la matriz cementicia. Este hecho contribuye al desarrollo de la pila de corrosión, es decir a un aumento de los valores de I_{corr} registrados. Por otra parte hay que considerar el par galvánico que se establece entre el acero y las NFC. La unión de dos elementos conductores con un diferente nivel de nobleza implica que el elemento menos noble (acero) desarrolle unos niveles de corrosión superiores a los que registraría en ese mismo ambiente estando aislado eléctricamente del otro elemento más noble. Como contrapartida, el elemento más noble (NFC) desarrollará unos niveles de corrosión más bajos. Esto último es lógico, puesto que los electrones procedentes de la oxidación del elemento menos noble ejercerán una protección catódica sobre el elemento más noble al llegar a su superficie. Por lo tanto, un incremento en el porcentaje de material carbonoso añadido contribuye a un aumento de los niveles de I_{corr} registrados.

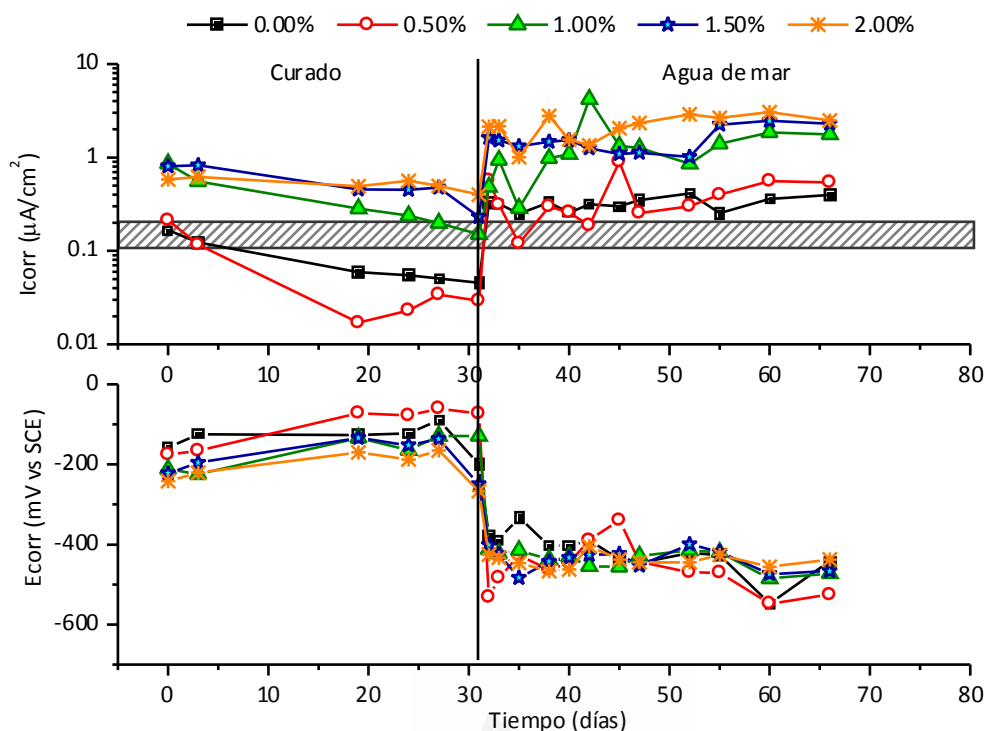


Figura 3-31. Evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) y la velocidad de corrosión (I_{corr}) de aceros embebidos en pastas de cemento con NFC sometidas a un ataque por cloruros mediante disolución simulando agua de mar.

De la contribución de estos dos factores cabe esperarse que, cuanto mayor es el porcentaje de NFC añadido a la probeta, mayor es el nivel de conductividad en la misma y mayor será el efecto de par galvánico que el material carbonoso ejercerá sobre el acero de refuerzo. En consecuencia, por una acción complementaria de estos dos factores, el nivel de corrosión aumenta, lo cual explicaría los resultados obtenidos.

3.3.4 CONCLUSIONES

La conclusión más relevante del presente estudio es que la adición de NFC a la matriz cementicia puede implicar un aumento del nivel de desarrollo de la pila de corrosión en condiciones agresivas, como la carbonatación del recubrimiento y el ingreso de iones cloruro.



CAPÍTULO III: APLICACIONES PRÁCTICAS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4 BLOQUE II: FUNCIÓN DE APANTALLAMIENTO EMI

4.1 INTRODUCCIÓN

En este apartado se estudia el nivel de apantallamiento de ondas electromagnéticas (EMI) de pastas de cemento con adición de diferentes porcentajes de nanofibras de carbono (NFC). Para ello se fabricaron probetas en moldes de bronce, los cuales se anclaron posteriormente a la célula de medida de apantallamiento EMI (CMA) para medir el rendimiento de cada una de las probetas elaboradas. El parámetro de apantallamiento EMI se midió mediante un analizador espectral, en el intervalo de frecuencias entre 500 MHz y 1.0 GHz. El comportamiento de apantallamiento EMI se evaluó a través del parámetro de apantallamiento (S).

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

FABRICACIÓN DE PROBETAS

Se fabricaron pastas de cemento tipo EN 197-1 CEM I 52.5 R, con adición de NFC en diferentes proporciones. Las NFC fueron del tipo GANF4 suministradas por la compañía Grupo Antolín-Irausa, S.A (Burgos, España). Los moldes empleados son específicos para este estudio, fabricados en bronce, formados por dos anillos concéntricos entre los cuales se vertieron las pastas amasadas. Las probetas conformadas tuvieron un diámetro exterior de 120.3 mm e interior de 50.2 mm, con un espesor de 10 mm.

Al mismo tiempo se fabricaron probetas de dimensiones 2.5x2.7x20 cm³, para medir la resistividad eléctrica volumétrica de las pastas mediante el método de las cuatro puntas en los cables (se empleó cable de cobre de uso común y pintura de plata tipo Pelco Conductive Silver 187, suministrada por Ted Pella Inc, USA, a modo de electrodos perimetrales), con el fin de establecer la influencia de aquella en el apantallamiento EMI.

El tiempo de mezclado en la amasadora fue siempre de 5 minutos a fin de obtener una mezcla totalmente homogénea. Se fabricaron en condiciones de laboratorio y conservaron en humedad relativa (HR) del 100% hasta los 28 días de curado. Las NFC fueron, previamente al amasado, dispersadas en agua destilada,

siguiendo el procedimiento descrito en 3.1.2.2. Las cantidades de agua destilada y plastificante (Sikament FF, suministrado por Sika, S.A.U., España) añadidos en función del porcentaje de NFC, se muestran en la Tabla 4-1. Ambos se establecieron de forma que la trabajabilidad fuera similar en todos los casos.

Se fabricaron un mínimo de tres réplicas de cada dosificación.

Tabla 4-1. Dosificaciones empleadas en el estudio de apantallamiento EMI.

NFC (% respecto masa cemento)	a/c	Superplastificante (% respecto masa cemento)	Nomenclatura probeta
0.0	0.35	0%	P_0%NFC
0.5	0.38	0%	P_0.5%NFC
1.0	0.42	0%	P_1%NFC
2.0	0.5	0%	P_2%NFC
5.0	1.0	0%	P_5%NFC
10.0	1.0	1.2%	P_10%NFC
20.0	1.0	2.8%	P_20%NFC

CALIBRACIÓN

Previo a cada grupo de medidas se realizó una completa calibración del sistema. Ésta se llevó siempre a cabo siguiendo el procedimiento recomendado por el distribuidor del analizador. Se calibraron ambos puertos desde el extremo de los cables coaxiales, conectados a cada uno de los dos puertos del analizador (circuito abierto, circuito cerrado y carga de 50 Ω). Posteriormente se conectaron los cables coaxiales a los conectores tipo N de cada extremo de la célula de medida de apantallamiento EMI (CMA), con un molde vacío del tamaño de las probetas a analizar y se calibró mediante el paso de ondas EM en ambos sentidos (“through”). De esta manera se consiguió calibrar no sólo los cables, sino también la CMA. La forma de comprobar que la CMA funcionaba correctamente fue cerciorarse de que tanto a circuito abierto como a cerrado las pérdidas (o ganancias) en dB debían ser muy próximas a cero, y que la impedancia característica de la conexión debía ser lo más parecida posible a la del sistema, es decir, 50 Ω . Tanto el analizador como el kit de calibración fueron previamente chequeados por el fabricante, disponiendo de su sello de control. Se usó la “Carta de Smith”, diagrama polar especial usado como referencia para representar coeficientes de reflexión y obtener la impedancia correspondiente, así como el estudio de las guías de onda y líneas de transmisión. Contiene círculos de resistencia constante, círculos de reactancia constante, círculos de relación de onda estacionaria constante y curvas radiales que

representan los lugares geométricos de desfase en una línea de valor constante. La parte superior corresponde a reactancias positivas (inductancias) y la inferior a las negativas (capacidades). La línea horizontal que pasa por el centro de la carta representa las impedancias reales (reactancia = 0). En el extremo izquierdo se representa un cortocircuito (0), mientras que en el extremo derecho un circuito abierto (∞).

DISPOSITIVO DE MEDIDA

La cédula de medida de apantallamiento EMI, o de guiado de ondas electromagnéticas (CMA), empleado en este estudio, constó básicamente de dos partes simétricas, en cuya parte central se colocó la probeta objeto de estudio. Cada una de estas dos partes permitieron el guiado de las ondas EM desde su inicio (zona de unión del conector tipo N, que a su vez irá roscado al cable coaxial), donde la distancia entre el conductor interior y el exterior es de escasos milímetros (inviabile a efectos prácticos para el estudio de materiales de construcción), hasta su extremo final (zona de inserción de la probeta objeto de estudio), cuya distancia entre el conductor interior y exterior pasa a ser de varios centímetros (haciendo viable, por tanto, el estudio de diversos materiales de construcción). Este sistema de guiado permitió conservar las características esenciales de la onda EM saliente desde el cable coaxial hasta la probeta, gracias a que la relación entre el radio exterior del conductor interior y el radio interior del conductor exterior se mantiene constante en todo el recorrido. La Figura 4-1 muestra varios detalles de la CMA: a) conductor interior (izquierda) y exterior (primer plano); b) conductor interior con separador de metacrilato (en la parte ancha) y pieza de enlace con conector tipo N (primer plano); c) conductor y conector tipo N ensamblados; d) colocación de probeta vacía para calibrado previo; e) colocación de probeta; f) unión de las dos mitades de la CMA con probeta colocada entre ambas.

Todo el sistema, CMA con conectores tipo N, cables coaxiales y analizador de redes, poseía una impedancia de aproximadamente 50Ω , para evitar efectos de reflexiones parásitas. Este dispositivo de guiado permite dar continuidad a los conductores interior y exterior desde el puerto 1 del analizador de redes, pasando por los cables coaxiales y llegando al puerto 2 del mismo, y a la inversa.

La planitud de la onda incidente, esencial para este método de medida, se comprobó mediante un analizador de espectros PROMAX TV EXPLORER II+ de Digital Video Broadcasting, cableado coaxial de 50Ω y una antena logoperiódica. La Figura 4-2 muestra estos dispositivos.

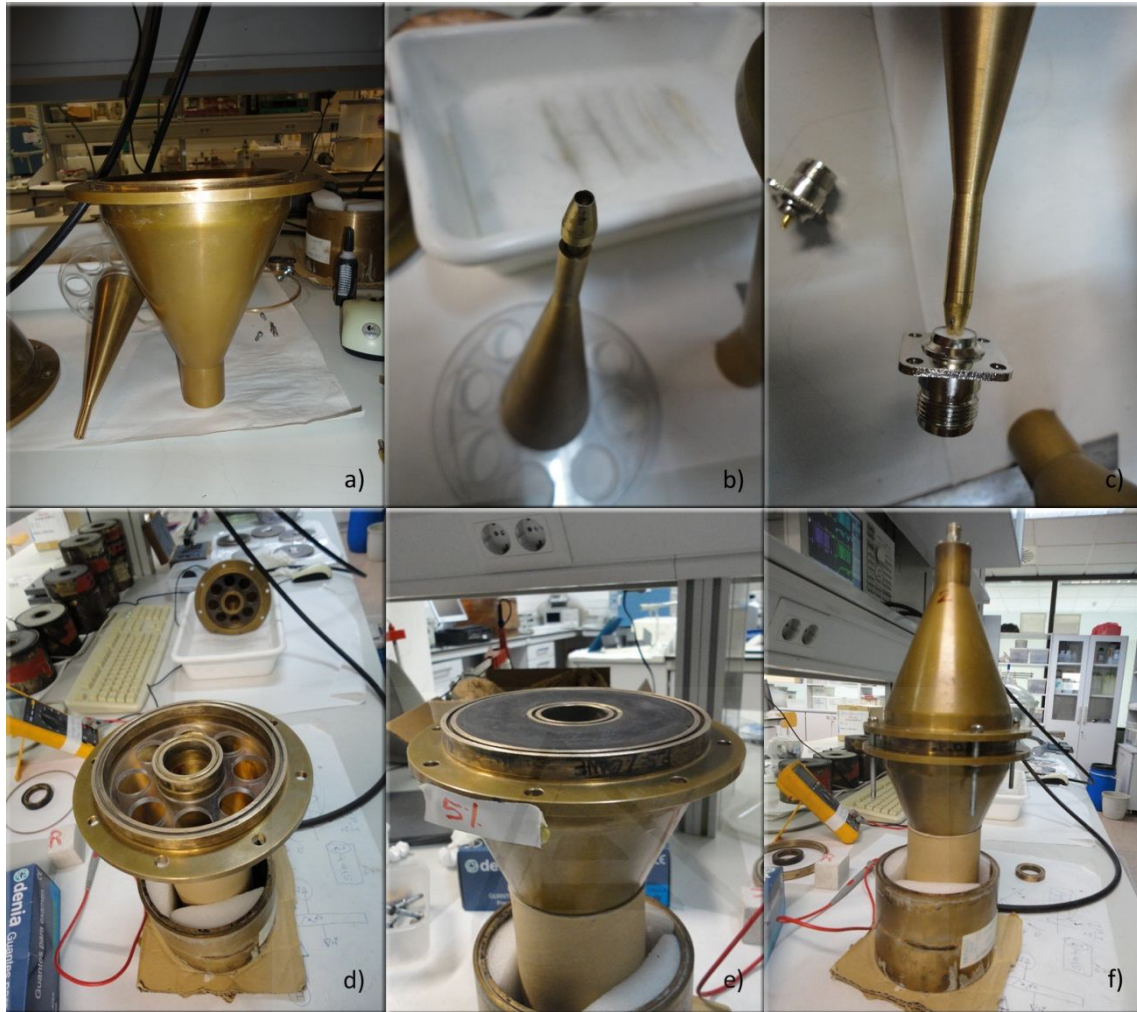


Figura 4-1. Detalles de la CMA: a) conductor interior y exterior; b) conductor interior con separador de metacrilato y pieza de enlace con conector tipo N; c) conductor y conector tipo N ensamblados; d) colocación de probeta vacía para calibrado previo; e) colocación de probeta; f) unión de las dos mitades de la CMA con probeta.



Figura 4-2. Analizador Promax y antena logoperiódica.

El analizador de redes fue un equipo Agilent Technologies modelo E5062A ENA Series Network Analyzer, de dos puertos e impedancia característica de 50Ω , con un rango de frecuencia entre 300 kHz y 3 GHz (longitudes de onda, λ , entre 1 km y 0.1 m, respectivamente).

Se utilizaron cables coaxiales de 50Ω de impedancia característica y aproximadamente 1.5 m de longitud, para conectar la CMA a cada puerto del analizador de redes. La CMA disponía en ambas partes de conectores tipo N igualmente de 50Ω de impedancia característica para el acople de los cables coaxiales.

La Figura 4-3 muestra la configuración del ensayo de apantallamiento EMI, mostrando el analizador, con sus dos puertos conectados a cables coaxiales y éstos a su vez a la CMA, con una probeta en su parte central. Se muestra además el kit de calibración empleado y varias probetas.

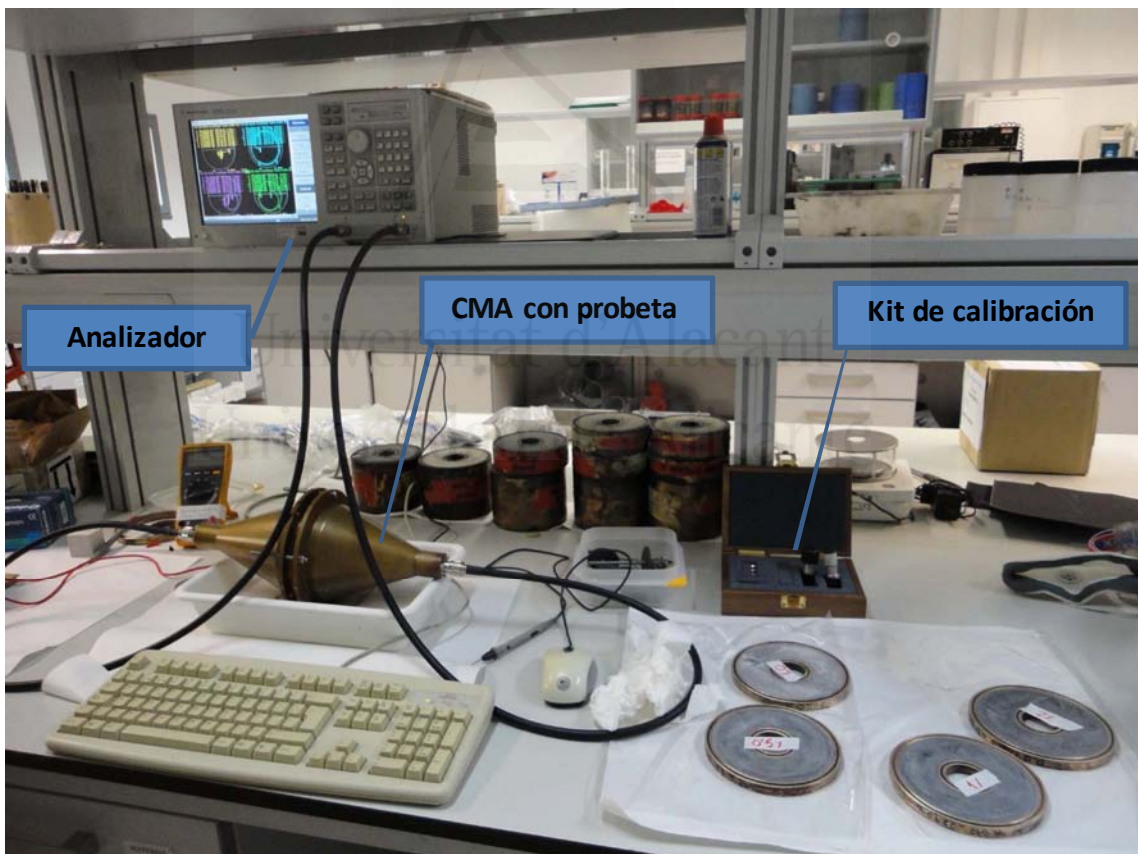


Figura 4-3. Configuración del ensayo de apantallamiento EMI.

Las probetas se conformaron mediante dos anillos circulares metálicos de idénticas dimensiones que el extremo final de los conductores interior y exterior de la CMA, en cuyo interior se vertió la pasta cementicia amasada. Las probetas,

una vez curadas, se situaron entre las dos partes simétricas de la CMA, perfectamente alineadas gracias a arandelas de fijación entre ambas partes, consiguiéndose un acople perfecto. Además las dos mitades de la CMA junto con la probeta quedaron firmemente unidas mediante tornillos y tuercas.

El dispositivo es especialmente útil para materiales cementicios, ya que permite el análisis de probetas de entre unos pocos milímetros hasta 100 mm, según se ha podido comprobar. Otra ventaja importante es que ambas caras de la probeta de material cementicio pueden quedar perfectamente lisas. El inconveniente básico radica en que las probetas deben permanecer entre los anillos interior y exterior, según fueron fabricadas, hasta la medición; dado que el material de los anillos es caro no es posible disponer de un gran número de moldes. Por otro lado es necesario eliminar los posibles restos de óxido de los moldes si las probetas se conservan en ambientes húmedos.

Para la calibración se utilizó un kit de calibración Agilent modelo 85032E, con adaptador, conexión en abierto y cerrado, y una carga de 50 Ω. Mediante la calibración se corrigieron los errores sistemáticos inherentes inducidos tanto por los cables coaxiales como por la CMA. En todos los casos se llevó a cabo una calibración completa de los dos puertos.

Las medidas de apantallamiento fueron determinadas mediante los datos registrados por el analizador en base a los parámetros S_{11} , S_{22} , S_{12} y S_{21} , a partir de los cuales se obtuvieron los valores de efectividad de apantallamiento (SE), en dB, y de pérdidas por reflexión, para todo el rango de frecuencias estudiado.

La frecuencia máxima de utilización de la CMA funcionando como onda plana, o frecuencia de corte (f_c), se calculó mediante la Ecuación 13, teniendo en cuenta que para los materiales compuestos estudiados $\mu_r = \epsilon_r = 1$, cálculo que se desarrolla en la Ecuación 27:

$$f_c = \frac{2c}{\pi(D + d)} = \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^8}{\pi \cdot (120 + 50) \cdot 10^{-3}} = 1.12 \text{ GHz} \quad \text{Ecuación 27}$$

Así pues, 1.0 GHz fue la frecuencia máxima analizada en este estudio, fijándose la frecuencia mínima (según recomendaciones debe estar entorno al 50% de la de corte) en 500 MHz; lo que corresponde a longitudes de onda, λ , de 0.3 m y 0.6 m, respectivamente.

La efectividad del apantallamiento por reflexión (SE_R) y del apantallamiento total (SE_t), en dB, se calcularon según la Ecuación 16 y la Ecuación 17, respectivamente.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 4-4 muestra el resultado obtenido tras la calibración, mediante la Carta de Smith, comprobándose el correcto funcionamiento del dispositivo.

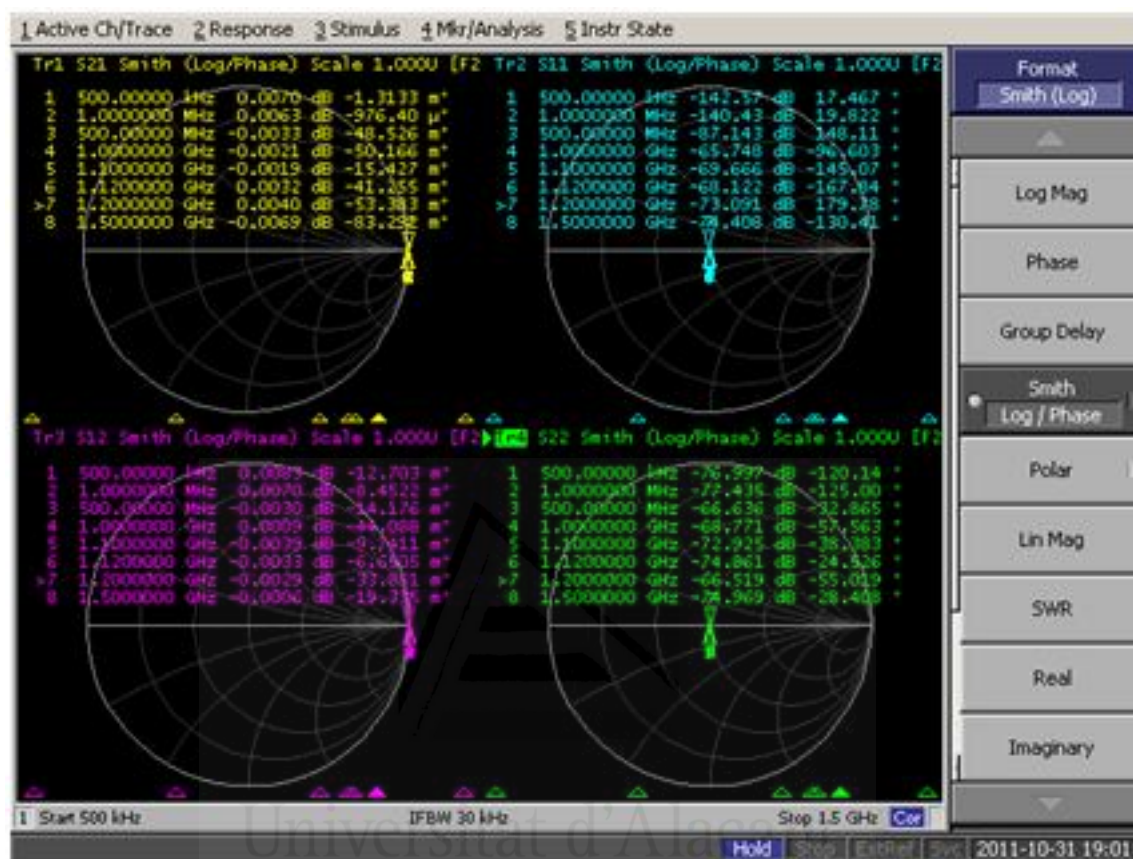


Figura 4-4. Carta de Smith, tras calibración.

A partir de los datos obtenidos por el analizador de la parte real e imaginaria del parámetro S_{22} , se obtuvieron directamente el valor de la impedancia de salida. La media de estos valores para todo el intervalo de frecuencias considerado fue de 50.02Ω , con una desviación estándar (DE) de ± 0.03 . Igualmente los valores de los cuatro parámetros S, en dB, proporcionaron igualmente valores dentro del rango óptimo ($S_{11} \sim -80 \pm 10$ dB; $S_{21} \sim -0 \pm 0$ dB; $S_{12} \sim -0 \pm 0$ dB; $S_{22} \sim -70 \pm 6$ dB). Todo lo anterior confirma la correcta calibración y funcionamiento del sistema.

De cada grupo de 3 probetas (mínimo) fabricadas, la desviación estándar relativa máxima fue de un 10%.

La Figura 4-5 y la Tabla 4-2 muestra un resumen de los resultados calculados para apantallamiento por reflexión y de apantallamiento total (SE), en dB.

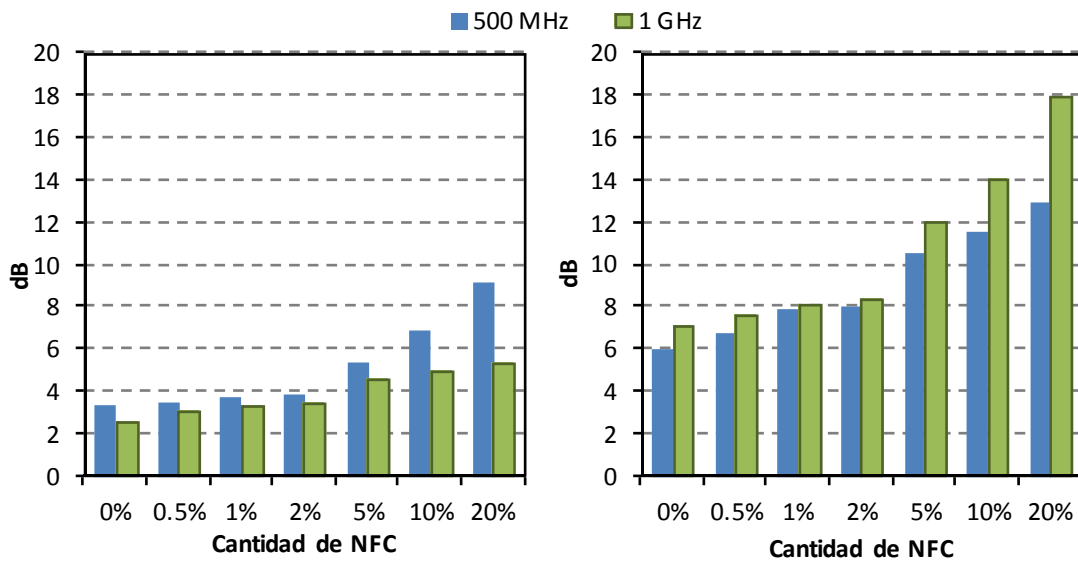


Figura 4-5. Apantallamiento por reflexión (izquierda) y apantallamiento total SE (derecha), en dB, de los materiales compuestos estudiados.

Tabla 4-2. Apantallamiento por reflexión y apantallamiento total SE (en dB), de los materiales compuestos estudiados.

Frecuencia % NFC	Apantallamiento por Reflexión (dB)		Apantallamiento SE (dB)	
	500 MHz	1 GHz	500 MHz	1 GHz
0.0	3.3	2.6	6.0	7.2
0.5	3.5	3.1	6.8	7.6
1.0	3.8	3.4	7.9	8.2
2.0	3.9	3.5	8.1	8.4
5.0	5.4	4.5	10.5	12.1
10.0	6.9	4.9	11.6	14.0
20.0	9.2	5.3	13.0	18.0

El apantallamiento por reflexión aumenta con el incremento del contenido de NFC de las pastas, para cada frecuencia del rango estudiado. Desde 0 hasta 2% de NFC las variaciones son mínimas, existiendo un salto cualitativo importante para pastas con un 5% de NFC, así como para porcentajes superiores. Más concretamente se observa cómo las pastas hasta un 2% de NFC solo mejoran al patrón en 0.6 y 0.9 dB, a 500 MHz y 1 GHz, respectivamente. Sin embargo, las pastas con un 5% de NFC mejoran al patrón en aproximadamente 2 dB a 500 MHz

y a 1 GHz. Este incremento se eleva hasta 5.8 y 2.7 dB, para pastas con un 20% de sustitución de NFC, a 500 MHz y 1 GHz, respectivamente. Por otro lado el apantallamiento por reflexión disminuye con el aumento de la frecuencia, y se incrementa con el aumento de NFC (este último especialmente acusado a 500 MHz).

Para el caso de apantallamiento total SE, en el rango de frecuencias estudiado, e igualmente a lo argumentado anteriormente, todos los compuestos muestran incrementos con el aumento de la cantidad de NFC adicionada. Sin embargo, el apantallamiento SE aumenta con el incremento de la frecuencia, por lo que dado que no hay reflexiones múltiples, este hecho debe ser atribuido al apantallamiento por absorción de estos materiales compuestos.

Las variaciones observadas en ambos casos son prácticamente lineales con el incremento de NFC para las pastas con un porcentaje de adición de NFC igual o inferior al 2%, y para las pastas con un porcentaje de adición de NFC igual o superior al 5%, apreciándose un escalón destacable entre ellos. En cualquier caso, como ya se ha indicado, el apantallamiento para pastas hasta un 2% de NFC es similar al del patrón (0%).

La Figura 4-6 muestra con mayor claridad estas tendencias. En esta misma figura se ha añadido en el eje vertical secundario la resistividad eléctrica volumétrica ($\text{ohm}\cdot\text{cm}$) de las pastas estudiadas (en condiciones de HR del 100%), a partir de las probetas fabricadas al mismo tiempo que las de EMI, según se indicó en la parte experimental. Se comprueba la correlación entre este parámetro y los resultados obtenidos de apantallamiento; lo cual no implica necesariamente que sea la conductividad eléctrica (medida en continua) el mecanismo dominante.

Los resultados obtenidos, aunque algo alejados (salvo para pastas con adición de un 20% de NFC) de los requerimientos usuales para aplicaciones comerciales de efectividad de apantallamiento establecidos en unos 20 dB, son semejantes, salvando las diferencias composicionales, con los resultados obtenidos por Yang et al. [13] en matrices poliméricas con adición de nanofibras de carbono (NFC) y nanotubos de carbono (NTC). En este estudio se consiguió incrementar ampliamente los resultados obtenidos con sólo NFC (5 y 10%) o sólo NTC (1%), hasta alcanzar los objetivos indicados, añadiendo conjuntamente un 10% en masa de NFC más un 1% de NTC. Igualmente señalan un apreciable incremento de la conductividad del compuesto así como una mejora en la dispersión de las NFC y los NTC. Podría ser ésta una vía (adición conjunta de NFC y NTC) para alcanzar mayores apantallamientos también en matrices cementicias con adiciones de nanofilamentos de carbono.

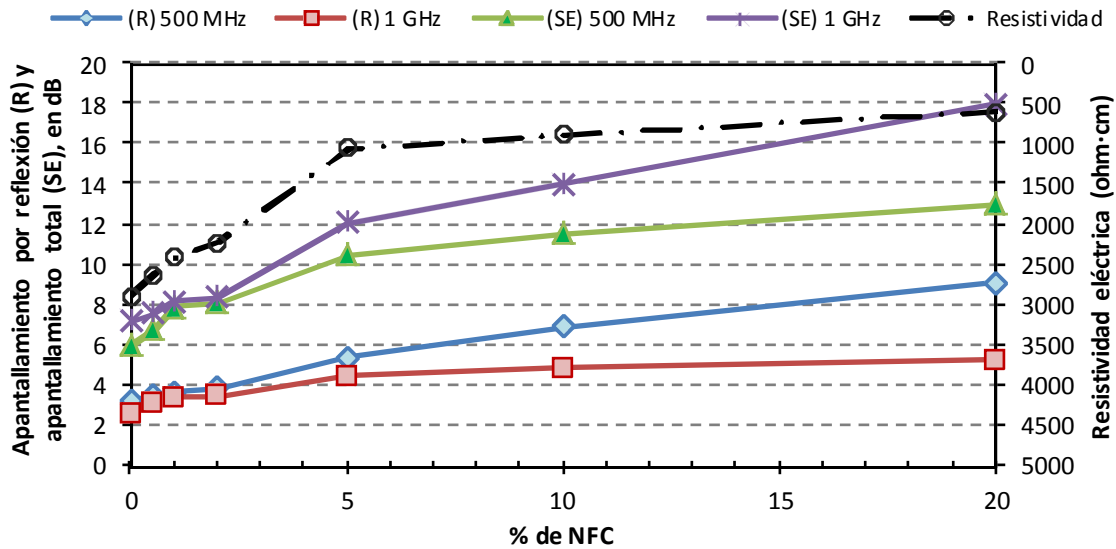


Figura 4-6. Apantallamiento por reflexión y apantallamiento total SE, en dB, y resistividad eléctrica (eje vertical secundario), en ohm·cm, de las pastas estudiadas.

4.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente estudio son:

1. El incremento en el porcentaje de adición de NFC en pastas cementicias implica un incremento en los niveles de apantallamiento por reflexión y de apantallamiento total SE.
2. Hasta el 2% de adición de NFC el apantallamiento difiere poco del patrón, experimentándose un incremento cuantitativamente significativo a partir del 5%.
3. Las pastas con un 20% de adición de NFC, y un espesor de probeta de 10 mm, están cerca de alcanzar los objetivos habituales de apantallamiento para usos comerciales, establecidos en unos 20 dB.
4. La resistividad eléctrica volumétrica de las pastas estudiadas está directamente relacionada con el nivel de apantallamiento.

5 BLOQUE III: FUNCIÓN DE CALEFACCIÓN

5.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo estudia la viabilidad del uso de nanofibras de carbono (NFC) en matrices cementicias a fin de usar dichos compuestos como elementos calefactores, lo que permitiría aumentar la temperatura de estancias en edificación o provocar el deshielo de firmes y pavimentos en obras civiles, entre otras aplicaciones, basado en el incremento de la temperatura del material compuesto al aplicarle una corriente eléctrica continua, por efecto Joule.

Además de pastas extendidas directamente sobre los moldes, se ha estudiado la viabilidad de una de ellas mediante proyección. El hecho de conseguir proyectar la pasta supone un sistema extremadamente útil de aplicación de materiales cementicios, con una rápida incorporación a estructuras existentes. Ningún otro sistema de calefacción anterior presenta esta versatilidad, en el caso de que se quisiera aplicar calefacción a un elemento ya construido.

A estas ventajas, es posible añadir el hecho de que se reducen considerablemente los costes paralelos de aplicación y de mantenimiento en infraestructuras y vehículos derivados del uso de fundentes clorados.

5.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se fabricaron probetas de dimensiones 10x10x1 cm³ de pasta de cemento Portland con adición de distintos porcentajes de nanofibras de carbono (NFC).

Los componentes básicos utilizados fueron:

- Cemento Portland de endurecimiento rápido EN 197-1 CEM I 52.5 R. La composición química de este material se muestra en la Tabla 3-1.
- Nanofibras de Carbono (NFC), GANF4, facilitadas por la compañía Grupo Antolín-Irausa, S.A (Burgos, España), del tipo stacked-cup, con un diámetro exterior que varía entre los 20 y 80 nanómetros y longitud superior a los 30 micrómetros, presentando una relación de aspecto muy alta
- Agua destilada.

Las cantidades de NFC añadidas a las mezclas fueron del 0, 1, 2 y 5%, respecto a la masa de cemento. Las NFC fueron dispersadas previamente en el agua de amasado, según el procedimiento descrito en 3.1.2.2. Las pastas fueron fabricadas en condiciones de laboratorio, con relación agua/cemento (a/c) variable, determinada previamente mediante el método de la mesa de sacudidas, hasta variación de escurrimientos medios inferiores al 10% (con respecto a una pasta patrón), con objeto de mantener una misma trabajabilidad sin empleo de plastificante.

Todas las pastas fabricadas fueron extendidas en moldes de 10x10x1 cm³, excepto la pasta con un 5% NFC que fue proyectada en idénticos moldes. La Tabla 5-1 resume las dosificaciones empleadas y el modo de aplicación de la pasta en los moldes.

Tabla 5-1. Relación agua/cemento (a/c) empleada y modo de aplicación, para cada dosificación de NFC estudiada.

NFC	a/c	Aplicación
0%	0.35	Extendida
1%	0.42	Extendida
2%	0.50	Extendida
5%	1.00	Proyectada

Todas las probetas se curaron en atmósfera controlada al 100% de humedad relativa (HR) y 20 °C de temperatura, y se mantuvieron así hasta la fecha de ensayo. Tras dichos ensayos, las probetas de pasta con un 5% de NFC se conservaron en condiciones de laboratorio (CL) durante varias semanas hasta pesada constante, realizando nuevos ensayos de calefacción en dichas condiciones.

La Figura 5-1 representa una probeta de las fabricadas, en perspectiva, en alzado y en planta, indicando la colocación de los sensores de temperatura. Se compone de una placa cuadrada de 10x10 cm² y 1 cm de espesor. En dos caras menores opuestas de la probeta se aplicó una capa de pintura de plata (Pelco Conductive Silver 187, suministrada por Ted Pella Inc, USA) con el fin de mejorar el contacto eléctrico entre la probeta y los electrodos primarios de malla de acero inoxidable de 0.9 mm de luz. En la cara superior se adhirieron cuatro sensores de temperatura para controlar su evolución al pasar corriente eléctrica por el material y a unos 7 cm sobre la vertical del punto central de la probeta se colocó otro sensor mediante el que se controló la temperatura ambiente.

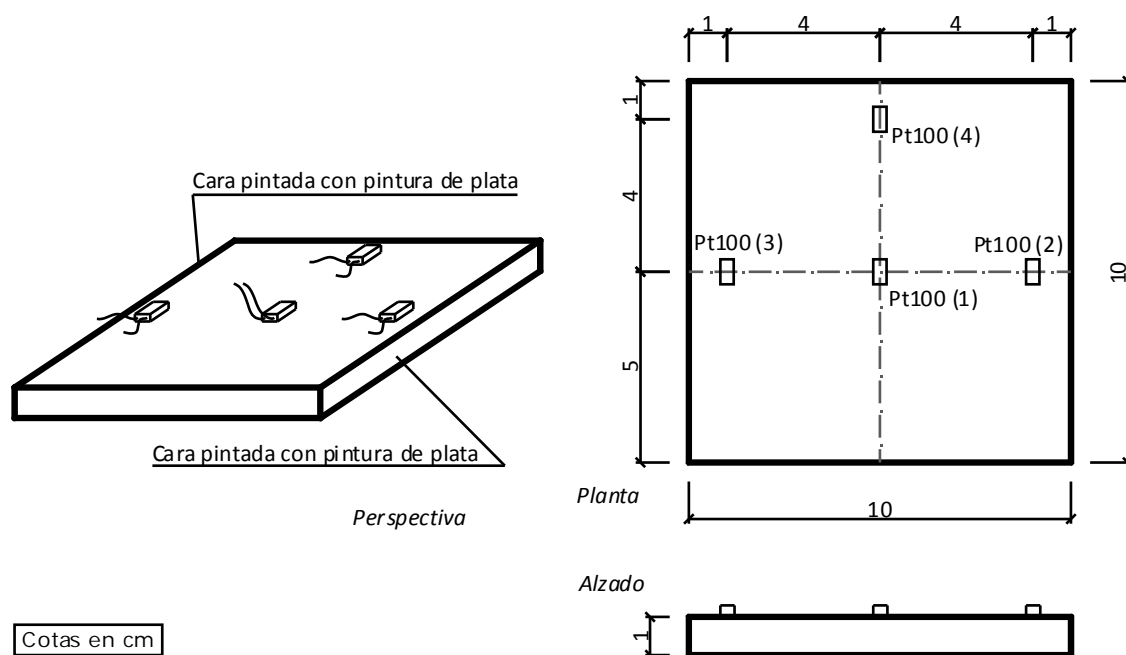


Figura 5-1. Esquema del tipo de probeta empleada y situación de los sensores de temperatura adheridos.

Los sensores de temperatura (o sensores RTD, del inglés *resistance temperature detector*) fueron del tipo Pt100, cuya resistencia varía polinómicamente con la variación de la temperatura. La denominación, Pt100, viene determinada por el material constitutivo (platino) y por su resistencia a 0 °C, que es de 100 ohmios. Todos los sensores se conectaron a un módulo de adquisición de datos (modelo DAS-8000, de Desin Instruments, Barcelona) para el registro, cada segundo, de la evolución de la temperatura en cada punto estudiado.

La corriente eléctrica se aplicó mediante una fuente digital de corriente continua Consort EV231, en la que se fijó el potencial a aplicar a la probeta, conectada con pinzas tipo cocodrilo a las dos mallas de acero inoxidable de 0.9 mm de perforación, firmemente apoyada sobre las caras opuestas con pintura de plata, mediante una lámina de neopreno y planchas metálicas sujetadas con sargentas para conseguir una transmisión eléctrica uniforme. La evolución de la corriente aplicada se controló mediante un multímetro digital Keithley 2002, de National Instruments Inc., con capacidad de registrar datos, conectado en serie al circuito eléctrico que transmite la diferencia de potencial desde la fuente.

La Figura 5-2 muestra en la parte superior el montaje experimental llevado a cabo, indicándose, (1): fuente DC; (2): multímetro digital; (3) módulo de adquisición de datos –mostrado en detalle en la parte inferior derecha–; (4): probeta y conexiones –mostrado en detalle en la parte inferior izquierda–; (5): ordenador.

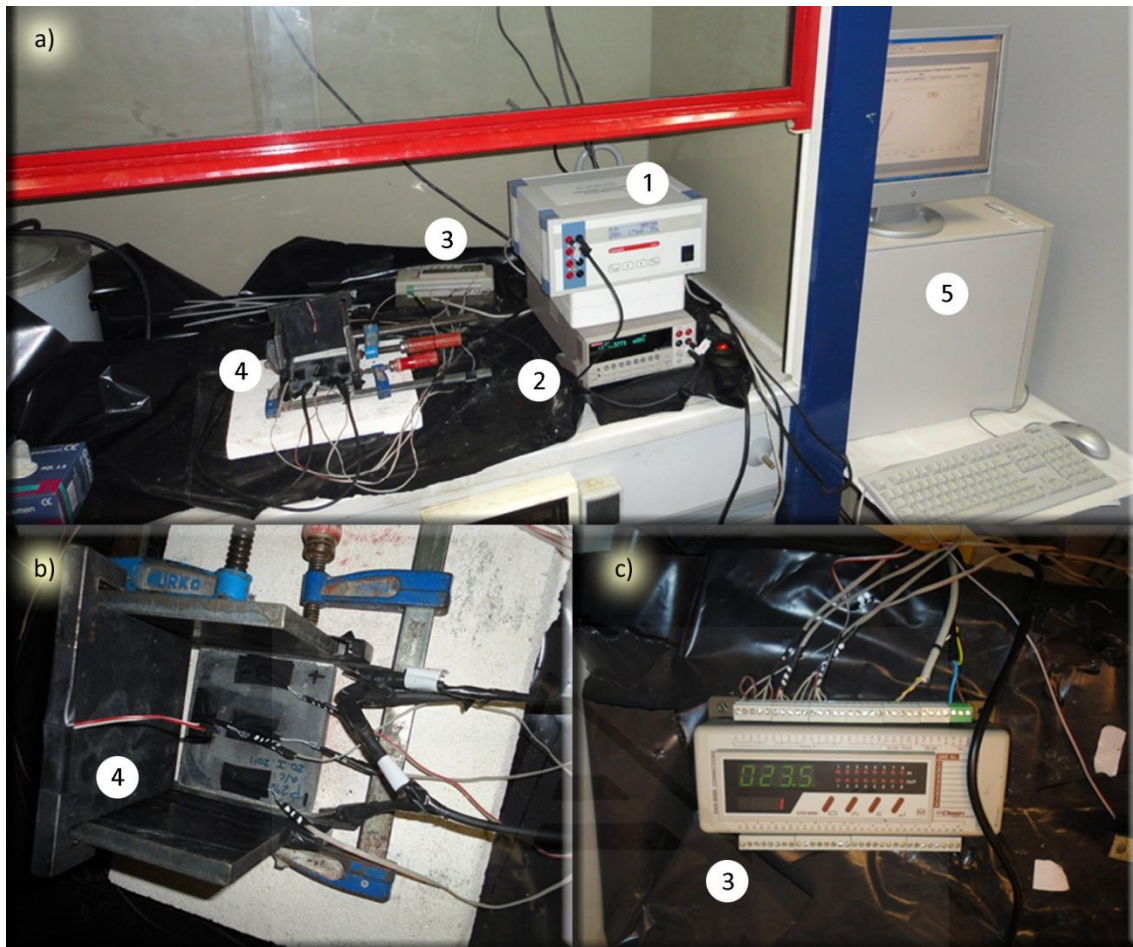


Figura 5-2. Montaje experimental: a) vista de conjunto; b) detalle de probeta y conexiones; c) detalle del módulo de adquisición de datos; (1): fuente DC; (2): multímetro digital; (3) módulo de adquisición de datos; (4): probeta y conexiones; (5): PC.

El ensayo consiste en la aplicación de una diferencia de potencial constante de corriente continua entre las dos caras opuestas pintadas de plata (10x1cm) de la probeta, registrando las variaciones de temperatura en la superficie de la probeta (cara de 10x10cm) mediante sensores de temperatura tipo Pt100 situados en una de las caras mayores. La temperatura ambiente también pudo ser registrada mediante un quinto sensor situado sobre la probeta.

Los potenciales fijados en los ensayos fueron de 50, 100 y 150 V. Todas las probetas se conservaron en ambiente con humedad relativa del 100% y 20 °C hasta el momento de ensayo. Adicionalmente, tres de las probetas con un 5% de NFC se conservaron en condiciones de laboratorio hasta pesada constante, repitiéndose toda la serie de ensayos.

Para evitar fugas de corrientes parásitas en los sensores de temperatura se hubo de poner cinta aislante entre la probeta y éstos. Obviamente la temperatura

registrada por los sensores es menor de la que realmente tenía la probeta ensayada.

Las probetas no fueron aisladas térmicamente en ninguna de sus caras, para reproducir las peores condiciones de pérdidas caloríficas. Solo se analizó una de las caras de la probeta. Por lo tanto, los valores de temperaturas mostrados en este estudio se verían incrementados en el caso de aislar térmicamente todas las caras de las probetas salvo la superior. Esto permitiría alcanzar las temperaturas registradas con diferencias de potencial inferiores.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha comentado, para las distintas pastas con adición de NFC, los experimentos consistieron en la aplicación de una diferencia de potencial fija (aplicada en dos caras menores opuestas), detectando la corriente aplicada automáticamente por la fuente, así como la temperatura ambiente y la temperatura en cuatro puntos de la cara superior de la probeta. Todas las probetas se conservaron en HR del 100% hasta el momento del ensayo, y adicionalmente, las probetas con un 5% de NFC se conservaron en condiciones de laboratorio (CL), repitiéndose toda la serie de ensayos. Con estos datos se ha calculado y analizado:

- Influencia del contenido de NFC y del potencial impuesto en la variación de temperatura media obtenida por los 4 sensores adheridos a la probeta.
- Velocidades máximas de variación de temperatura media, en °C/min.
- Comportamiento de la corriente aplicada en cada caso.
- Variación de la temperatura en la superficie de la probeta.
- Energía consumida en kWh y coste en euros (sobre 0.100 €/kWh), para incrementar en 10 °C la temperatura de la cara superior de la probeta, en función del potencial impuesto.

Todos los experimentos realizados se llevaron a cabo en campana de extracción, sin ventilación, por motivos de seguridad y con el fin de evitar flujos de aire. La temperatura ambiente apenas cambió durante los ensayos realizados, por lo que los datos de variaciones de temperatura en las probetas se pueden atribuir directamente a la transformación de la energía eléctrica aplicada en energía calorífica. Los cuatro Pt-100 adheridos a las probetas mostraron diferencias de temperatura entre ellos relativamente pequeñas, por lo que se mostrará sólo los datos del situado en el centro de la probeta. La temperatura ambiente, controlada

por un Pt-100 situado a unos 7 cm de la superficie de la probeta, tampoco sufrió variaciones significativas durante los ensayos, por lo que tampoco se mostrarán estos datos; en cualquier caso, esta temperatura es prácticamente coincidente con la registrada en los instantes iniciales de cada ensayo por el Pt-100 central, por lo que de forma indirecta quedará indicado en las figuras.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NFC Y DEL POTENCIAL IMPUESTO EN LA VARIACIÓN DE TEMPERATURA DE LA PASTA

A modo de ejemplo representativo, las siguientes Figuras (de la Figura 5-3 a la Figura 5-7) muestran uno de los ensayos de calefacción llevados a cabo para cada dosificación estudiada (0%, 1%, 2% y 5% de NFC), con el potencial fijado a 150 V, en condiciones de conservación en HR del 100% para todas las dosificación y además en CL para la del 5% NFC. Se indica, frente al tiempo en segundos, la temperatura en °C detectada en el punto central de la cara superior de la probeta (línea gruesa), y en el eje vertical secundario la intensidad eléctrica registrada (línea fina), en amperios.

Tras unos segundos en los que se registraban tanto temperaturas como intensidad de corriente, se conectaba la fuente que fijaba el potencial eléctrico predeterminado para cada ensayo. Transcurrido un determinado tiempo, variable en función de la respuesta obtenida, se desconectaba la fuente, prosiguiendo con el registro de datos hasta alcanzar la probeta aproximadamente la temperatura ambiente.

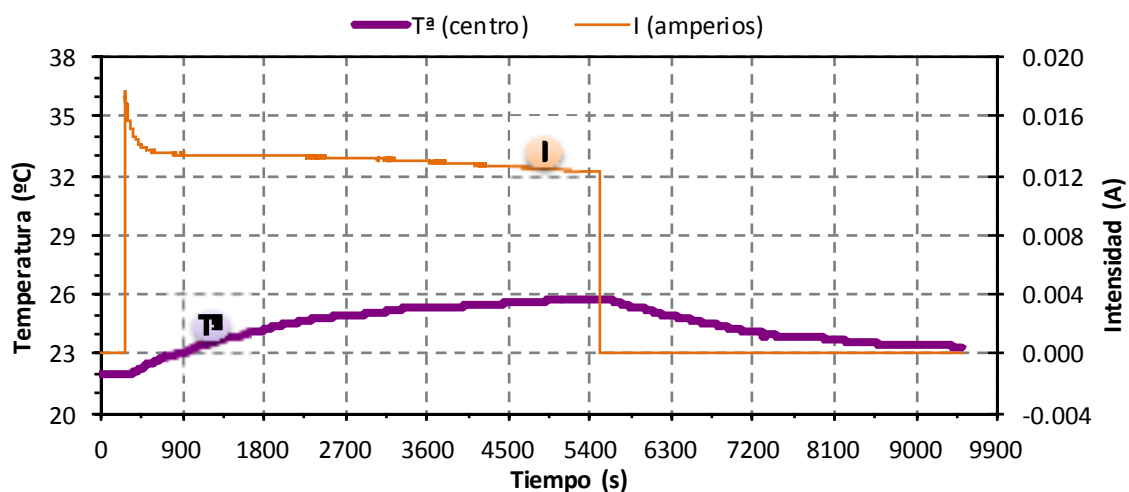


Figura 5-3. Ensayo de calefacción. Pasta 0% NFC, a 150V y HR100%.

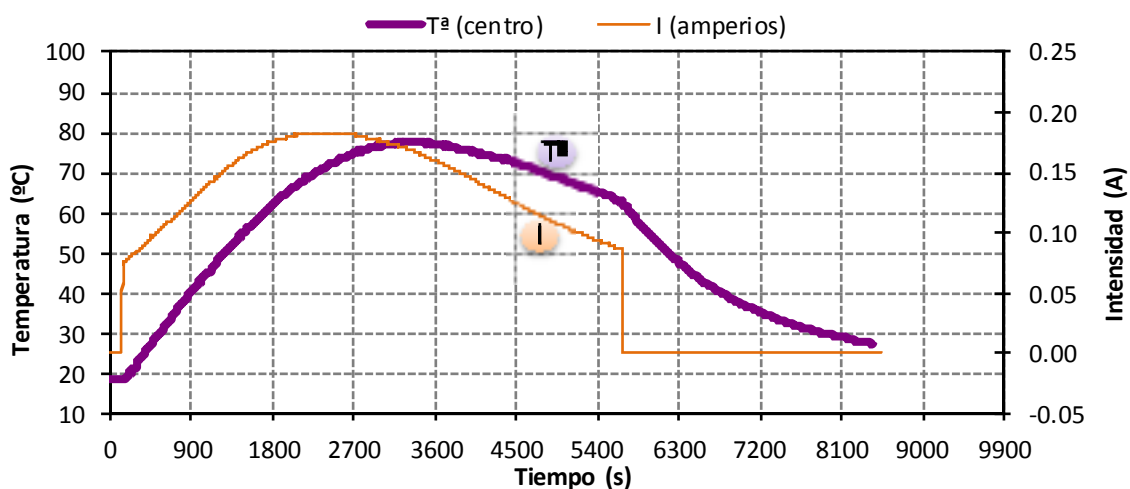


Figura 5-4. Ensayo de calentamiento. Pasta 1% NFC, a 150V y HR100%.

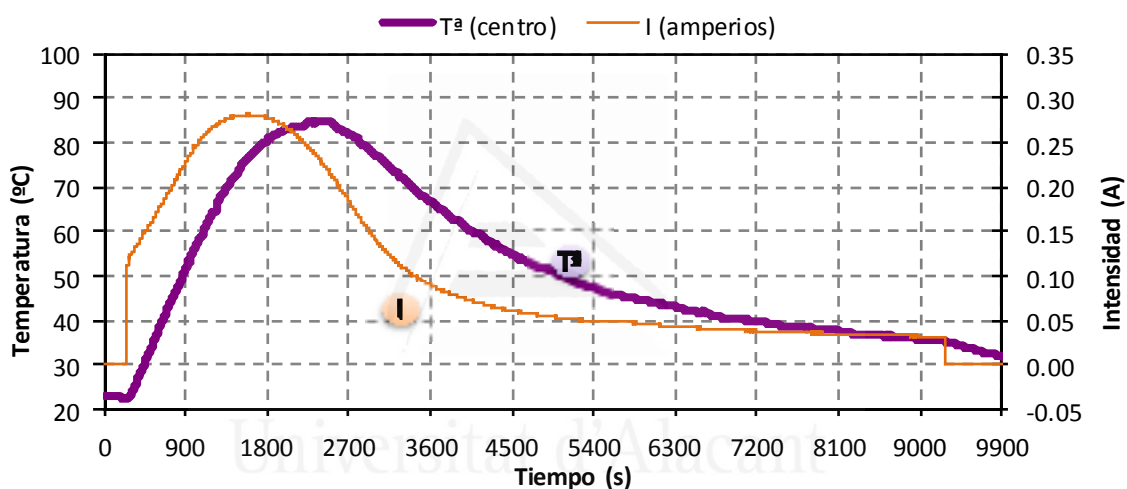


Figura 5-5. Ensayo de calentamiento. Pasta 2% NFC, a 150V y HR100%.

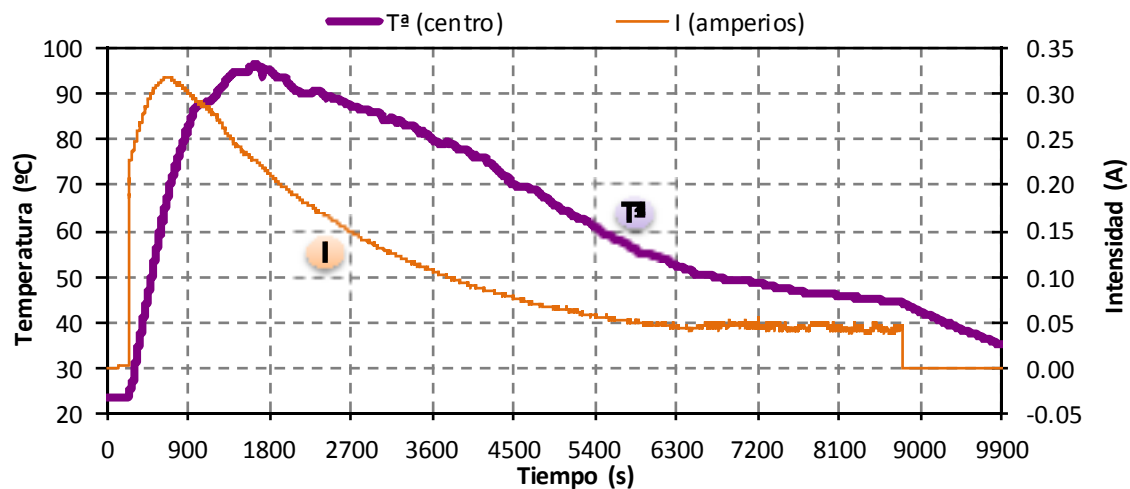


Figura 5-6. Ensayo de calentamiento. Pasta 5% NFC proyectada, a 150V y HR=100%.

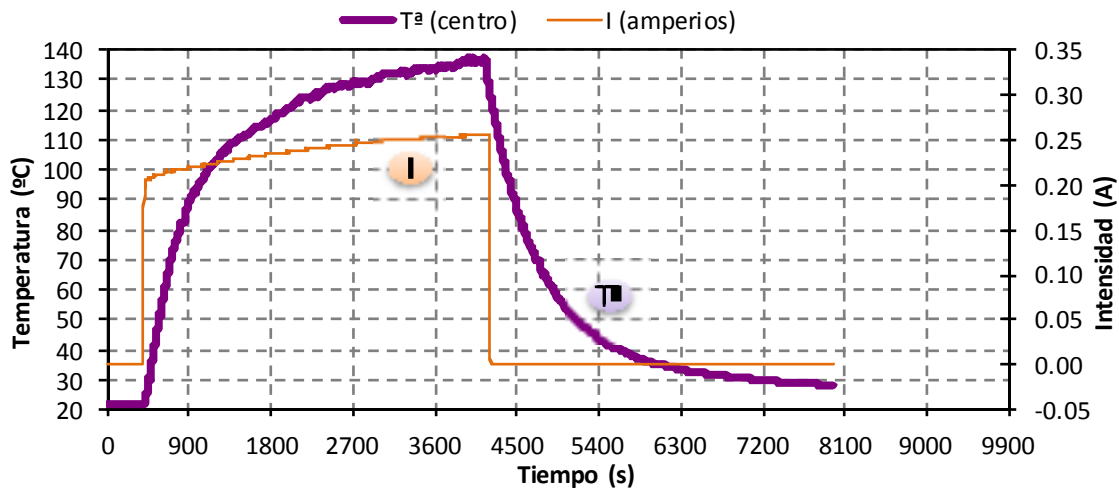


Figura 5-7. Ensayo de calefacción. Pasta 5% NFC proyectada, a 150V y C.L.

La Figura 5-8 muestra un resumen de los datos de temperatura anteriores, correspondientes al sensor situado en el punto central de la cara superior de la probeta. Se puede observar tres comportamientos claramente diferenciados: por un lado las pastas sin adición conductora en las que no se apreció variación de la temperatura; en segundo lugar se podría agrupar las pastas con los distintos porcentajes de NFC y HR del 100%, cuyo comportamiento es similar; y por último las pastas con un 5% de NFC y CL, en las que se observó el mayor incremento inicial de temperatura frente al tiempo y la mayor temperatura alcanzada (estos últimos ensayos, 5% NFC en CL, se debieron cortar por motivos de seguridad, debido a las elevadas temperaturas alcanzadas).

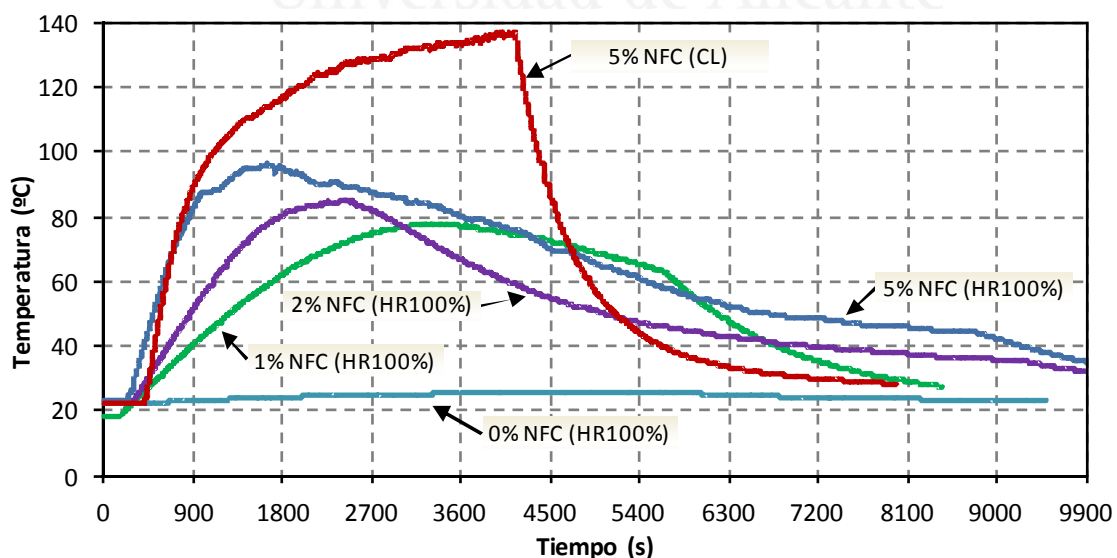


Figura 5-8. Temperatura en el punto central de la probeta, de los ensayos anteriores.

La Figura 5-9 muestra, para cada serie estudiada, el incremento de temperatura media obtenido, en °C, frente al potencial DC impuesto, en V. Se observa en primer lugar que las pastas patrón no son capaces de elevar su temperatura para ningún potencial estudiado (apenas 3 °C para el potencial más alto). La elevada resistividad eléctrica de la pasta implica una corriente excesivamente baja, es decir, una densidad de corriente insuficiente para calentar el material por efecto Joule.

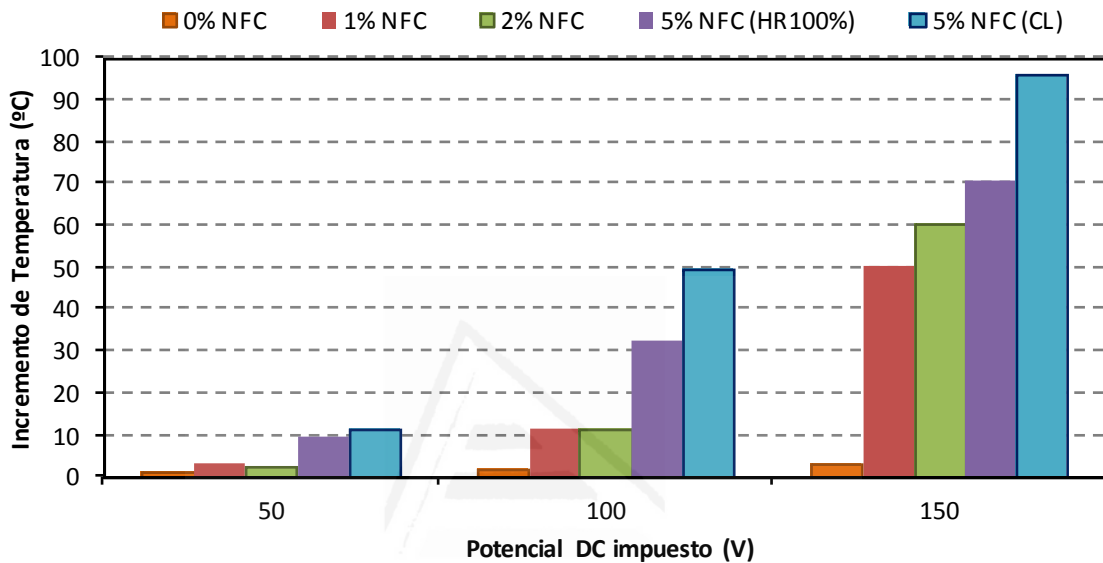


Figura 5-9. Incremento de temperatura frente al potencial impuesto, para cada dosificación estudiada.

Por otro lado, para todos los potenciales aplicados el comportamiento de las pastas con un 1 y un 2% de NFC, referido al incremento de temperaturas, es muy similar. En ambas, además, aumenta la temperatura con el incremento de la diferencia de potencial aplicada. Dicho aumento es inapreciable para el caso de un potencial fijado a 50V y relativamente bajo para 100V (apenas unos 11 °C). Sin embargo, sí experimentan ambas pastas un aumento de temperatura importante, a 150 V, con incrementos de +50 y de +60 °C frente a la temperatura inicial, para el 1 y el 2% de adición de NFC, respectivamente. Para este primer porcentaje de NFC, dicha temperatura máxima se alcanza al cabo de 3100 segundos, y para el 2% NFC a los 2100 segundos. A partir de este momento la temperatura empieza a descender, aunque en ambos casos se ha mantenido un incremento de temperatura superior a los 30 °C durante más de una hora.

En el caso de pastas con un 5% NFC proyectada, conservadas en HR del 100% o en CL, para un potencial impuesto de 50 V el incremento de temperatura es de sólo unos 10 °C. Los incrementos de temperatura obtenidos con las pastas en

CL son siempre superiores a las conservadas en HR del 100%. Esta diferencia es muy pequeña para potenciales de 50 V, pero se incrementa notablemente a 100 V (+49 °C en CL frente a +33 °C en HR del 100%) y más aun a 150 V (+96 °C en CL frente a 71 °C en HR del 100%). Remarcarse aquí que los 96 °C indicados corresponde a una temperatura media final de 119 °C, y una temperatura máxima registrada en el sensor central de 138 °C, momento en el que se cortó la corriente por el riesgo de deterioro de la probeta y del sistema.

Por último se comprueba que el incremento de temperatura varía linealmente con el potencial impuesto para el caso de pastas con un 5% NFC proyectada, tanto conservadas en HR del 100% como conservada en CL. Dado que la potencia consumida es proporcional al cuadrado de la diferencia de potencial, según la Ecuación 28, es muy importante tratar de que ésta sea lo menor posible. Siguiendo una aproximación lineal, en casos prácticos sería suficiente con potenciales cercanos a los 65 V para alcanzar incrementos de temperatura de alrededor de los +20 °C con una importantísima reducción del consumo eléctrico.

$$P = V \cdot I = \frac{V^2}{R} \quad \text{Ecuación 28}$$

El salto cualitativo obtenido con las pastas con un 5% de NFC, frente al resto de pastas estudiadas, se corresponde con la importante disminución de la resistividad eléctrica, como quedó patente en la Figura 4-6.

VELOCIDADES MÁXIMAS DE VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA

La Figura 5-10 permite analizar, frente al tiempo en minutos, la evolución de la temperatura en el punto central de la cara superior de las probetas estudiadas, en el ensayo a 150 V de diferencia de potencial aplicado, hasta alcanzar 60 °C. Obviamente la probeta patrón no alcanza dicha temperatura, por lo que se analiza hasta el tiempo máximo necesario por el resto de probetas. Gracias a las líneas de tendencia se comprueba claramente el incremento de temperatura de cada dosificación estudiada, resumidas en la Tabla 5-2. Destaca por un lado la variación prácticamente nula sufrida por la pasta patrón, y por otro lado la alta variación para el caso de pasta con 5% NFC proyectada, de más de 10 °C por minuto. Esta velocidad de incremento de la temperatura es mayor con el aumento de NFC de las pastas, al igual que ocurría anteriormente al analizar el incremento de temperatura. También, de forma similar al análisis anterior, esta variación es mucho mayor para las pastas con un 5% NFC conservadas en CL que las conservadas en HR del 100%.

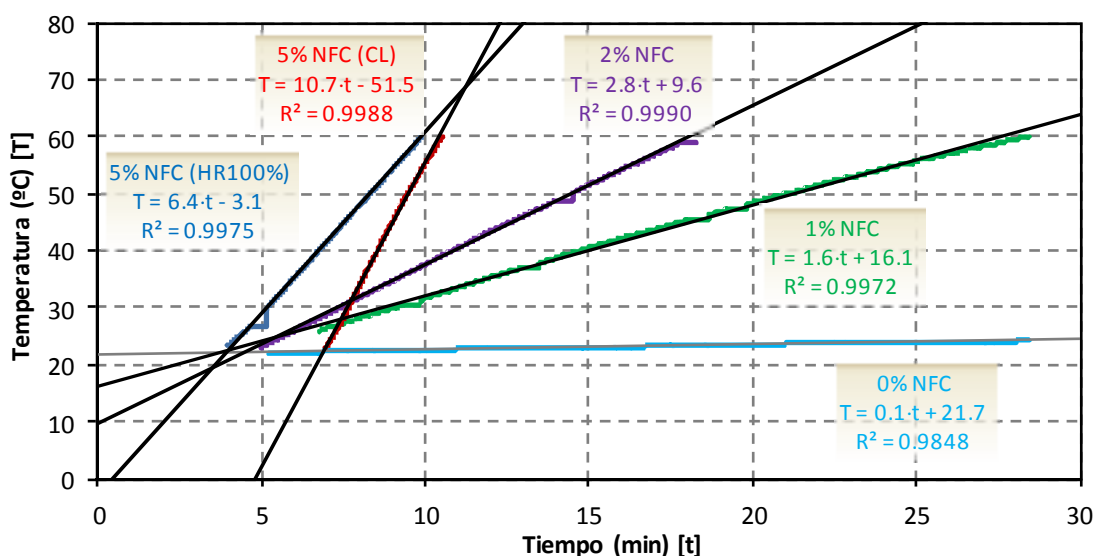


Figura 5-10. Incremento de temperatura de las pastas estudiadas en el tramo inicial, en °C, frente al tiempo, en s, para un potencial DC impuesto de 150 V.

Tabla 5-2. Variación de temperatura inicial de las pastas estudiadas, en °C/min, desde temperaturas iniciales entorno a los 22 °C hasta alcanzar los 60 °C, para un potencial DC impuesto de 150 V.

Probeta	°C/min
0% NFC	-
1% NFC	1.6
2% NFC	2.8
5% NFC	6.4
5% NFC (CL)	10.7

COMPORTAMIENTO DE LA CORRIENTE APLICADA EN CADA CASO

Los ensayos llevados a cabo revelaron tres comportamientos de la corriente aplicada claramente diferenciados. La Figura 5-11 muestra ejemplos de cada uno, numerándose del (1) al (3). Aunque corresponden a casos particulares de porcentajes de NFC y de diferencias de potencial aplicadas, según se refleja en la leyenda, son asimilables a otros, tal y como se describe a continuación.

Se indica con (1) el comportamiento de la corriente eléctrica obtenido para todos los potenciales aplicados a las pastas patrón (sin NFC), así como a las pastas con un 1 y un 2% de NFC a 50 V. Al conectar la fuente que fija la diferencia de potencial se obtiene un pico de corriente inicial muy bajo (apenas unos 30 mA) debido a la elevada resistividad eléctrica volumétrica de las pastas, que

inmediatamente desciende hasta estabilizarse entorno a los 10 mA; la densidad de corriente aplicada (intensidad por unidad de superficie) es insuficiente para elevar la temperatura de las probetas por efecto Joule.

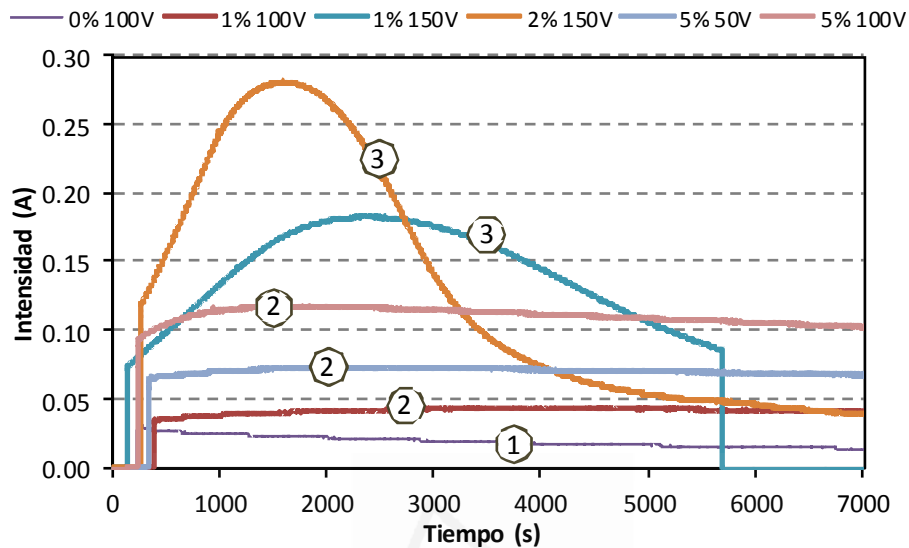


Figura 5-11. Comportamiento de la intensidad eléctrica (A) registrada frente al tiempo (s), indicando las tres tipologías obtenidas.

El segundo comportamiento característico, identificado como (2) corresponde con un aumento inicial de la intensidad eléctrica de entre 40 y 100 mA, aproximadamente, obteniéndose incrementos de temperatura de entre unos +12 y +30 °C, respectivamente. La característica fundamental es que tanto intensidad de corriente como temperatura alcanzada, se mantienen aproximadamente constantes durante todo el ensayo. Tuvieron este comportamiento las pastas con un 1 y un 2% de NFC y una diferencia de potencial de 100 V, así como las pastas con un 5% de NFC a 50 V conservadas en HR del 100% y en CL. Los incrementos de temperatura así obtenidos no son elevados.

Aunque con intensidades eléctricas iniciales y temperaturas máximas superiores, se han incluido en este mismo caso (2) a las pastas con un 5% de NFC conservadas en CL al aplicar 100 y 150 V, dado su comportamiento estable durante todo el ensayo. Cabe destacar que a 100 V se superaron los 70 °C (con temperaturas iniciales entorno a los 20 °C) a los 2400 segundos aproximadamente, incrementándose ligeramente durante casi 6 horas, momento en el que se desconectó la fuente. La intensidad eléctrica inicial se situó en unos 130 mA, incrementándose hasta los 150 mA en el momento de desconexión. A 150 V la intensidad eléctrica instantánea alcanzó los 200 mA y fue incrementándose hasta los 250 mA (desconexión de la fuente) mientras la temperatura en el punto central

de la probeta, partiendo de 22 °C, alcanzó los ya comentados anteriormente 138 °C, momento en el que se desconectó la fuente por motivos de seguridad.

El último comportamiento observado (3) se corresponde con intensidades eléctricas iniciales de unos 100 mA, que aumentaban progresivamente hasta alcanzar un máximo de entre unos 200 y 300 mA, y con incrementos de temperatura de entre +50 y +70 °C, respectivamente, para posteriormente descender a velocidades similares. Lógicamente las temperaturas se corresponden con los incrementos o descensos de intensidad de corriente, con cierta inercia térmica en ambos casos. Este comportamiento fue detectado en los ensayos a 150 V con pastas con un 1 y un 2% de NFC, así como con pastas con un 5% de NFC a 100 y a 150 V en condiciones de conservación de HR del 100%.

Las diferencias observadas se atribuyen a que:

- Para las pastas con elevada resistividad eléctrica volumétrica, la intensidad de corriente eléctrica resultante es pequeña, y por lo tanto incapaz de elevar la temperatura de la probeta.
- Elevando la diferencia de potencial entre los electrodos o disminuyendo la resistividad eléctrica de las pastas (por aumento de la cantidad de NFC añadida a la pasta) se alcanzan mayores valores de intensidad de corriente eléctrica, consiguiéndose incrementar la temperatura de la probeta. Sin embargo esta energía es inicialmente utilizada en calentar las disoluciones existentes en la matriz. Por esto, en los casos en que las temperaturas alcanzadas no son muy elevadas (hasta unos 50 °C) tanto la intensidad de corriente necesaria como la misma temperatura se mantienen estables. Por otro lado cuando o bien el aumento de la diferencia de potencial o la disminución de la resistividad eléctrica hacen que las temperaturas alcanzadas superen esos aproximadamente 50 °C – 60 °C, parte de esta agua se evapora de forma más significativa, incrementando por tanto la resistividad eléctrica de la pasta y por tanto disminuyendo la temperatura de la probeta.
- Para el caso de pastas con un 5% de NFC conservadas en CL, la cantidad de agua en sus poros capilares es relativamente escasa. Casi toda la energía eléctrica se transforma en calor en la pasta.

El contenido en agua de las pastas es un parámetro importante que deberá ser tenido en cuenta y analizado con mayor profundidad en posteriores investigaciones.

VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE DE LA PROBETA

Recordar aquí que uno de los sensores de temperatura se situó en el centro, otros dos en un eje de simetría a un centímetro del centro del electrodo positivo (conectado al polo positivo de la fuente) y del negativo (conectado al polo negativo de la fuente), y el cuarto electrodo en el otro eje de simetría también a un centímetro de una de las caras contiguas a las de los electrodos, según se muestra en la Figura 5-1.

Aunque con excepciones el comportamiento general de la distribución de temperaturas en la superficie de las probetas ha sido de dos tipos claramente diferenciados. En primer lugar, se observó que en ocasiones el sensor situado cerca del electrodo positivo registraba temperaturas algo superiores al central (y el lateral intermedio entre electrodos) y a su vez éste superiores al más cercano al electrodo negativo. Dicho de otra manera, se pudo comprobar el sobrecalentamiento del electrodo positivo (electrodo del que los electrones “salen”, oxidación, hacia el negativo, donde los electrones “llegan”, reducción). No obstante en muy escasas ocasiones se detectaron restos de óxido en la malla de acero inoxidable, en cuyo caso se procedía al lijado de la pintura de plata y posterior repintado así como a la sustitución de la malla. En cualquier caso las diferencias de temperatura entre sensores fueron siempre pequeñas.

El segundo de los comportamientos detectados, el más habitual, es aquel en el que la temperatura máxima se sitúa en el centro de la probeta. La transformación de energía eléctrica por energía calorífica se produce aproximadamente por igual en todos los puntos de la probeta, pero las pérdidas de calor son mayores en los extremos. En ninguno de estos casos se observó deterioro de los electrodos. De forma general las diferencias de temperatura entre los puntos estudiados tampoco fueron excesivamente elevadas, en comparación con las temperaturas alcanzadas.

ENERGÍA CONSUMIDA EN kWh Y COSTE EN EUROS, PARA INCREMENTOS DE 10 °C, EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL IMPUESTO

La Figura 5-12 muestra el consumo eléctrico en kWh para incrementar la temperatura inicial en 10 °C, frente a los distintos potenciales fijados, para las pastas cementicias estudiadas. No se muestran los casos en los que no se alcanzó dicho incremento. Destaca el bajo consumo para cualquier potencial de las pastas con 5% NFC proyectada conservadas en CL, ligeramente superiores a los 60 Wh. Con los resultado mostrados se puede calcular inmediatamente el coste eléctrico en euros, considerando una tarifa de 0.100€/kWh (asumiendo el coste en alterna

al de continua empleado en este ensayo), valores muy competitivos para la mayoría de los casos estudiados.

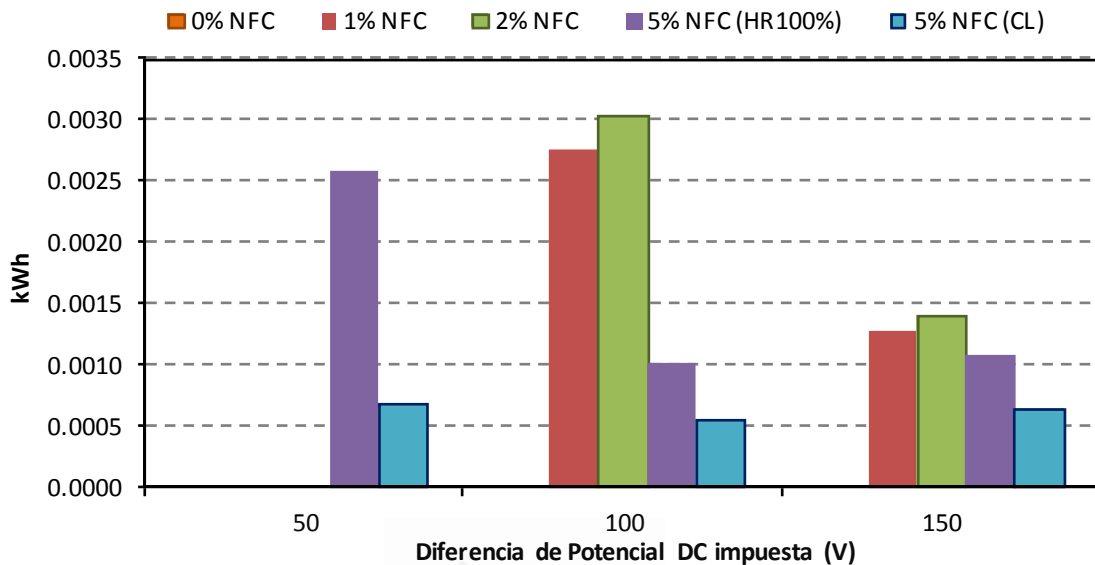


Figura 5-12. Energía consumida en kWh para incrementar en 10 °C la temperatura del punto central de la cara superior de la probeta, para cada serie estudiada, en función del potencial impuesto en V.

El bajo consumo de las pastas con un 5% de NFC conservadas en CL, para cualesquiera de los potenciales estudiados, las convierten en las idóneas, de entre las pastas y condiciones analizadas en el presente estudio, para aplicaciones térmicas.

En cualquier caso los potenciales eléctricos utilizados en este estudio son especialmente elevados. Será primordial, como lo ha sido en este estudio, mantener las medidas de seguridad adecuadas para evitar daños personales o materiales. Se propone para ulteriores estudios tratar de reducir la resistividad eléctrica de las pastas (posiblemente mediante la adición de pequeñas cantidades de NTC, que, como ya se ha indicado, ha reportado importantes mejoras en este sentido), lo que permitiría reducir la diferencia de potencial entre electrodos y, especialmente, por ser el componente más peligroso, la corriente aplicada.

5.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente capítulo son:

1. Como era de esperar, las pastas patrón son ineficaces para transformar energía eléctrica en calor, y por tanto ineficaces para cualquier aplicación en la que se requiera generar calor por efecto Joule encaminada a elevar la temperatura en estancias o deshelar infraestructuras.
2. Las pastas con un 1 y un 2% de adición de NFC pueden sufrir grandes incrementos de temperatura solo con diferencias de potencial aplicadas muy altas, del orden de 150 V. Además, entre ambas pastas no se producen variaciones significativas en el comportamiento térmico.
3. Las pastas con un 5% de adición de NFC, fabricadas mediante proyección, al aplicar diferencias de potencial superiores a aproximadamente 65 V, elevan su temperatura, por efecto Joule, de forma significativa, siendo candidatas a posibles aplicaciones térmicas como calefacción de estancias o deshielo de infraestructuras. Para estas pastas se han registrado velocidades de incremento de temperatura de más de 10 °C/min. El comportamiento térmico de estas pastas es mucho más eficaz si se conservan en CL que si se conservan en HR del 100%.

6 BLOQUE IV: FUNCIÓN DE PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN Y DEL DAÑO ESTRUCTURAL

En este capítulo se analiza la percepción de la deformación y del daño estructural en pastas de cemento con adición de diferentes porcentajes de nanofibras de carbono (NFC). Dicha percepción se consigue gracias a los cambios en la resistencia eléctrica detectados, y relacionados con el registro de datos de deformaciones en galgas extensométricas de uso común, mediante ensayos de ciclos de carga y descarga, dentro del régimen elástico (con el fin de obtener resultados reversibles y reproducibles) para el caso de percepción de la deformación, o mediante ensayos de carga hasta rotura para el caso de daño estructural. Dicho análisis se desarrolla en base a tres estudios diferentes:

ESTUDIO 1: Se analiza la viabilidad de estas funciones en probetas normalizadas ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) de pasta de cemento con adición de diferentes porcentajes de NFC.

ESTUDIO 2: Se analiza la percepción de la deformación y la percepción del daño estructural en probetas de pasta de cemento con adición de un 5% de NFC y dimensiones $2.5 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$, adheridas a probetas cilíndricas normalizadas ($\varnothing 15 \times 30$, en cm) de hormigón en masa.

ESTUDIO 3: Se analizan dichas funciones en un elemento estructural de hormigón armado a escala real (viga), en cuya cara comprimida se adhirieron probetas de pastas de cemento con adición de NFC.

En los ensayos llevados a cabo sólo se analizaron las pastas sometidas a esfuerzos de compresión. Tanto éstos como las deformaciones (acortamientos) inferidas se consideraron con signo negativo.

Por otro lado, dado que las variaciones dimensionales en las probetas ensayadas producen efectos despreciables sobre la percepción de la deformación [133], en este bloque se trata indistintamente las variaciones unitarias de resistividad eléctrica ($\Delta\rho/\rho_0$) como de resistencia ($\Delta R/R_0$), según lo indicado en el apartado 1.3.8.

Hasta la fecha no se han encontrado publicaciones que traten el tema bajo estudio en este apartado.

6.1 ESTUDIO 1: PROBETAS 4x4x16 cm³

6.1.1 INTRODUCCIÓN

Se desarrolla en este apartado la función de percepción de la deformación y la de percepción del daño estructural, en probetas de pastas de cemento con adición de diferentes porcentajes de nanofibras de carbono (NFC), y dimensiones 4x4x16 cm³. Se realizaron en primer lugar diversos ensayos de percepción de la deformación dentro del régimen elástico, cuyas cargas máximas aplicables fueron determinadas por ensayos mecánicos según el eje longitudinal de las probetas. En base a estos ensayos se pudo analizar, respecto a la percepción de la deformación, la influencia de la edad de curado de las probetas, de la corriente eléctrica aplicada durante los ensayos y de la carga máxima aplicada. Con todo ello se pudo analizar el factor de galga como parámetro representativo de la percepción de la deformación. En segundo lugar las probetas anteriores fueron llevadas hasta rotura al tiempo que fue monitorizada la variación unitaria de la resistencia eléctrica por el método de las cuatro puntas y la deformación unitaria mediante galgas extensométricas de uso común, con el fin de observar el comportamiento frente a la percepción del daño estructural.

6.1.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

FABRICACIÓN PROBETAS

Se fabricaron probetas prismáticas normalizadas (4x4x16 cm³) de pastas de cemento Portland con adición de NFC.

Los materiales básicos empleados durante la investigación fueron los siguientes:

- Cemento Portland de endurecimiento rápido EN 197-1 CEM I 52.5 R, cuya composición química se muestra en la Tabla 3-1.
- Agua destilada.
- Nanofibras de Carbono (NFC) facilitadas por la compañía Grupo Antolín-Irausa, S.A (Burgos, España), del tipo GANF4.
- Plastificante Sikament FF, suministrado por Sika, S.A.U. (Alcobendas, España).

En todos los casos la relación agua/cemento (a/c) fue de 0.5 y el tiempo de amasado de 5 minutos a fin de obtener siempre una mezcla totalmente homogénea. La dispersión de NFC se llevó a cabo según 3.1.2.2. Las proporciones de NFC empleadas, en masa respecto a la masa de cemento, fueron 0, 0.5, 1 y 2%. La cantidad de plastificante, mostrada en la Tabla 6-1, se determinó previamente mediante el ensayo de mesa de sacudidas hasta obtener pastas de igual trabajabilidad.

Tabla 6-1. Porcentaje de plastificante empleado (en masa respecto a la masa de cemento) según el contenido de NFC de las pastas estudiadas.

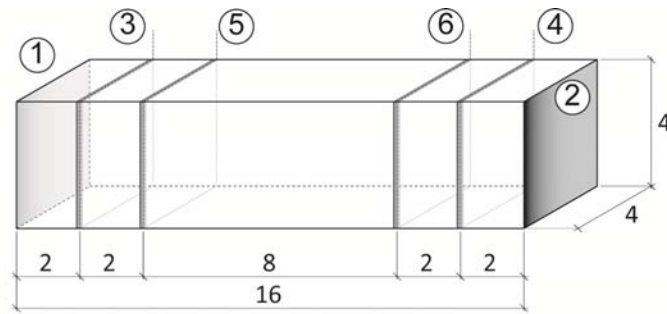
NFC	Plastificante
0.0%	0.00%
0.5%	0.15%
1.0%	0.30%
2.0%	0.55%

Tras 24 h de curado en cámara húmeda las probetas fueron desmoldadas y conservadas a temperatura ambiente y humedad relativa del 100%.

Para los ensayos, de percepción de la deformación y de daño estructural, se empleó una prensa electromecánica modelo EMI/100/FR, de Microtest, S.A., calibrada, con la que se controló la carga y la velocidad de aplicación de la misma. La corriente eléctrica fue aplicada mediante una fuente digital Keithley 6220, de National Instruments Inc. La diferencia de potencial se midió con un multímetro digital Keithley 2002, de National Instruments Inc. La deformación unitaria de las probetas se registró mediante galgas extensométricas de la marca HBM, conectadas a un extensómetro Vishay P3, de Vishay Micro-Measurements.

A modo de electrodos, antes de los ensayos, se pinto en cada probeta cuatro bandas perimetrales de aproximadamente 1 mm de espesor con pintura de plata (Pelco Conductive Silver 187, suministrada por Ted Pella Inc., USA), sobre las que posteriormente se enrolló cuatro cables de cobre y se repintó. Además se pintaron las bases de las probetas igualmente con pintura de plata, lo que permitía aplicar el método de las cuatro puntas en las bases. La Figura 6-1 muestra un esquema de las probetas así conformadas.

Como se describe en 1.3.8 los ensayos consistieron en la monitorización de la resistencia eléctrica volumétrica de las probetas en la dirección longitudinal de la misma al aplicar ciclos de compresión (carga – descarga) en dicha dirección. La resistencia eléctrica se obtiene a partir del registro de la diferencia de potencial al aplicar una corriente eléctrica en continua, por el método de las cuatro puntas.



1 y 2: Caras con pintura de plata
3 a 6: Cable de cobre sobre banda
perimetral de pintura de plata

Cotas en cm

Figura 6-1. Esquema de probeta $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ para este estudio y situación de electrodos.

ENSAYO DE PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN

Cada ensayo consta de un mínimo de 3 ciclos, calculándose el valor del factor de galga (FG) de cada fase de carga y de descarga, de cada ciclo, según la Ecuación 20. Las variables de este estudio fueron:

- Pastas con 0, 0.5, 1, y 2% de NFC respecto a la masa de cemento.
- Edades de curado: 7, 14 y 28 días.
- Intensidades eléctricas aplicada: 0.1, 1 y 10 mA.
- Velocidades de aplicación de la carga:
 - 50, 100 y 200 N/s → para cargas máximas de 3 kN.
 - 100, 200 y 400 N/s → para cargas máximas de 6 y 9 kN.
- Cargas: 3, 6, 9 kN, correspondientes a tensiones aplicadas de 1.9, 3.8 y 5.6 MPa, respectivamente.

Antes de iniciar cada serie de ensayos y al acabar, se pesaron las probetas con el objetivo de comprobar la estabilidad en las condiciones de humedad de las probetas, establecidas en el 100%. A modo de calibrado previo, cada ensayo comenzó con la medida de la resistencia eléctrica de la probeta sin carga, por el método de las cuatro puntas, aplicando una corriente fija por los electrodos exteriores y midiendo la diferencia de potencial por los electrodos interiores. Con ambos parámetros se monitorizó la resistencia eléctrica volumétrica instantánea de la probeta hasta medida constante. Tras lo anterior se aplicó una precarga de 500 N (que no aparece en el registro de la prensa pues el software pone a cero la

carga al inicio del ensayo), e igualmente se monitorizó la resistencia eléctrica volumétrica en la dirección longitudinal de la misma durante la aplicación de los ciclos de carga y descarga.

ENSAYO DE PERCEPCIÓN DEL DAÑO

A los 420 días desde su fabricación, se ensayaron hasta rotura las probetas analizadas en el estudio de percepción de la deformación. El procedimiento es idéntico al anterior, incluido el calibrado previo, pero se diseñaron ciclos incrementales de carga-descarga hasta rotura, a una velocidad de 400 N/s (0.250 MPa/s). En el primer ciclo se alcanzó una carga máxima de 10 kN (6.3 MPa) con descarga hasta 0 kN. Las cargas máximas fueron aumentando de 5 en 5 kN (3.1 MPa) en los ciclos siguientes, hasta los 40 kN (25.0 MPa). Finalizado éste, la carga máxima de cada ciclo fue incrementándose de 10 en 10 kN, con descargas siempre hasta los 0 kN, hasta la rotura de la probeta.

6.1.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1.3.1 Percepción de la deformación

Como ya se ha comentado las probetas se conservaron en ambiente con HR del 100% hasta el momento de ensayo, controlando su peso al inicio y final de cada serie (27 ensayos más la calibración inicial por serie), pudiéndose confirmar en todos los casos pérdidas de masa inferiores al 1%; esto implica que en todos los ensayos se mantuvieron idénticas condiciones de HR de las probetas.

ENSAYOS MECÁNICOS PREVIOS

Con el fin de determinar las cargas a aplicar en este estudio, partiendo de la base de que debían situarse siempre dentro del régimen elástico de las diferentes pastas a estudiar, dos probetas de cada dosificación se ensayaron mecánicamente a compresión simple, a 7 días de curado, y otras dos a 28 días, según su eje longitudinal; el mismo sobre el que se aplicó la carga en los ensayos de percepción de la deformación y del daño. La Figura 6-2 muestra los resultados obtenidos. Como era de esperar los valores son superiores con la edad de curado, aunque destaca la uniformidad de resultados con la adición de NFC frente al patrón, tanto a 7 como a 28 días de curado (en el estudio con morteros expuesto en el apartado 3.1 se observaron tendencias similares). En todos los casos la desviación estándar relativa ha sido inferior al 6%.

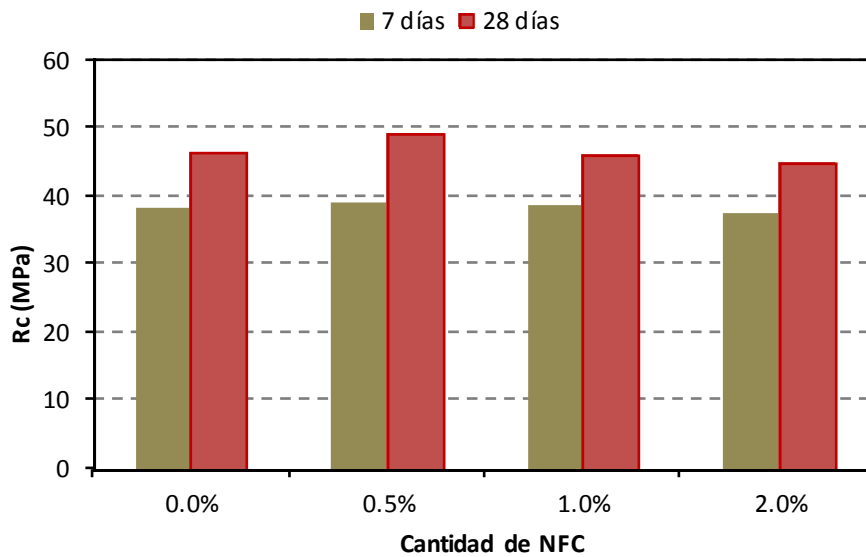


Figura 6-2. Carga de rotura a compresión simple según el eje longitudinal de la probeta, en MPa, para pastas de cemento con diferentes porcentajes de adición de NFC, a 7 y 28 días de curado.

Se decidió aplicar cargas máximas aproximadamente del 5, 10 y 15% de la carga de rotura, para los ensayos de percepción; valores muy alejados del límite elástico, para evitar daños en las probetas o problemas de pandeo, dada su esbeltez (4:1). En base a los resultados mostrados, dichos porcentajes arrojan unos valores aproximados de carga máxima a aplicar en los ensayos de percepción de 3, 6 y 9 kN (1.9, 3.8 y 5.6 MPa, respectivamente).

INFLUENCIA DE LA EDAD DE CURADO Y DE LA CORRIENTE APLICADA

Todas las probetas fueron ensayadas a partir de los 28 días de curado, pero únicamente un tercio a 7 y 14 días, con el fin de analizar la influencia en la percepción de la deformación de posibles modificaciones microestructurales sufridas por las probetas sometidas a pequeños esfuerzos, a edades tempranas.

Se muestran en primer lugar los resultados y discusión de los ensayos llevados a cabo a los 7 y a los 14 días de curado. En todos los casos la carga máxima aplicada fue de 3 kN (1.9 MPa) y la velocidad de 50 N/s (0.031 MPa/s). En aquellos casos en los que la percepción de la deformación no se apreció de manera clara se modificó la intensidad eléctrica aplicada, respecto a las pre-establecidas en el experimental, con el fin de obtener mejores resultados.

La Figura 6-3 muestra los resultados de los ensayos de percepción de la deformación a 7 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0% (arriba izquierda), 0.5% (arriba derecha), 1% (abajo izquierda) y 2% (abajo derecha) de

adición de NFC, en las que se compara $\Delta R/R_0$ (líneas y marcas en azul) y tensión aplicada en MPa (línea naranja de segmentos), frente al tiempo en segundos. No se aprecia una clara correspondencia entre los parámetros expuestos, en ningún caso. La aplicación de intensidades eléctricas distintas a las pre-establecidas no supuso mejoras significativas. Se podría concluir por tanto que no es posible la percepción de la deformación de las pastas estudiadas a los 7 días de curado

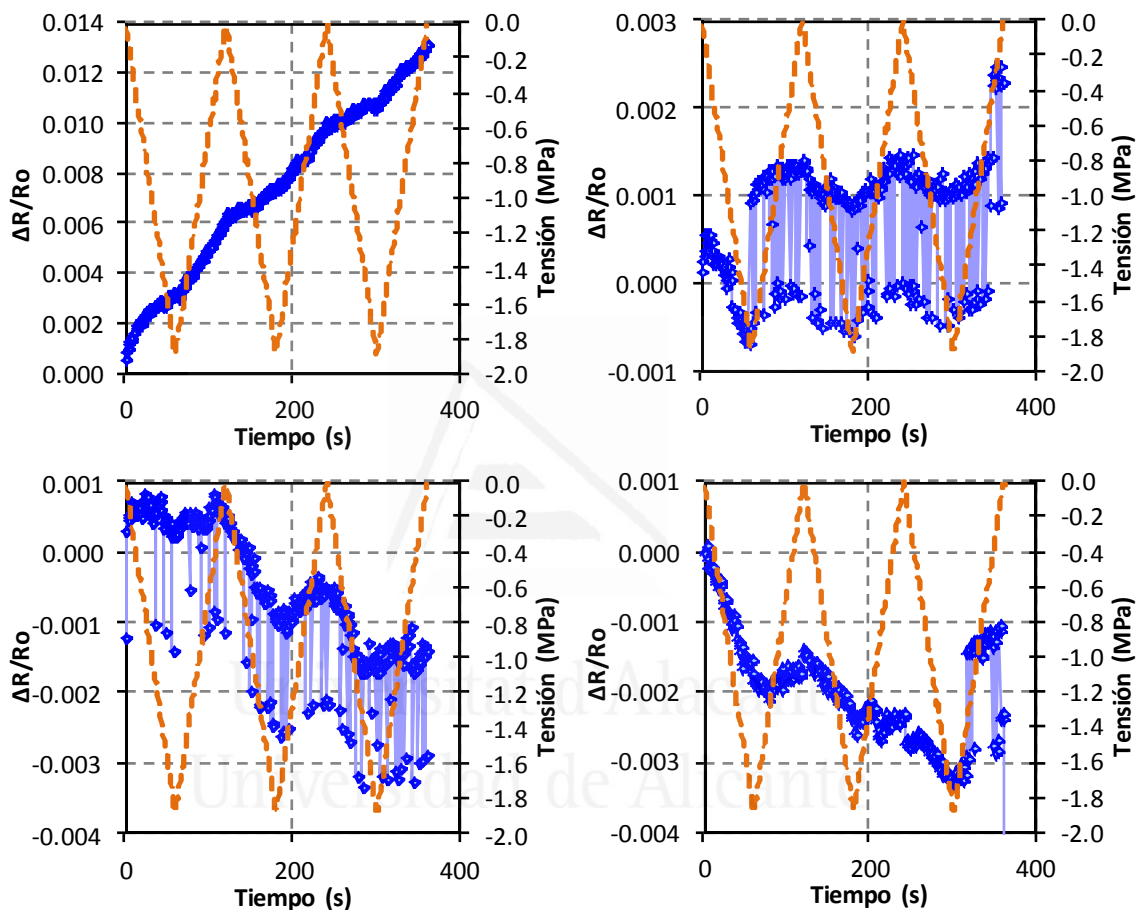


Figura 6-3. Ensayos de percepción a 7 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0% (arriba izquierda), 0.5% (arriba derecha), 1% (abajo izquierda) y 2% (abajo derecha) de adición de NFC, en las que se compara $\Delta R/R_0$ (líneas y marcas en azul) y tensión aplicada en MPa (línea naranja de segmentos), frente al tiempo en segundos.

La Figura 6-4 muestra el mismo análisis que la figura anterior, pero obtenidos a los 14 días de curado. De nuevo no se aprecia una clara correspondencia entre las variables estudiadas; únicamente las probetas con un 1% y un 2% de adición de NFC mostraron cierta percepción de la deformación, aunque aun lejos de permitir posibles aplicaciones prácticas. La aplicación de intensidades eléctricas distintas a las pre-establecidas sólo supuso mejoras en algunos casos aislados.

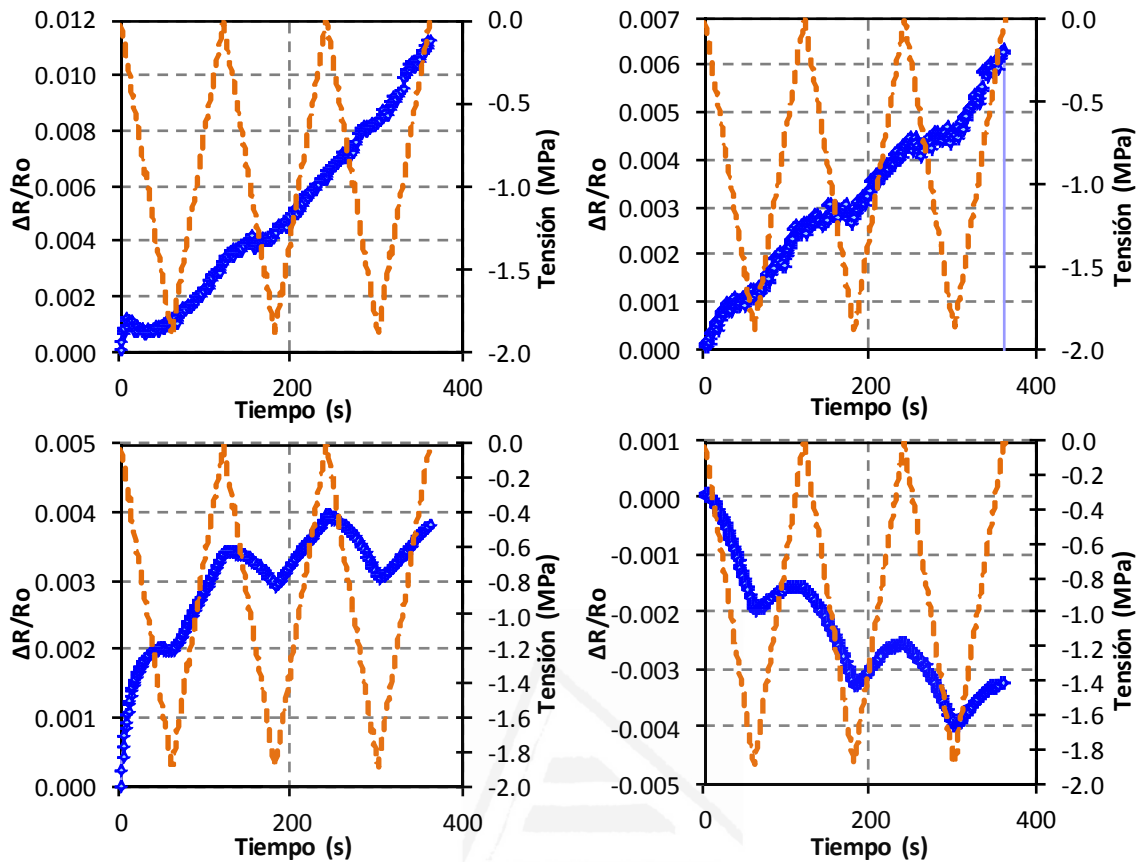


Figura 6-4. Ensayos de percepción a 14 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0% (arriba izquierda), 0.5% (arriba derecha), 1% (abajo izquierda) y 2% (abajo derecha) de adición de NFC, en las que se compara $\Delta R/R_o$ (líneas y marcas en azul) y tensión aplicada en MPa (línea naranja de segmentos), frente al tiempo en segundos.

Para el estudio a 28 días de curado se colocaron galgas extensométricas en las probetas, y se siguió el plan de trabajo descrito en 6.1.2, es decir, se llevaron a cabo ensayos de percepción de la deformación variando la corriente aplicada, la carga máxima y la velocidad de aplicación de la misma. Este análisis a 28 días servirá para el resto de discusiones posteriores, por lo que, evitando redundancias, no se representan aquí resultados. También se descarta la representación de resultados de las probetas patrón (0% NFC), en este caso por no haberse observado comportamientos adecuados, ni repetibles ni reproducibles.

Para corrientes aplicadas de 0.1 mA, tampoco se pudo verificar la percepción de la deformación en prácticamente ningún caso; dicha corriente no es suficiente para producir una variación unitaria de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_o$) proporcional a las deformaciones unitarias (ϵ). De modo similar para intensidades de 1 mA, únicamente las probetas con adición del 2% de NFC aplicando cargas máximas de 9 kN, mostraron un comportamiento adecuado. Sin embargo, todas las

dosificaciones con NFC estudiadas mostraron correlación entre $\Delta R/R_0$ y las deformaciones unitarias (ϵ), al aplicar 10 mA de intensidad eléctrica.

Lo expuesto parece indicar que es necesario aplicar una densidad de corriente, j , suficiente para vencer la resistencia eléctrica intrínseca del material compuesto y la resistencia de contacto, y permitir percibir las variaciones de aquella con la aplicación de cargas. En este caso, con humedad relativa de conservación de las probetas del 100% y resistividades eléctricas del orden de los 1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ (obtenido directamente de los ensayos), la densidad de corriente es aproximadamente de 6.25 A/m², según la Ecuación 29 y a la vista de los resultados obtenidos en los que ha sido necesario utilizar 10 mA de corriente.

$$j = \frac{I}{A} \quad \text{Ecuación 29}$$

Donde, j representa la densidad de corriente, I la intensidad de corriente y A la sección.

En cualquier caso no se puede concluir que, a la vista de los resultados obtenidos, la corriente a aplicar siempre deba ser de 10 mA, sino más bien, se plantea la necesidad de un calibrado previo que incluya este parámetro.

Una posible explicación al diferente comportamiento en cuanto a percepción de la deformación a 7 y 14 días (mal comportamiento) y a 28 días (buen comportamiento), podría encontrarse a partir de recientes investigaciones de Tyson et al. [59] sobre propiedades mecánicas de nanomateriales compuestos cementicios con NFC y con NTC. Se pudo observar una escasa adherencia entre los nanofilamentos y la matriz a 7 y 14 días, y sin embargo a 28 días de curado eran más susceptibles de romperse que de desprenderse de la matriz. Posiblemente esta menor adherencia a edades tempranas implique una mayor resistencia de contacto nanofilamento-matriz que dificulte la percepción de la deformación a edades tempranas.

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CARGA

A 28 días de curado, el uso de galgas extensométricas adheridas a las probetas, permitió medir la deformación unitaria de éstas durante los ensayos, imprescindible para poder determinar el factor de galga (FG), de acuerdo con la Ecuación 20. A partir de dichos ensayos a 28 días, la Figura 6-5 muestra el promedio del FG calculado, frente a las distintas velocidades de aplicación de la carga, en N/s, de las pastas con 0.5, 1 y 2% de NFC. Los resultados se han agrupado

en función a la carga máxima aplicada, es decir, 3 kN (fila superior), 6 kN (fila central) y 9 kN (fila inferior), y en función de los semiciclos de carga (columna izquierda), de descarga (columna central) y el promedio de ciclos completos de carga-descarga (columna derecha). Dichas cargas máximas se corresponden con tensiones máximas aplicadas de 1.9, 3.8 y 5.6 MPa, respectivamente. Se indica además la desviación estándar como barras de error.

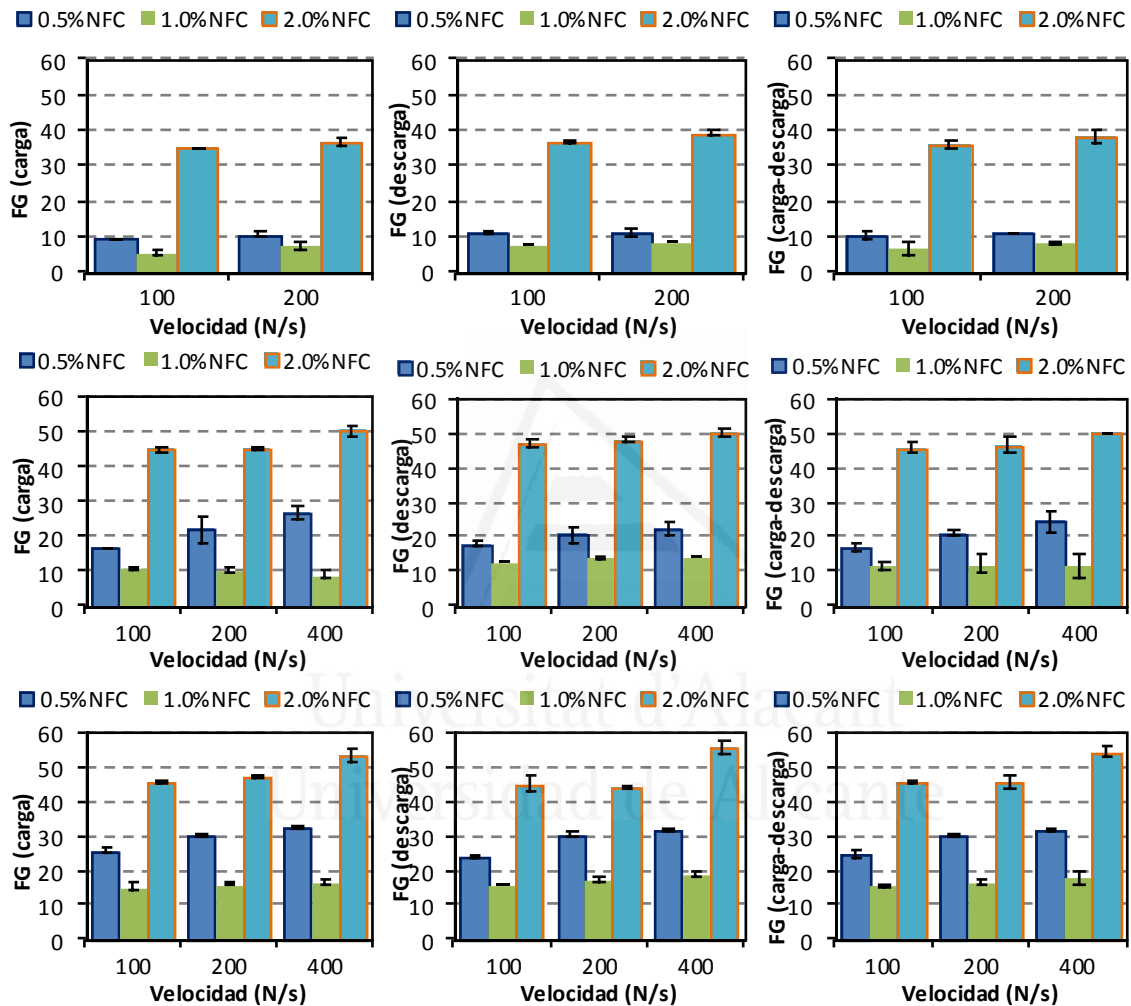


Figura 6-5. Promedio del FG frente a la velocidad de aplicación de la carga en N/s, de las pastas con 0.5, 1 y 2% de NFC, correspondientes a una carga máxima de 3 kN (fila superior), 6 kN (fila central) y 9 kN (fila inferior), para los ciclos de carga (columna izquierda), de descarga (columna central) y promedio de ciclos completos (columna derecha). Se indica la desviación estándar mediante barras de error.

Se observa que, en general, las variaciones son relativamente pequeñas, con ligeros aumentos con el incremento de la carga máxima aplicada, pero pudiéndose concluir que la velocidad de aplicación de la carga no afecta sensiblemente a la percepción de la deformación. Por otro lado se comprueba que se obtienen

resultados muy similares para semiciclos de carga y de descarga, por lo que se entenderá como representativo el estudio de ciclos completos.

INFLUENCIA DE LA CARGA APLICADA

En primer lugar se comprobó que las cargas aplicadas implicaban en todos los casos una permanencia dentro del régimen elástico de las pastas estudiadas.

Así, la Figura 6-6 muestra los diagramas tensión-deformación, a partir del ensayo de percepción a 28 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0.5% (arriba), 1% (centro) y 2% (abajo) de adición de NFC, aplicando una carga máxima de 6 kN a 200 N/s (columna izquierda) y de 9 kN a 200 N/s (columna derecha), es decir 3.8 MPa a 0.125 MPa/s y 5.6 MPa a 0.125 MPa/s, respectivamente.

En todos los casos la intensidad de corriente se fijó en 10 mA. Se incluye el análisis lineal por regresión, así como las fórmulas obtenidas y los valores de R^2 . Con ellos se obtuvo una aproximación a los valores del módulo de elasticidad, representados por la pendiente de estas líneas, es decir, por el factor multiplicador indicado en las fórmulas.

Se comprueba la correlación entre tensión y deformación, con valores de R^2 superiores a 0.994, lo que confirma la hipótesis de partida (permanencia en el régimen elástico) en todos los ensayos.

En la Figura 6-7 se representa la media de los valores obtenidos del módulo de elasticidad (E) para cada porcentaje de adición de NFC en todos los ensayos realizados, así como la desviación estándar. Se han incluido los datos de las probetas patrón (0% NFC) para compararlos con los de las probetas con adición de NFC.

Se observa que los valores de E son similares para el patrón y para las pastas con adiciones del 1 y 2% de NFC. Sin embargo, el mayor valor corresponde a las pastas con 0.5% de adición de NFC.

Este mayor valor de E implica, como se puede apreciar en la Figura 6-6, una menor deformación para iguales cargas aplicadas (como se comprobará más adelante).

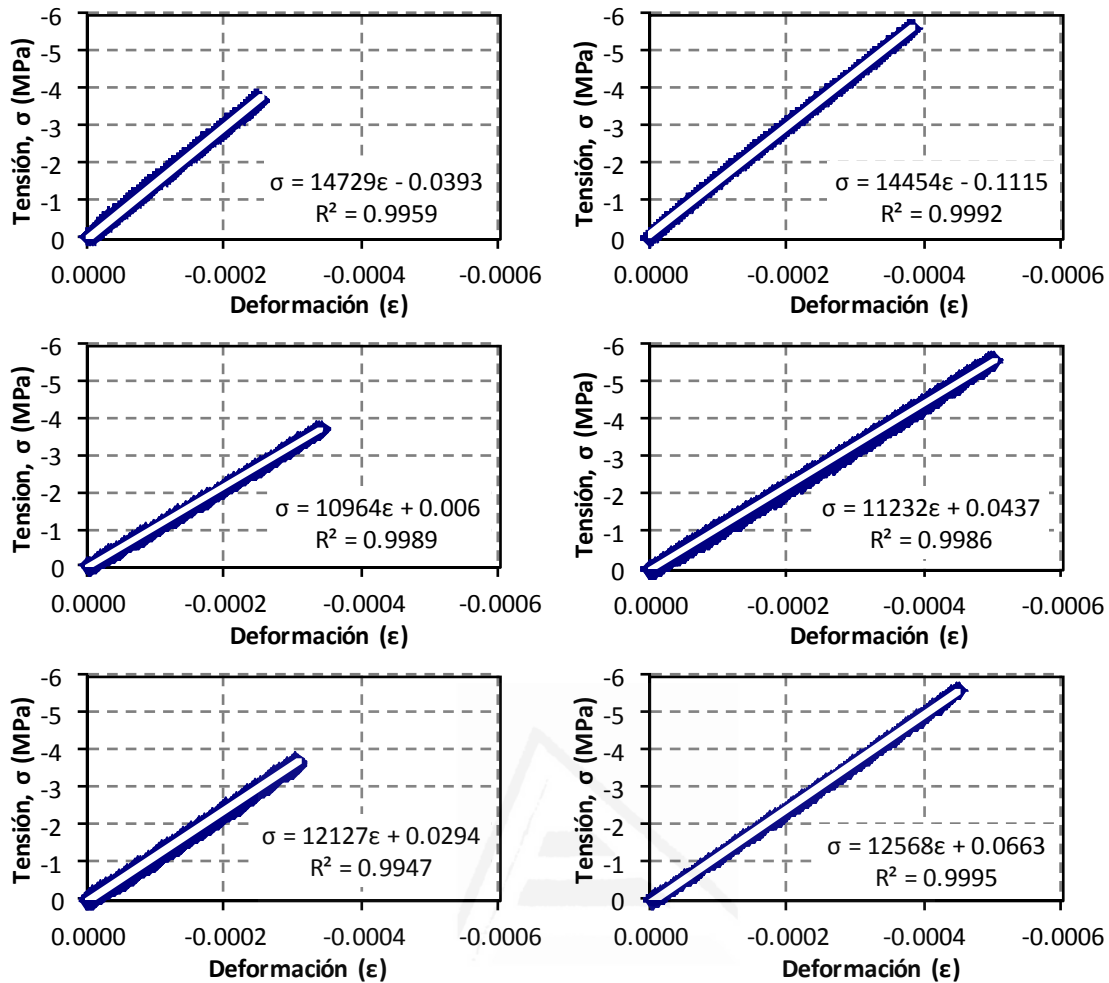


Figura 6-6. Diagramas tensión-deformación, a partir del ensayo de percepción a 28 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0.5% (arriba), 1% (centro) y 2% (abajo) de adición de NFC, aplicando una carga máxima de 6 kN a 200 N/s (columna izquierda) y 9 kN a 200 N/s (columna derecha).

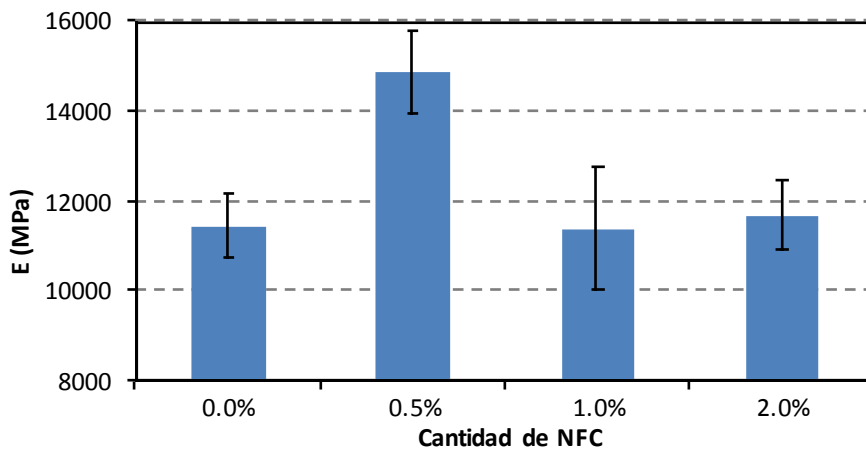


Figura 6-7. Módulos de elasticidad medios, E, en MPa, de las pastas estudiadas, indicando la desviación estándar.

La Figura 6-8 muestra, para los ensayos de percepción a 28 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0.5, 1 y 2% NFC, la variación unitaria de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) y la deformación unitaria (ϵ) en microdeformaciones ($\epsilon = 10^6 \cdot \epsilon$), frente al tiempo en segundos, aplicando una carga máxima de 3 kN a una velocidad de 100 N/s (1.9 MPa a 0.063 MPa/s). Igualmente la Figura 6-9 compara idénticos parámetros pero para cargas de 6 y 9 kN a 200 N/s (3.8 y 5.6 MPa a 0.125 MPa/s, respectivamente). En todos los casos la intensidad eléctrica aplicada inicialmente fue de 10 mA. Ambas figuras son una muestra representativa de los diversos resultados obtenidos.

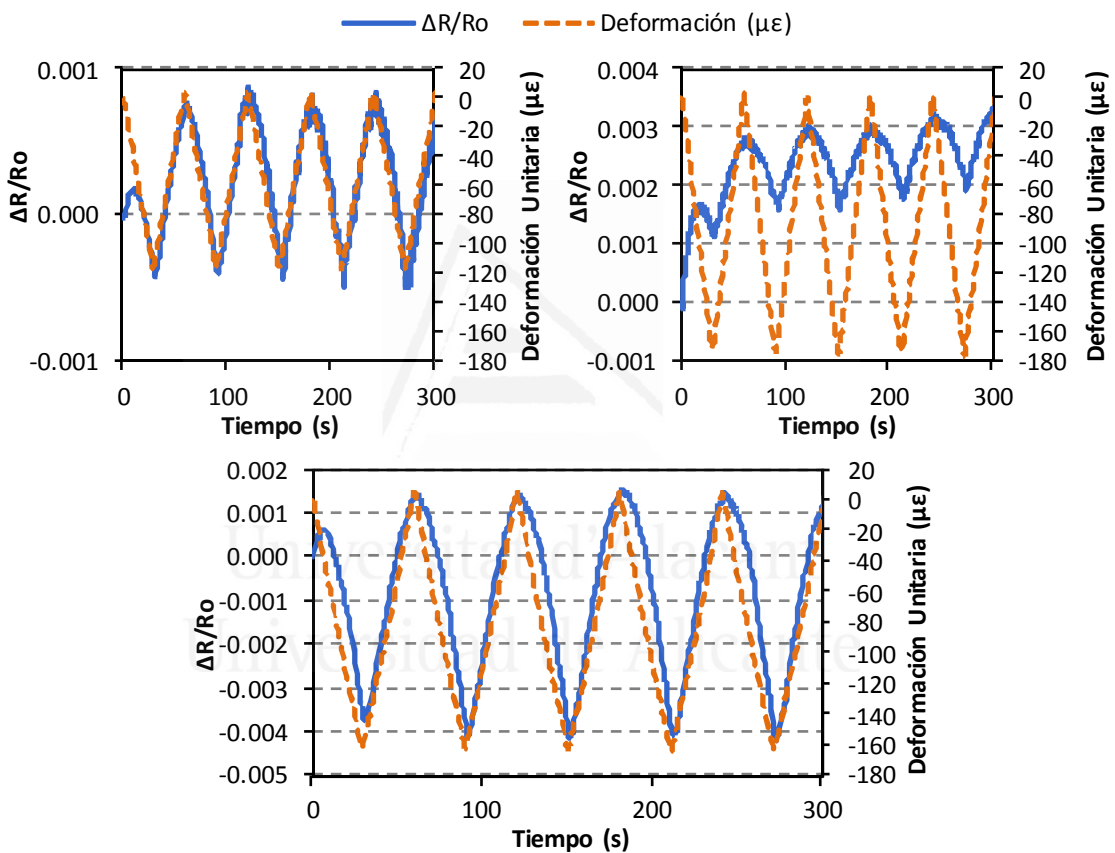


Figura 6-8. Ensayos de percepción a 28 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0.5% (arriba izquierda), 1% (arriba derecha) y 2% (abajo) de adición de NFC, en las que se compara la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$) y la deformación unitaria en microdeformaciones ($\mu\epsilon$), frente al tiempo, aplicando una carga máxima de 3 kN a 100 N/s.

Se puede apreciar de forma general la correspondencia entre $\Delta R/R_0$ y deformación unitaria. No obstante, se indican a continuación varias situaciones anómalas que en ocasiones se produjeron en estos ensayos.

- i. En primer lugar destacar que el primer ciclo proporciona en ocasiones una deficiente percepción de la deformación que se

corrige inmediatamente en el segundo ciclo obteniendo a partir de este momento valores estables. Este hecho es más acusado al aplicar cargas bajas. A efectos de cálculo de factores de galga este primer ciclo no ha sido tenido en cuenta en dichos casos.

- ii. La respuesta eléctrica es en ocasiones deficiente entre el final e inicio de cada ciclo, es decir al finalizar la descarga e iniciar una nueva carga. Esto parece indicar la necesidad de una carga mínima, muy baja en cualquier caso, para permitir la percepción de la deformación. Quizás la precarga aplicada antes de cada ensayo, 500 N (0.313 MPa), es insuficiente.
- iii. Para las mayores cargas aplicadas, 9 kN (5.6 MPa), en el tramo cercano a dicha carga máxima, la resistencia eléctrica (y obviamente $\Delta R/R_0$) tiende en ocasiones a curvarse ligeramente. Esta curvatura se va haciendo más acusada conforme se aumenta la carga, como se verá posteriormente para valores de carga superiores.

En cada ensayo se ha calculado el FG correspondiente a cada tramo de carga y descarga de cada ciclo. A modo de ejemplo se muestra en la Tabla 6-2 para cada ciclo, los valores de FG y R^2 de un ensayo de percepción en una probeta de pasta con adición de un 2% de NFC, aplicando 10 mA de corriente y una carga máxima de 9 kN a 200 N/s (5.6 MPa a 0.125 MPa/s), así como varios valores estadísticos, donde:

FG: factor de galga.

R^2 : cuadrado del coeficiente del momento de correlación del producto Pearson.

DE: desviación estándar.

DER: desviación estándar relativa, en tanto por ciento.

A partir del estudio de estas tablas se ha elaborado un resumen de los datos obtenidos en los diversos ensayos. El comportamiento del FG ciclo a ciclo es, en general, similar al que se puede apreciar en la tabla indicada, con variaciones relativamente pequeñas, salvo, como se ha comentado, en aquellas ocasiones en las que el primer ciclo presenta una respuesta inadecuada (descartando su valor). Se obviará mostrar un análisis más pormenorizado del FG ciclo a ciclo, pero se comprueba la estabilidad de las medidas comparando cada proceso de carga y de descarga entre ciclos, así como comparando ciclos completos. Tanto repetibilidad, mediante la realización de ensayos con un gran número de ciclos (20 al menos) con cada probeta, como reproducibilidad, mediante la repetición de ensayos con probetas con idéntica dosificación pero de amasadas distintas, fueron

comprobadas, obteniéndose en ambos casos valores muy similares de factor de galga.

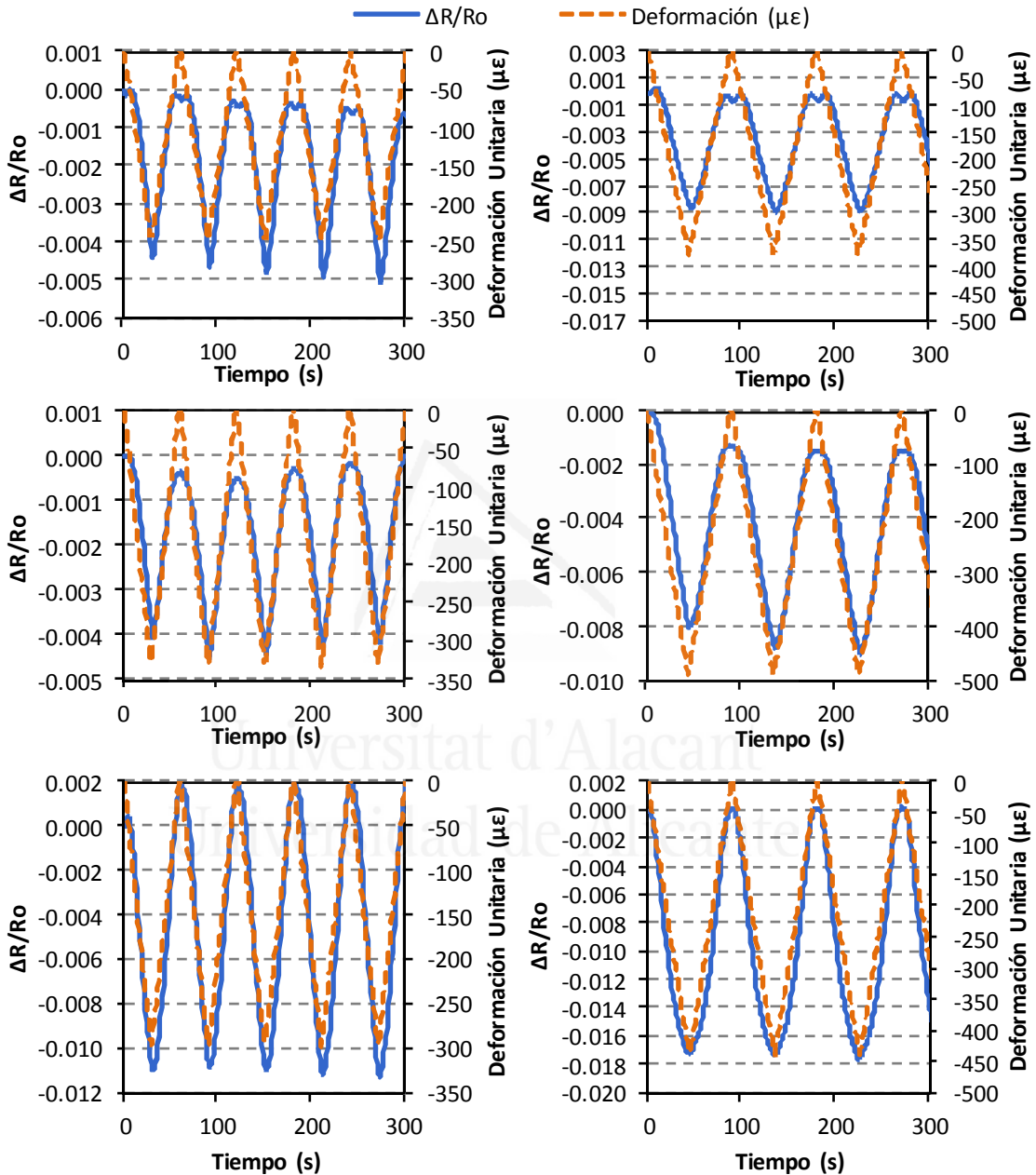


Figura 6-9. Ensayos de percepción a 28 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0.5% (arriba), 1% (centro) y 2% (abajo) de adición de NFC, en las que se compara la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_o$) y la deformación unitaria en microdeformaciones ($\mu\epsilon$) frente al tiempo, aplicando una carga máxima de 6 kN a 200 N/s (columna izquierda) y de 9 kN a 200 N/s (columna derecha).

Tabla 6-2. Tabla de valores de FG y R^2 de un ensayo de percepción de probeta de pasta con adición de un 2% de NFC, aplicando 10 mA de corriente y una carga máxima de 9 kN a 200 N/s, y valores estadísticos.

	Resumen Factor de Galga			
	Carga		Descarga	
	FG	R^2	FG	R^2
Ciclo 1	45.96	0.980	47.06	0.970
Ciclo 2	46.24	0.978	47.32	0.970
Ciclo 3	47.08	0.982	47.77	0.971
Ciclo 4	47.89	0.983	47.90	0.970
Ciclo 5	48.86	0.984	48.26	0.969
Media	47.21	0.981	47.66	0.970
DE	1.19		0.48	
DER (%)	2.53		1.00	

La Figura 6-10 muestra los valores promedio del FG calculado teniendo en cuenta todos los ensayos realizados para cada dosificación con adición de NFC (0.5, 1 y 2%) en función de la carga máxima aplicada (3, 6 y 9 kN; es decir 1.9, 3.8 y 5.6 MPa, respectivamente), además de la desviación estándar de la medida. Se distingue entre semiciclos de carga, semiciclos de descarga y ciclos completos (carga-descarga).

Se observa en primer lugar que las diferencias entre tramos de carga y de descarga son pequeñas, sin tendencias claramente definidas. Por otro lado se observa que el FG aumenta con la carga máxima aplicada, excepto para el caso del 2% de adición de NFC en el que los valores son similares para 6 y 9 kN. Los mayores FG se obtienen para el caso de pastas con un 2% de NFC. Sin embargo, los valores de FG de pastas con un 1% de NFC son los menores, inferiores por tanto a las pastas con un 0.5% de NFC. Obviamente, de acuerdo con la Ecuación 20, para variaciones del valor de $\Delta R/R_0$ similares, una menor deformación unitaria implica valores de FG mayores, cosa que podría explicar este comportamiento; ya se comprobó que las pastas con 0.5% de NFC tenían un mayor módulo elástico muy superior al resto de pastas (a su vez similares entre sí), lo que implica menores deformaciones unitarias para igual carga. Por otro lado, volviendo a la Figura 6-9, se observa que la diferencia en los valores de $\Delta R/R_0$ máximos y mínimos de cada semiciclo es similar para el caso de pastas con adición de 0.5 y 1% de NFC, tanto a 6 como a 9 kN de carga máxima aplicada, y no así para el caso de 2% de NFC con valores unas 3 veces superiores para el caso de 6 kN y 2 veces superiores para 9 kN, respecto a las pastas anteriores.

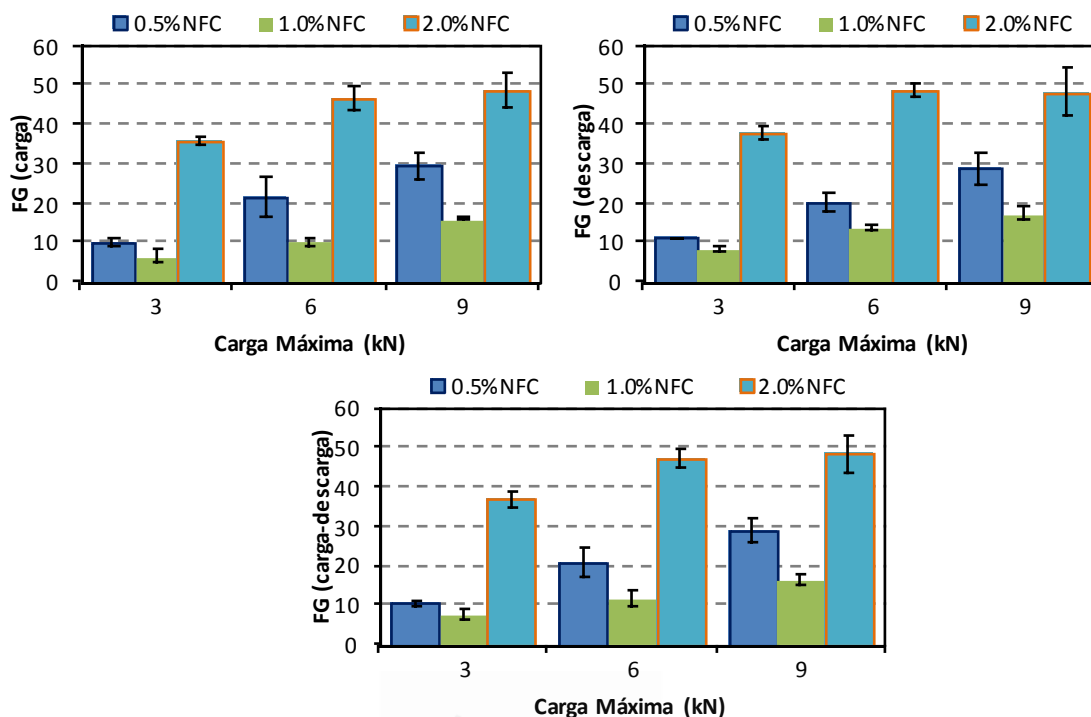


Figura 6-10. Promedio del FG para tramos de carga (arriba izquierda), descarga (arriba derecha) y ciclos completos (abajo), de las dosificaciones estudiadas en función de la carga máxima aplicada en kN, indicando las desviaciones estándar en cada caso.

Pero para que la discusión anterior tenga sentido, las resistividades eléctricas volumétricas de las pastas con 0.5 y 1% de NFC deberían ser similares.

La Figura 6-11 muestra el promedio de la resistividad eléctrica (con las probetas en condiciones de HR del 100%) obtenida en los ensayos de percepción, por el método de cuatro puntas, de las pastas con 0.5, 1 y 2% de NFC estudiadas, en función de las cargas máximas aplicada (3, 6 y 9 kN; es decir 1.9, 3.8 y 5.6 MPa, respectivamente), mostrándose además las desviaciones estándar en cada caso. Se confirma que la resistividad eléctrica en volumen es muy similar para el caso de pastas con 0.5 y 1% de NFC, por lo que se puede afirmar que la aseveración anterior es válida. Por otro lado se aprecia una disminución importante de la resistividad eléctrica para el caso de pastas con 2% de NFC.

Como se ha comprobado hasta ahora, aunque la resistividad eléctrica intrínseca de cada material y las variaciones unitarias de resistencia eléctrica son similares para pastas con 0.5 y 1% de NFC, sus módulos de elasticidad (E) son distintos, lo que implica deformaciones inferiores de las pastas con un 0.5% de NFC. No se ha encontrado evidencias claras que justifiquen este mayor valor de E , de las probetas con un 0.5% de NFC. Por otro lado, para este porcentaje de adición de NFC, tanto la resistividad eléctrica (mayor que el resto de pastas con NFC) como la percepción de la deformación (peor que el resto de pastas con NFC) mostradas,

parecen confirmar la ausencia de errores en la fabricación de estas amasadas. Otra posible justificación podría haber sido el atribuir las menores deformaciones a una deficiente colocación de las galgas extensométricas, bien por mala adherencia o bien por haberlas situado (una por probeta) en la cara de menor deformación en el caso de errores de perpendicularidad entre las bases y las caras laterales. Esta posibilidad queda también descartada por haber comprobado idéntica tendencia en diversas amasadas y diversas probetas con distintas galgas. Además se repitieron ensayos introduciendo bandas de neopreno entre las bases, con el objetivo de centrar la carga en el caso de distorsiones en la perpendicularidad comentada, obteniendo resultados equivalentes.

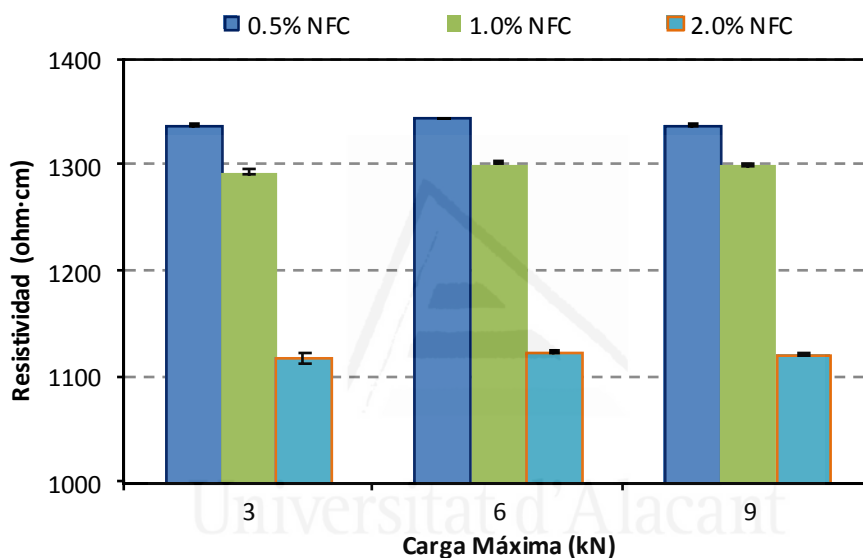


Figura 6-11. Promedio de la resistividad eléctrica obtenida en los ensayos de percepción de la deformación de las pastas con 0.5, 1 y 2% de NFC, en función de la carga máxima aplicada, en kN, indicando las desviaciones estándar en cada caso.

Una última alternativa a contemplar en la búsqueda de explicación de este fenómeno radica en una posible variación en la calidad de las dispersiones realizadas. Si bien es cierto que el método descrito implica dispersiones más densas conforme aumenta el porcentaje de NFC a emplear (posteriormente compensado durante el amasado gracias al uso de plastificante o de relaciones a/c mayores), la trabajabilidad de las pastas ha sido muy similar. La resistividad eléctrica volumétrica exhibida por las pastas estudiadas con NFC es similar para el caso de un 0.5 y un 1% de NFC, y aproximadamente un 15% inferior respecto a éstas, para el caso del 2%. Posiblemente la menor dosificación de NFC produce un efecto filler en las pastas capaz de producir este efecto. Todas las pastas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), pero no se consiguió identificar con total certeza las NFC, no pudiendo concluir efectos

positivos o negativos de las dispersiones. Por último cabe comentar que Tyson et al. [59] reportan igualmente diferencias importantes, de alrededor del 60%, en los valores del módulo de elasticidad de pastas cementicias con diferentes dosificaciones de NFC.

Se continuará con la argumentación asumiendo este hecho como cierto, es decir, que el módulo de elasticidad de las pastas cementicias con un 0.5% de NFC es mayor que el del resto de dosificaciones estudiadas.

ANÁLISIS DEL FACTOR DE GALGA COMO PARÁMETRO REPRESENTATIVO DE LA PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN

En la Figura 6-12 se agrupan diversos resultados de una serie de ensayos de percepción de la deformación, con diferentes cargas máximas aplicadas (3, 6 y 9 kN; es decir 1.9, 3.8 y 5.6 MPa, respectivamente) y a distintas velocidades de ensayo (100 y 200 N/s; es decir 0.063 y 0.125 MPa/s, respectivamente), para probetas de pasta de cemento con 2% de NFC, mostrando la variación unitaria de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) frente a la deformación unitaria (ϵ). Ambos parámetros han sido llevados a cero en el origen, para facilitar la comparación de resultados. Cada serie representa la totalidad de ciclos de carga y descarga. Se han representado además líneas de tendencia ajustadas a polinomios de grado 1 y de grado 3, e incluido sus fórmulas y valores de R^2 , para el caso de 9 kN a 200 N/s. En la ecuación mostrada para el ajuste lineal, “r” representa $\Delta R/R_0$ y “ ϵ ” representa la deformación unitaria, por lo que el factor multiplicador de “ ϵ ” en el ajuste lineal corresponde con la pendiente de dicha recta, es decir, el FG.

Se comprueba, de nuevo, que la velocidad de aplicación de la carga no produce variaciones significativas en la respuesta frente a la percepción de la deformación, y que la deformación unitaria es proporcional a la carga máxima aplicada, confirmando el régimen elástico de tensiones-deformaciones en todos los ensayos.

No obstante, se observan tres comportamientos claramente diferenciados:

- a. Desde cero hasta aproximadamente unas 100 microdeformaciones (correspondiente a unos 1.7 kN o 1.06 MPa) se obtienen tramos muy horizontales, correspondientes a valores de FG pequeños, es decir, a una baja percepción de la deformación.
- b. A partir de dicha deformación unitaria hasta aproximadamente unas 300 microdeformaciones (unos 6 kN o 3.8 MPa), se obtienen tramos

casi rectos con pendientes más acusadas, es decir, una buena percepción de la deformación.

- c. Desde este punto hasta las aproximadamente 450 microdeformaciones correspondientes a la carga máxima aplicada de 9 kN (5.6 MPa), la respuesta parece nuevamente curvarse en este caso hacia valores algo menos negativos de $\Delta R/R_0$.

Lo anterior parece indicar que la percepción de la deformación no es adecuada para valores de cargas aplicadas muy bajas; recordar aquí que 3 kN equivale aproximadamente a sólo un 5% de la carga de rotura a 28 días.

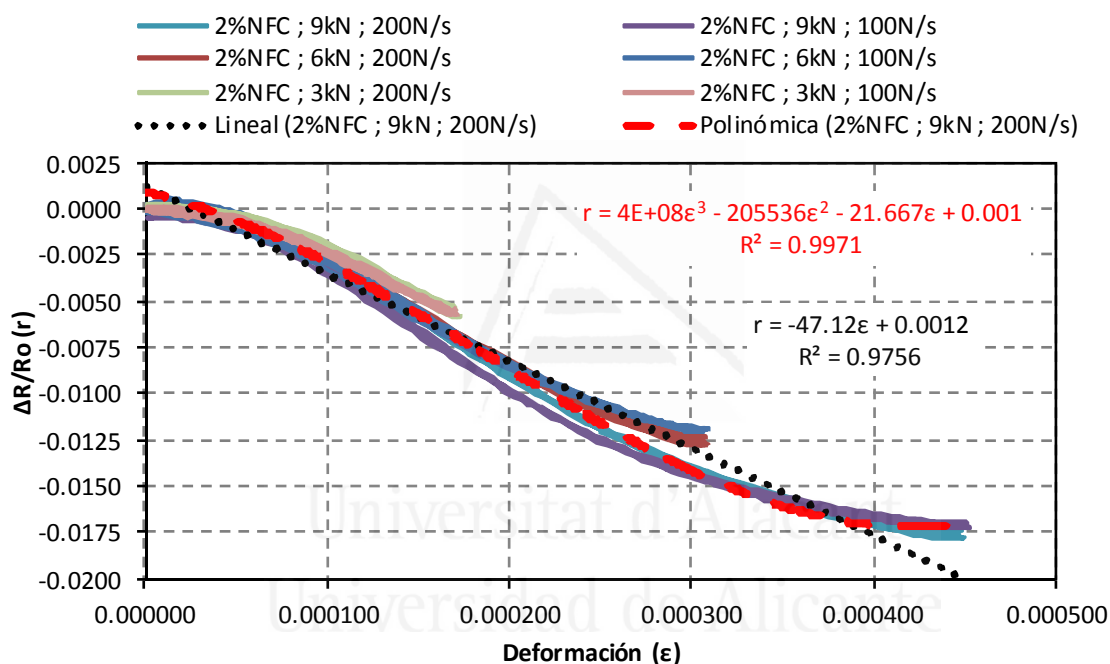


Figura 6-12. Ensayos de percepción para probetas de pasta de cemento con 2% NFC, mostrando la variación unitaria de la resistencia ($\Delta R/R_0$) frente a la deformación unitaria (ϵ), aplicando cargas máximas de 3, 6 y 9 kN, a distintas velocidades de carga, y ajuste lineal y polinomial para una serie.

Por otro lado se observa que al incrementar la carga máxima aplicada los valores de $\Delta R/R_0$ tienden hacia valores ligeramente más negativos para iguales deformaciones. Además, a 6 y 9 kN de carga máxima, en las proximidades de las máximas deformaciones, las curvas tienden a horizontalizarse. A pesar de ello la correspondencia entre resultados es aceptable. La percepción de la deformación no sigue una tendencia lineal, según se desprende de la definición del factor de galga (FG). Por tanto, parecería adecuado parametrizar la percepción de la deformación, para el caso de pastas con adición de NFC, más que mediante el FG, a una calibración inicial basado en ajustes más precisos que los que ofrece éste,

mediante polinomios de tercer grado o funciones sigmoideas, a pesar de la más compleja interpretación física del fenómeno. No obstante el ajuste lineal, correspondiente al FG, presenta una precisión aceptable para todo el rango estudiado, salvo en el tramo inicial (hasta unas 100 microdeformaciones) y en el tramo final (a partir de las 400 microdeformaciones), donde las curvas tienden a horizontalizarse.

6.1.3.2 *Percepción del daño estructural*

Con las probetas analizadas en el estudio de percepción de la deformación se llevó a cabo el estudio de percepción de daño, mediante ensayos de ciclos incrementales de carga a compresión uniaxial de acuerdo con la secuencia descrita en 6.1.2, hasta rotura de las mismas.

La Figura 6-13 muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) y de la deformación unitaria (ϵ), frente al tiempo, de probetas de pasta con 0.5, 1 y 2% de NFC. Las tensiones de rotura se alcanzaron a los 62.5 MPa para el caso de pastas de cemento con un 0.5% de NFC, a los 49.8 MPa para el caso de un 1% de NFC y a los 58.6 MPa para el caso de un 2% de NFC. Comparando estos resultados con los obtenidos en el apartado 6.1.3.1 en el que se estudió la resistencia mecánica a compresión simple según el eje longitudinal de las probetas a 28 días de edad de curado, se comprueba que todas ellas experimentaron, más de un año después, un sensible incremento de dicha resistencia; +25% para el 0.5% de NFC, +11% para el 1% de NFC y +33% para el caso del 2% de NFC. Cabe destacar que dichas probetas fueron sometidas a un elevado número de ensayos de percepción aplicando ciclos de carga-descarga dentro del régimen elástico, lo cual no mermó sus características resistentes.

La Figura 6-14 muestra el diagrama tensión-deformación de las pastas ensayadas, tomando los valores máximos de cada ciclo (se ha insertado un recuadro rojo indicando la zona de trabajo en el estudio de percepción de la deformación). Se puede comparar estos resultados con los representados en la Figura 6-15, correspondiente a los estudios de Martin, Darwin y Terry (1991) sobre fisuración; módulos de elasticidad de las pastas en el entorno de los 10 GPa y altas deformaciones de rotura cercanas a las 8000 microdeformaciones. Consistentemente con lo argumentado anteriormente, se observa cómo el módulo de elasticidad es superior en el caso de pastas con 0.5% de NFC frente a las de 1 y 2% de NFC (muy similares entre sí), lo que implica menores deformaciones para iguales cargas aplicadas. En el caso del 1% de NFC se comprobó un comportamiento algo más frágil (escalón de fluencia casi nulo) y la menor resistencia de rotura. Destaca la deformación de rotura de la pasta con un 2% de

NFC, cercana a las 8000 microdeformaciones unitarias, frente a la correspondientes de 0.5 y 1% de NFC, en el entorno de las 6000 microdeformaciones unitarias.

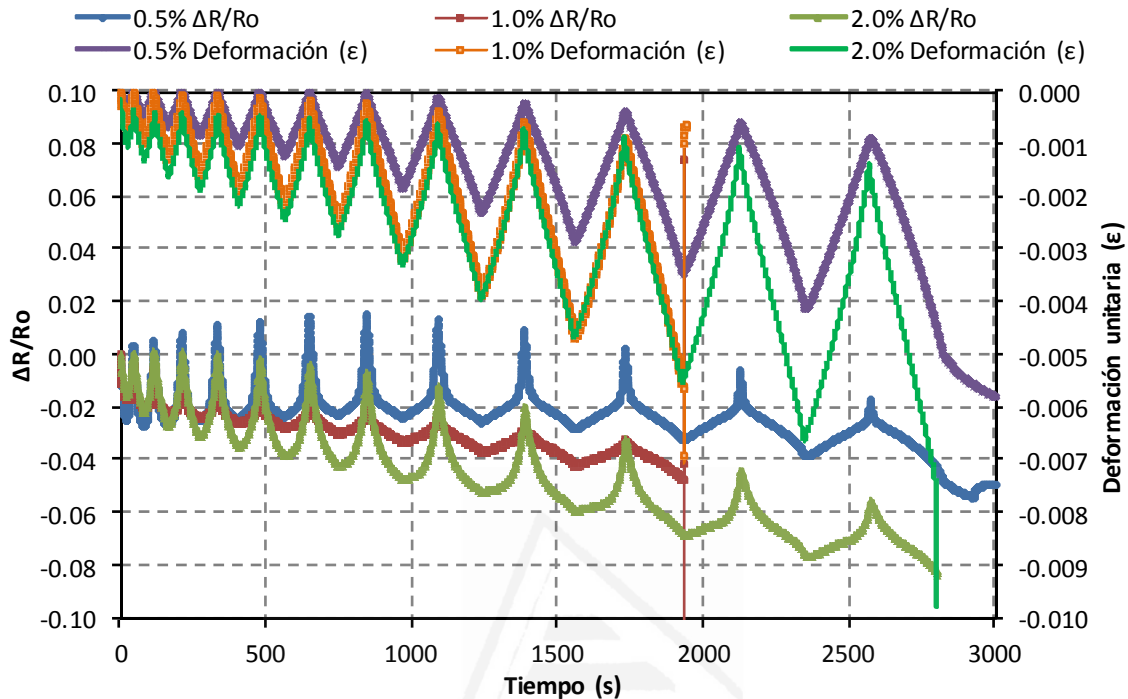


Figura 6-13. Variación unitaria de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_o$) y de la deformación unitaria (ϵ), frente al tiempo en segundos, correspondiente a ensayos de ciclos incrementales de carga hasta rotura, de probetas $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ de pasta de cemento con adición de 0.5, 1 y 2% de NFC.

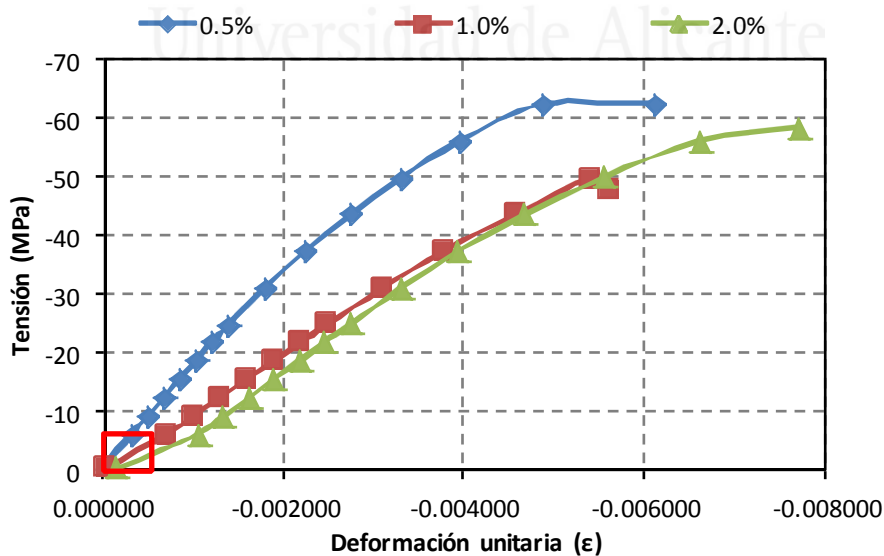


Figura 6-14. Diagrama tensión-deformación resultante del ensayo de percepción de rotura para pastas de cemento con 0.5, 1 y 2% de NFC, a partir de los valores máximos de cada ciclo. El recuadro rojo indica la zona de trabajo en el estudio de percepción de la deformación.

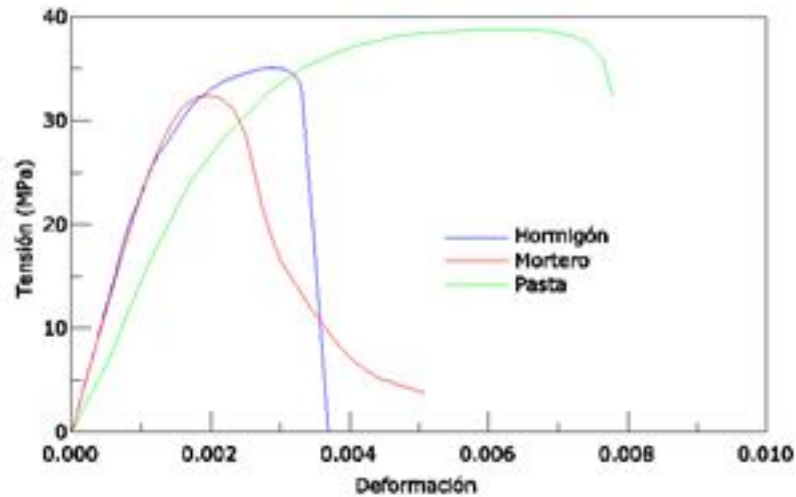


Figura 6-15. Curvas tensión-deformación para pasta cementicia, mortero y hormigón; $a/c=0.5$ (Martín, Darwin y Terry, 1991), adaptado [155].

La argumentación que sigue respecto a la percepción del daño se centra en las pastas con un 2% de NFC, por haber mostrado los mejores resultados.

La Figura 6-16 muestra el diagrama tensión-deformación de la pasta con un 2% de NFC, del ensayo completo. Se observa claramente como los ciclos de carga-descarga incrementales producen un efecto pronunciado de histéresis, propio de los materiales cementicios, aspecto ampliamente estudiado en la literatura científica [156].

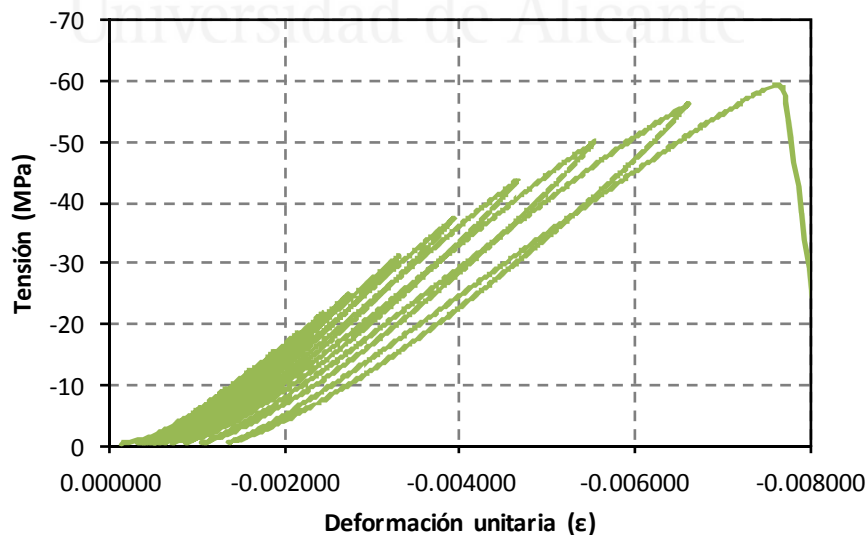


Figura 6-16. Diagrama tensión-deformación del ensayo completo de percepción de daño, para pasta con un 2% de NFC.

Este comportamiento se puede apreciar en la Figura 6-13 observando que la deformación unitaria no recupera completamente los valores iniciales al finalizar cada ciclo (descarga completa), siendo además este efecto cada vez más acusado conforme aumenta la carga máxima aplicada. El comportamiento del resto de dosificaciones estudiadas fue similar, con las diferencias propias en función del distinto módulo de elasticidad y de las características mecánicas, ya analizadas.

Analizado el comportamiento mecánico de las pastas la discusión se centrará en los aspectos relativos a la percepción del daño, por lo que de nuevo volviendo a la Figura 6-13 se puede comprobar que se produce una variación en el comportamiento de $\Delta R/R_0$ con el tiempo. En los ciclos iniciales este parámetro se corresponde linealmente con la deformación unitaria. Para cargas en el entorno del 25% de la carga de rotura se pasa de un comportamiento lineal a uno parabólico en cada semiciclo. Alcanzado el 50% de la carga de rotura dichas curvas pasan a tener un punto de inflexión describiendo curvas de forma sigmoidea, con los máximos y mínimos coincidentes con los máximos y mínimos de deformación unitaria, así como un acortamiento de los valores máximos de $\Delta R/R_0$ (momento en que la carga máxima es aplicada) con cada ciclo, comportamiento que se mantiene hasta la rotura. Se puede por tanto analizar la variación de comportamiento de $\Delta R/R_0$ y de la deformación unitaria (ϵ), en valores absolutos, en función de los valores máximos y mínimos obtenidos en cada ciclo.

La Tabla 6-3 muestra, para cada ciclo del ensayo de percepción del daño, los valores máximos y mínimos obtenidos de tensión (Q , en MPa), tiempo (t , en segundos), deformación unitaria (ϵ) y variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$), lo que permitirá avanzar en el análisis a continuación expuesto.

La Figura 6-17 muestra un esquema de los parámetros analizados, cuyo cálculo se muestra en la Tabla 6-4. Así, el sufijo i representa el i -ésimo ciclo completo, L representa el tiempo transcurrido en cada ciclo completo, B representa la variación de la deformación unitaria (ϵ) media entre los dos valores mínimos y el máximo de cada ciclo completo y H representa la variación de $\Delta R/R_0$ media entre los dos valores mínimos y el valor máximo de cada ciclo. Los parámetros así propuestos para el análisis de la percepción del daño son L_i/B_i y L_i/H_i .

Tabla 6-3. Valores máximos y mínimos obtenidos en el ensayo de percepción del daño, para pastas con un 2% de NFC, por ciclos de carga-descarga, mostrando la tensión aplicada (Q) en MPa, el tiempo (t) en segundos, la deformación unitaria (ϵ) y la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$).

Valores máximos					Valores mínimos				
CICLO	Q (MPa)	t (s)	ϵ	$\Delta R/R_0$	CICLO	Q (MPa)	t (s)	ϵ	$\Delta R/R_0$
1	-6.27	23	-0.001034	-0.016	0-1	-0.44	0	-0.000145	0.000
2	-9.35	81	-0.001326	-0.022	1-2	-0.59	46	-0.000324	0.001
3	-12.47	164	-0.001608	-0.027	2-3	-0.61	117	-0.000373	0.001
4	-15.58	272	-0.001885	-0.031	3-4	-0.60	212	-0.000401	0.001
5	-18.71	405	-0.002158	-0.035	4-5	-0.60	333	-0.000441	0.000
6	-21.88	563	-0.002442	-0.038	5-6	-0.59	478	-0.000462	-0.002
7	-24.99	746	-0.002729	-0.042	6-7	-0.64	648	-0.000505	-0.005
8	-31.27	966	-0.003302	-0.047	7-8	-0.65	844	-0.000559	-0.008
9	-37.44	1236	-0.003930	-0.052	8-9	-0.64	1088	-0.000616	-0.016
10	-43.68	1555	-0.004664	-0.059	9-10	-0.61	1383	-0.000703	-0.024
11	-50.01	1925	-0.005533	-0.067	10-11	-0.60	1728	-0.000859	-0.036
12	-56.24	2344	-0.006610	-0.075	11-12	-0.60	2122	-0.001055	-0.048
13	-58.57	2797	-0.007701	-0.082	13-rotura	-0.61	2566	-0.001362	-0.059

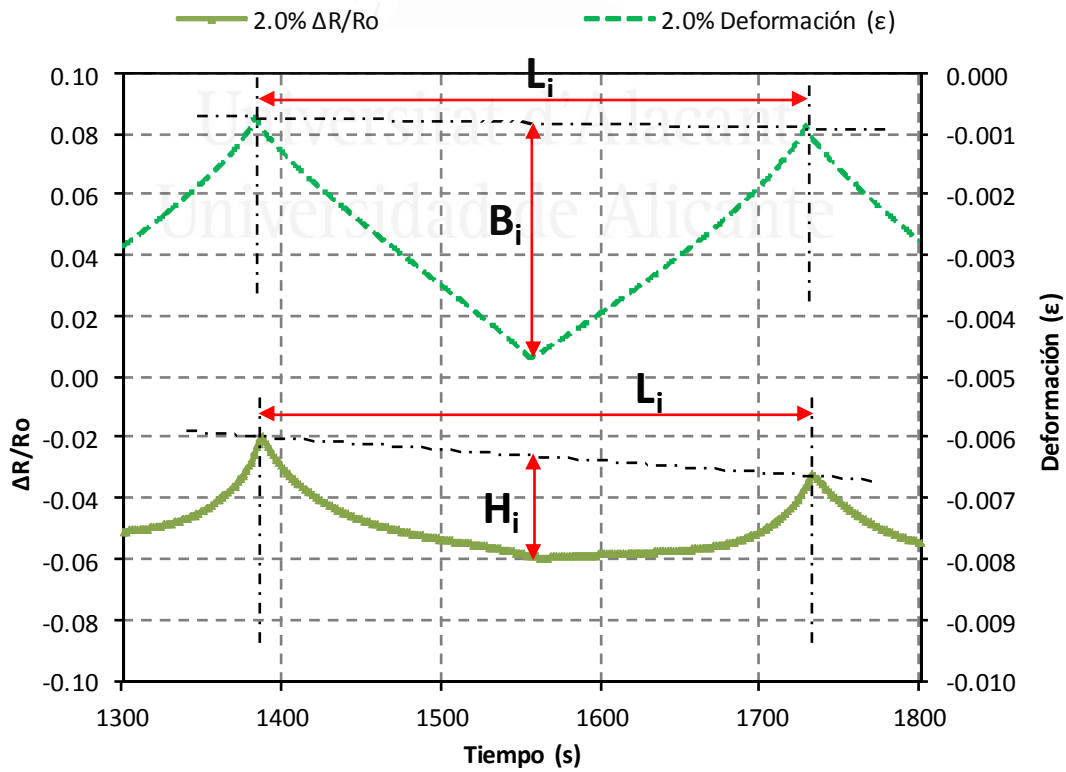


Figura 6-17. Esquema de los parámetros analizados para el estudio de percepción del daño.

Tabla 6-4. Cálculo de los parámetros establecidos (Li/Bi y Li/Hi) para el análisis de la percepción del daño, para pastas con un 2% de NFC.

CICLO	Q (MPa)	Li/Bi	Li/Hi
1	-6.27	57550	2796
2	-9.35	72624	3070
3	-12.47	77779	3379
4	-15.58	82662	3835
5	-18.71	84945	4327
6	-21.88	86805	4921
7	-24.99	89192	5547
8	-31.27	89881	6975
9	-37.44	90204	9278
10	-43.68	88845	12167
11	-50.01	86103	15597
12	-56.24	82199	20794
rotura	-	-	-

La Figura 6-18 muestra los parámetros Li/Bi y Li/Hi en función de la tensión máxima de cada ciclo, para la dosificación del 2% de NFC estudiada. Se observa que hasta el séptimo ciclo, correspondiente a una carga máxima de 24.99 MPa, el comportamiento de Li/Hi es lineal, momento en el que Li/Bi alcanza su valor máximo. A partir de este momento Li/Hi se curva incrementado continuamente su valor hasta la rotura. Por otro lado, a partir de dicho momento, Li/Bi permanece prácticamente constante hasta el décimo ciclo (43.68 MPa), y a partir de éste desciende, disminuyendo su valor hasta rotura. El análisis de la diferencia de los valores obtenidos de un ciclo con el ciclo anterior permite observar este comportamiento con mayor claridad, como se muestra en la Figura 6-19.

Por todo ello se plantea la hipótesis de que la pérdida de linealidad en los valores de $\Delta R/R_0$ mostrados en la Figura 6-13, controlados a partir de los parámetros descritos anteriormente, podría interpretarse como el comienzo de daño irreversible.

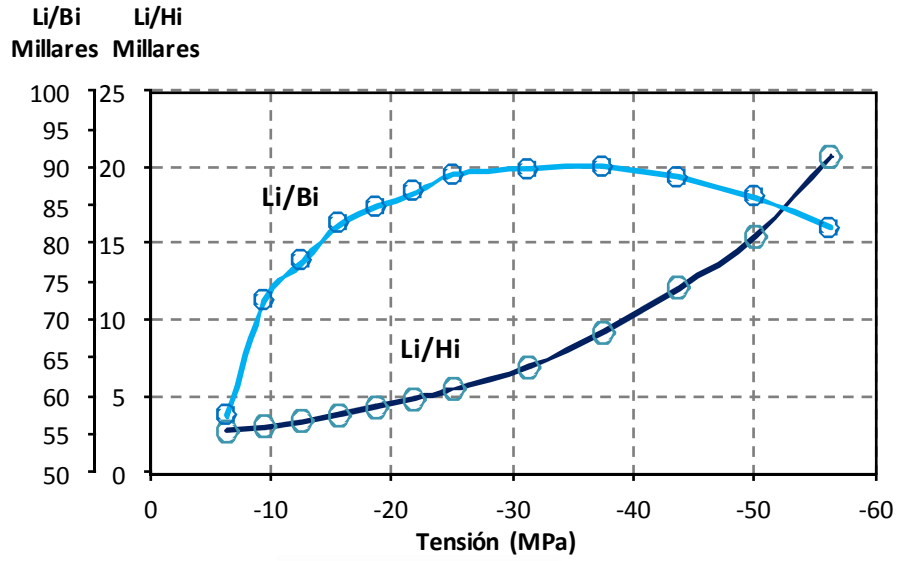


Figura 6-18. Parámetros Li/Bi y Li/Hi en función de la tensión máxima de cada ciclo, para la dosificación del 2% de NFC.

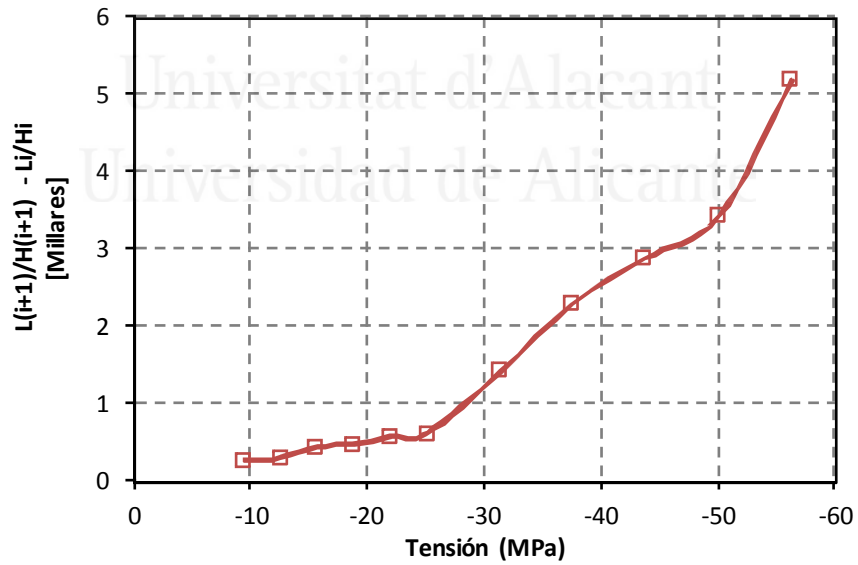


Figura 6-19. Variación de Li/Hi entre ciclos consecutivos, frente a la tensión máxima, para la dosificación del 2% de NFC.

6.1.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente estudio son:

1. No es posible la percepción de la deformación de las pastas estudiadas a los 7 y 14 días de curado.
2. La corriente aplicada en los ensayos requiere de un mínimo para poder ser efectiva la percepción de la deformación.
3. La velocidad de aplicación de carga no afecta significativamente a la percepción de la deformación.
4. El factor de galga (FG) se incrementa con la carga máxima aplicada.
5. Las pastas cementicias con adición de NFC estudiadas, sometidas a esfuerzos de compresión uniaxial, son válidas como materiales capaces de percibir su propia deformación.
6. El análisis de regresión mediante polinomios de tercer grado o funciones sigmoideas, a pesar de la más compleja interpretación física, permite aproximarse al fenómeno de la percepción de la deformación con mayor precisión que el factor de galga.
7. Las pastas cementicias con adición de un 2% de NFC, sometidas a esfuerzos de compresión uniaxial, son válidas como materiales capaces de percibir su propio daño estructural. Se proponen los parámetros Li/Bi y Li/Hi , como posible método para percibir el comienzo del daño irreversible.

6.2 ESTUDIO 2: SENSORES ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS DE HORMIGÓN EN MASA (\varnothing 15x30)

6.2.1 INTRODUCCIÓN

Justificada la viabilidad de pastas cementicias con adición de nanofibras de carbono (NFC) como sistemas capaces de percibir su propia deformación, se plantea en este apartado su viabilidad como sensores adheridos a otros elementos estructurales, con igual comportamiento.

Se fabricaron probetas (que en este apartado se denominan sensores, para distinguirlos de las probetas cilíndricas a las que se adhirieron) de pequeñas dimensiones mediante la técnica de proyección ya empleada en el apartado de función de calefacción. Este reducido volumen permitió emplear un elevado porcentaje de NFC (5%).

Se llevaron a cabo ensayos de percepción de la deformación con los sensores adheridos a probetas cilíndricas normalizadas (15 cm de diámetro por 30 cm de altura). En primer lugar se registraron las variaciones unitarias de resistencia eléctrica de los sensores por el método de cuatro puntas en los cables y las deformaciones unitarias de las probetas mediante galgas extensométricas. En segundo lugar se adhirió una minigalga extensométrica al sensor, lo que permitió analizar la deformación unitaria de éste.

Sin embargo el estudio del factor de galga (FG) presenta dos problemas. Por un lado la tensión de las probetas cilíndricas al aplicar ciclos de carga-descarga se transmite a los sensores por esfuerzo rasante a partir de la deformación de aquellas. Pero dado que el módulo elástico de las probetas es distinto al de las pastas, las tensiones de ambas son distintas. Por otro lado, aunque el espesor del sensor es relativamente pequeño (1 cm), la deformación no se transmite por igual en la cara adherida a la probeta y en la cara opuesta. Ambos factores dificultan enormemente el cálculo del FG por la indeterminación de la deformación a considerar.

Por último se cargaron las probetas hasta rotura, con el fin de determinar la viabilidad del uso de estos sensores para percibir el daño estructural.

6.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PROBETAS CILÍNDRICAS EMPLEADAS

Previamente a la realización de este estudio, en el Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana de la Universidad de Alicante, se fabricaron diversas probetas cilíndricas (15 cm de diámetro y 30 cm de altura) de hormigón en masa, de dos tipos distintos, en las que se adhirieron los sensores. El TIPO 1 correspondía a un hormigón fabricado con sustitución de un 15% del cemento por humo de sílice no densificado, con resistencia a compresión simple a 28 días de curado superior a los 50 MPa y módulo de elasticidad longitudinal estático de 37 GPa. El TIPO 2 correspondía a un hormigón convencional, con resistencia a compresión simple a 28 días de curado de 44 MPa y módulo de elasticidad longitudinal estático de 43 GPa.

FABRICACIÓN DE LOS SENSORES

Se fabricaron sensores de dimensiones 2.5x10x1 cm³ a partir de moldes de dimensiones 40x10x1 cm³, de pasta de cemento Portland con adición un 5% de NFC, respecto a la masa de cemento.

Los componentes básicos utilizados fueron:

- Cemento tipo EN 197-1 CEM I 52.5 R.
- Agua destilada.
- Nanofibras de Carbono (NFC) facilitadas por la compañía Grupo Antolín-Irausa, S.A (Burgos, España), del tipo GANF4.
- Galgas extensométricas, suministradas por HBM, tipo 20/120LY41-3-1M, de 20 mm, adheridas a las probetas cilíndricas de hormigón en masa.
- Mini-galgas extensométricas, suministradas por HBM, tipo 6/120LY41-3-1M, de 6 mm, adheridas a los sensores de pasta cementicia con adición de NFC.

Las NFC se dispersaron previamente en el agua de amasado por el procedimiento descrito en 3.1.2.2. Las pastas fueron fabricadas, en condiciones de laboratorio, con relación agua/cemento (a/c) 1.0, y sin plastificante.

Las pastas fueron proyectadas en los moldes indicados, disponiendo por tanto de una cara lisa, la directamente en contacto con el molde, y otra cara muy rugosa.

A las 24 h, los sensores fueron desmoldados y curados en atmósfera controlada al 100% de humedad relativa y 20 °C de temperatura, y se mantuvieron así hasta la fecha de ensayo. Transcurridos 28 días de curado, los sensores se cortaron transversalmente, resultando piezas de 2.5x10x1 cm³. A modo de electrodos, en cada uno se pintaron cuatro bandas perimetrales de aproximadamente 1 mm de espesor con pintura de plata (Pelco Conductive Silver 187, suministrada por Ted Pella Inc., USA), sobre las que posteriormente se enrollaron cuatro cables de cobre y por último se repintó de nuevo con pintura de plata, según se muestra en la Figura 6-20. Esto permitió llevar a cabo ensayos de percepción de la deformación y del daño, introduciendo la corriente prefijada con la fuente por los cables extremos (separados 8 cm entre sí) y registrando la diferencia de potencial instantánea por los centrales (separados 5 cm entre sí).



Figura 6-20. Sensores con electrodos empleados en este estudio.

ANÁLISIS DE LA RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS SENSORES

Se monitorizó la resistividad eléctrica volumétrica de los sensores fabricados en distintas condiciones de conservación (fijadas al alcanzar los sensores pesada constante):

- Humedad relativa (HR) del 100%.

- Estufa a 50 °C.
- Condiciones de laboratorio (C.L.).

La resistencia eléctrica de cada probeta en cada condición se determinó por tres métodos distintos:

- MÉTODO 1: Medida con 4 puntas en los cables, sólo con multímetro. Se utilizó un multímetro digital Keithley 2002, de National Instruments, capaz de aplicar una intensidad de corriente fija por dos terminales (conectados a su vez con los electrodos externos de la probeta) y registrar la diferencia de potencial por otros dos (conectados a su vez con los electrodos internos de la probeta).
- MÉTODO 2: Medida con 4 puntas en los cables, con fuente digital (modelo Keithley 6220, de National Instruments) para introducir una corriente prefijada a 1 mA por los cables exteriores y multímetro digital (el anteriormente descrito) para registrar la diferencia de potencial en los cables interiores.
- MÉTODO 3: Medida con 4 puntas en los cables, con fuente para introducir una corriente prefijada a 10 mA por los cables exteriores y multímetro para registrar la diferencia de potencial en los cables interiores.

Para que cada medida fuera aceptada se comprobó que la variación de la resistencia eléctrica fuera inferior al uno por mil, calculándose la media de un mínimo de 200 valores (1 por segundo). La resistividad eléctrica se calculó aplicando la Ecuación 3, siendo l la distancia entre los electrodos interiores (medida de la diferencia de potencial) y A la sección media de cada sensor.

COLOCACIÓN DE LOS SENSORES EN LAS PROBETAS

Tras el estudio de resistividades eléctricas los sensores se conservaron en CL y se adhirieron a probetas cilíndricas de dimensiones $\varnothing 15 \times 30$, en cm, previamente fabricadas.

La superficie de las probetas cilíndricas fue limada para eliminar la curvatura obteniéndose una zona plana en la que adherir los sensores. La unión se realizó mediante soldadura metálica en frío bicomponente NURAL 27, de la marca PATTEX.

En la Figura 6-21 se muestra el montaje experimental así como la disposición de un sensor y galgas extensométricas en una de las probetas de hormigón en masa ($\varnothing 15 \times 30$).



Figura 6-21. Montaje experimental y disposición de sensor y galgas en probeta.

Las galgas extensométricas, situadas en la sección central y en posiciones diametralmente opuestas, estuvieron dispuestas paralela y perpendicularmente al eje longitudinal de la probeta, de modo que se pudo controlar la deformación en dichas direcciones, pudiendo por tanto determinar el módulo de elasticidad (E) y el coeficiente de Poisson (ν), en cada ensayo, de la probeta cilíndrica. En los primeros ensayos, no se determinó la deformación del sensor. Como se muestra más adelante en la exposición de resultados, una vez comprobada la correlación entre resistencia eléctrica del sensor y deformación de la probeta, se colocó una galga extensométrica de dimensiones reducidas en el sensor, lo que permitió comprobar las deformaciones de éste. La Figura 6-22 muestra la disposición de varios sensores y galgas extensométricas en una probeta cilíndrica, así como la mini-galga adherida a uno de los sensores.



Figura 6-22. Disposición de sensores y galgas extensométricas en una de las probetas. A la izquierda se muestra la mini-galga adherida a un sensor.

ENSAYO DE PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN

Los ensayos se realizaron en una prensa, modelo ME-402/20, suministrada por Servosis S.A. Se utilizó un multímetro digital Keithley 2002 y una fuente de corriente Keithley 6220, ambos de National Instruments. Las galgas extensométricas se conectaron a un extensómetro modelo Vishay P3, suministrado

por Vishay Micro-Measurements. Previamente a cualquier ensayo de percepción de la deformación, se calibraron los sensores, haciendo pasar una corriente fija de 1 mA, con la probeta completamente descargada, hasta obtener valores estables de la resistencia eléctrica. Tras el calibrado, se aplicó una precarga a la probeta de 5 kN (0.28 MPa). Con cada sensor se llevaron a cabo distintos ensayos de percepción de la deformación, según los esquemas representados en la Figura 6-23, denominados aquí PERCEPCIÓN 1, 2 y 3:

- PERCEPCIÓN 1: Repetición de ciclos de carga-descarga con cargas máximas fijadas a 22 kN (1.25 MPa), 44 kN (2.5 MPa) y 88 kN (5.0 MPa), aplicadas sobre la probeta cilíndrica. Las velocidades de aplicación de la carga fueron de 250, 500 y 1000 N/s (0.014, 0.028 y 0.057 MPa/s, respectivamente). La corriente aplicada fue en todos los casos de 1 mA. Se realizaron ensayos cortos de 3 ciclos y de repetibilidad, de 20 ciclos.
- PERCEPCIÓN 2: Repetición de ciclos de carga-descarga con cargas máximas incrementales en cada ciclo; el primero a 44 kN (2.5 MPa), el segundo a 88 kN (5.0 MPa), el tercero a 132 kN (7.5 MPa) y el cuarto a 194 kN (11 MPa), aplicadas sobre la probeta cilíndrica. La velocidad de aplicación de la carga fue de 4000 N/s (0.226 MPa/s) y la corriente aplicada de 1 mA.
- PERCEPCIÓN 3: Repetición de ciclos de carga incremental con escalones de carga fija durante 30 segundos y posterior descarga con escalones de carga fija. Las cargas máximas, velocidad y corriente aplicadas, fueron las mismas que las indicadas anteriormente.

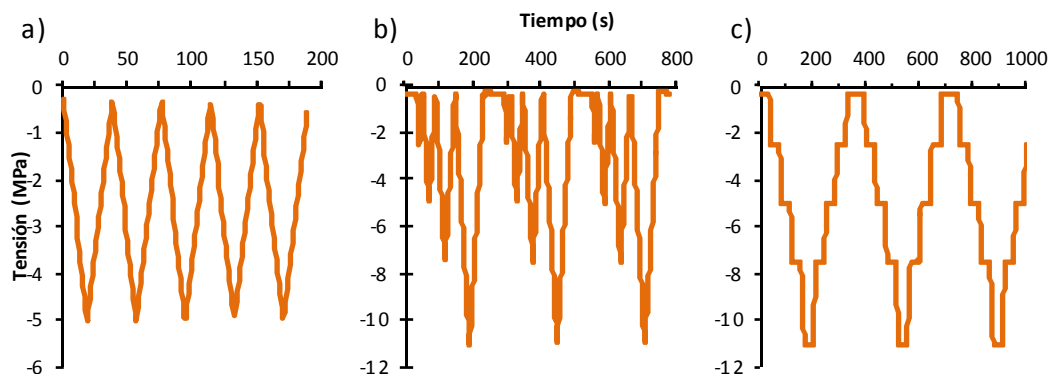


Figura 6-23. Tipos de ensayos de percepción de la deformación realizados, representando a) uno de los indicados como PERCEPCIÓN 1, b) el ensayo indicado como PERCEPCIÓN 2 y c) el ensayo indicado como PERCEPCIÓN 3.

ENSAYO DE PERCEPCIÓN DEL DAÑO

El procedimiento fue básicamente el mismo que el de los ensayos de percepción de la deformación, aplicándose cargas incrementales, en este caso, hasta alcanzar la rotura de la probeta cilíndrica, con una velocidad de aplicación de la carga de 2000 N/s (0.113 MPa/s). Se modificó el patrón de cargas, de acuerdo con dos tipos de ensayos distintos, denominados aquí ROTURA 1 y ROTURA 2, según se indica en la Figura 6-24 y se detalla a continuación:

ROTURA 1:

- 1.- 0 kN.
- 2.- Carga hasta 100 kN (5.66 MPa), mantenida 60 segundos.
- 3.- Carga hasta 250 kN (14.15 MPa), mantenida 60 segundos.
- 4.- Descarga hasta 0 kN.
- 5.- Carga hasta 500 kN (28.29 MPa), mantenida 60 segundos.
- 6.- Descarga hasta 0 kN.
- 7.- Carga hasta 750 kN (42.44 MPa), mantenida 60 segundos.
- 8.- Descarga hasta 0 kN.
- 9.- Carga hasta rotura.

ROTURA 2:

- 1.- Carga hasta 100 kN (5.66 MPa).
- 2.- Descarga hasta 50 kN (2.83 MPa).
- 3.- Carga hasta 200 kN (11.32 MPa).
- 4.- Descarga hasta 50 kN (2.83 MPa).
- 5.- Carga hasta 500 kN (28.29 MPa).
- 6.- Descarga hasta 50 kN (2.83 MPa).
- 7.- Carga hasta rotura.

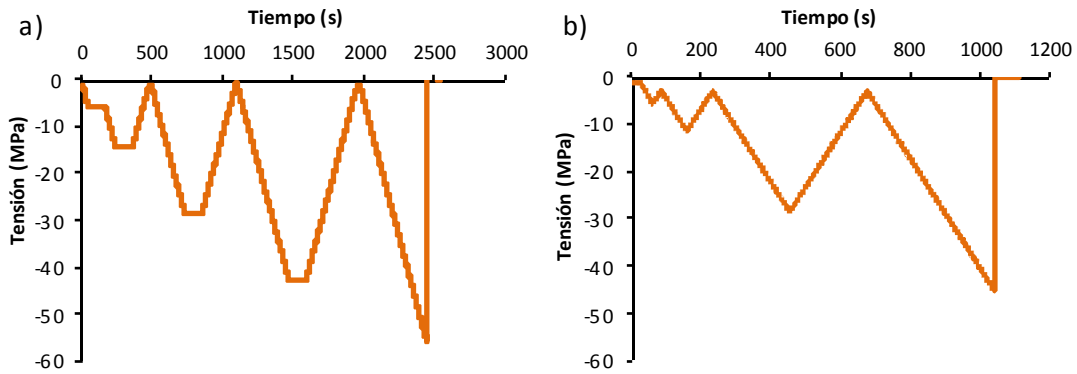


Figura 6-24. Ensayos de percepción de daño, representando a) el denominado ROTURA 1 y b) el denominado ROTURA 2.

Con el primer ensayo se trató de analizar el efecto de los escalones de carga mantenida, mientras que con el segundo se trató de alcanzar la rotura con un número reducido de descargas para minimizar los efectos de histéresis.

6.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.2.3.1 Resistividad eléctrica de los sensores

En el caso de implementarse sensores como los descritos en estructuras reales será imprescindible poder calibrarlos convenientemente previo a su utilización. Uno de los factores a controlar será la resistividad eléctrica. Así, las probetas fabricadas fueron sometidas a diferentes condiciones ambientales en las que se determinó su resistividad eléctrica mediante diferentes condiciones de medición.

La Tabla 6-5 muestra los valores promedio de resistencias eléctricas obtenidas (R_{media}) y de resistividades eléctricas calculadas (ρ_{media}), así como las desviaciones estándar (DE) y las desviaciones estándar relativas (DER), para varios sensores de los utilizados en este estudio, sometidas a las diferentes condiciones de conservación y métodos de medida (MÉTODO 1: sólo multímetro; MÉTODO 2: fuente a 1 mA y multímetro; MÉTODO 3: fuente a 10 mA y multímetro) descritos en el apartado 6.2.2. Para cada sensor, método de medida y estado de conservación se llevaron a cabo diversas medidas, siendo las mayores DER, para cada sensor, del 12% en el caso de HR del 100%, y del 1% para el caso de conservación en estufa a 50 °C y de condiciones de laboratorio (CL). En cuanto al promedio de todos los sensores estudiados, mostrado en la tabla, las desviaciones estándar son bajas en todos los casos. La mayor de todas se obtuvo para el MÉTODO 1, en el que se realizaban las medidas sólo con multímetro, y en

condiciones de HR del 100%, con una DER del 4.4%. El promedio de los tres métodos también proporcionó errores estadísticos bajos.

Comprobado que los resultados obtenidos son estadísticamente relevantes, se observa, en cuanto a los valores absolutos, que la resistividad eléctrica no varía significativamente en función del método de medida utilizado, para cada condición de conservación. Sí es importante la variación de los valores obtenidos para cada condición de conservación, como era de esperar. Así, los sensores conservados en HR del 100% muestran una resistividad eléctrica casi tres veces inferior a los conservados en CL. Por otro lado los sensores conservados en estufa a 50 °C poseen una resistividad eléctrica del orden del 10% inferior a los conservados en CL. Destacar en cualquier caso la estabilidad de las medidas realizadas en CL. Se llevaron a cabo aproximadamente cada 3 semanas durante más de 120 días. Aunque las condiciones de humedad y temperatura del laboratorio en el que se conservaron las probetas no variaron excesivamente, son siempre obviamente menos estables que las correspondientes a las otras dos condiciones de estudio.

La Tabla 6-6 muestra las condiciones promedio de humedad relativa ambiente (HR amb), en %, y de temperatura (T^a), en °C, durante los ensayos de resistividad eléctrica, con los valores calculados de desviación estándar relativa (DER), para cada estado de conservación. Dichos ensayos se llevaron a cabo durante más de un año. Las temperaturas se mantuvieron estables, con un promedio global de unos 22.7 °C, con DER parciales no superiores al 4%. La humedad relativa ambiente promedio osciló entre el 31 y el 49%, con desviaciones algo mayores al caso de la temperatura, aunque siempre inferiores al 16%.

Tabla 6-5. Resistencia eléctrica media (Rmedia) y resistividad eléctrica media (ρ media) de sensores de pasta de cemento con un 5% de NFC, en diferentes condiciones de conservación y mediante distintos métodos de medida, así como valores de desviación estándar relativa (DER).

	HR 100%			Estufa 50°C			C.L.		
	Rmedia (Ω)	DER (%)	ρ media (Ω · cm)	Rmedia (Ω)	DER (%)	ρ media (Ω · cm)	Rmedia (Ω)	DER (%)	ρ media (Ω · cm)
MÉTODO 1	654.5	4.4%	344.5	1760.5	2.0%	926.7	1904.0	1.6%	1002.3
MÉTODO 2	696.3	2.9%	366.5	1765.2	2.0%	929.2	1933.6	1.3%	1017.9
MÉTODO 3	687.0	2.7%	361.6	1760.9	1.9%	926.9	1920.8	1.3%	1011.1
Promedio de los tres métodos	ρ media (Ω · cm)		357.5	ρ media (Ω · cm)		927.6	ρ media (Ω · cm)		1010.4
	DER (%)		3.2%	DER (%)		0.1%	DER (%)		0.8%

Tabla 6-6. Condiciones promedio de humedad relativa ambiente (HR amb), en %, y de temperatura ambiente (T^a), en °C, durante las medidas de resistividad eléctrica, y desviación estándar relativa (DER), para cada estado de conservación.

		PROMEDIO	DER
HR 100%	T^a	21.5	3.3%
	HR amb	31.0%	5.6%
ESTUFA 50 °C	T^a	24.0	3.5%
	HR amb	49.0%	12.6%
CL	T^a	22.5	4.0%
	HR amb	40.2%	15.9%

A la vista de los resultados se decidió llevar a cabo los ensayos de percepción de la deformación conservando las probetas con los sensores adheridos en CL, aplicando 1 mA de intensidad de corriente continua y mediante el método de 4 puntas en los cables.

6.2.3.2 Percepción de la deformación

PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN DE SENSORES (SIN GALGAS) ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS

En primer lugar se llevaron a cabo ensayos de percepción de la deformación sobre probetas cilíndricas en las que se adhirieron sensores fabricados con pasta de cemento con adición de un 5% de NFC respecto a la masa de cemento. Sólo se dispuso de galgas extensométricas adheridas a las probetas cilíndricas, las cuales permitieron determinar los valores aproximados del módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson de las mismas.

Como se indicó en la 6.2.1 al ser la deformación unitaria de la probeta y la del sensor distintas (según se discutirá más adelante), se puede plantear la duda de qué deformación unitaria debe ser considerada para el cálculo del factor de galga (FG).

El FG define la sensibilidad del sensor, por lo que parece claro en principio que es la propia deformación del sensor la que debe ser considerada. En este caso, de nuevo cabe comentar aquí la necesidad de calibrados previos que permitan deducir la deformación unitaria de la probeta cilíndrica (o elemento estructural en

situaciones reales) a partir de la del sensor. Esto plantea la necesidad de definición de un nuevo FG que relacione directamente las variaciones unitarias de resistencia eléctrica del sensor con la deformación unitaria del elemento al cual se encuentra adherido. Por otro lado parece clara la necesidad de realizar los sensores con las menores dimensiones posibles, así como de conseguir la mejor unión sensor-probeta posible (ambos aspectos quedan fuera de los objetivos del presente trabajo).

Así, en este primer análisis, se calcularon los FG de los distintos ensayos a partir de la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica de los sensores y de las deformaciones unitarias de las probetas cilíndricas. Los FG calculados fueron menores o iguales a los que se habrían obtenido mediante la deformación unitaria del sensor, dado que ésta será siempre menor o igual a la deformación unitaria de la probeta.

Se discute a continuación algunos de los ensayos realizados con el método PERCEPCIÓN 1, descrito en 6.2.2.

La Figura 6-25 muestra los resultados de un ensayo de percepción de la deformación mediante sensor de pasta de cemento con 5% de adición de NFC adherido a probeta cilíndrica (del tipo 1), aplicando ciclos de carga máxima de 22 kN (1.25 MPa), a una velocidad de 1000 N/s (0.057 MPa/s) y 1 mA de intensidad de corriente. En la parte superior se muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$) del sensor y la deformación longitudinal unitaria (ϵ) de la probeta cilíndrica, frente al tiempo en segundos. En la parte inferior se muestra el diagrama tensión-deformación (izquierda) y de Poisson (derecha) obtenidos, lo que permite calcular los valores aproximados del módulo de elasticidad (E) y del coeficiente de Poisson (ν) de la probeta cilíndrica (representados por los valores absolutos de los factores multiplicadores en las ecuaciones mostradas, obtenidas a partir de análisis por regresión; línea naranja). Se comprueba la percepción de la deformación del sensor, aunque se aprecia una leve tendencia descendente en los primeros ciclos, posiblemente debido a efectos de redistribución de densidades de carga eléctrica no detectados durante el calibrado inicial. El módulo de elasticidad calculado es similar al teórico.

En la Figura 6-26 y en la Figura 6-27, se muestran los resultados de ensayos similares sobre el mismo sensor anterior, pero aplicando ciclos de carga máxima a compresión simple de 44 kN (2.5 MPa) y de 88 kN (5.0 MPa), respectivamente. En este caso se muestra en la parte superior la resistencia eléctrica en ohmios y la tensión aplicada en MPa, frente al tiempo en segundos (izquierda), y la $\Delta R/R_0$ del sensor y la deformación longitudinal unitaria de la probeta, frente al tiempo en

segundos (derecha). Se comprueba igualmente tanto las características mecánicas de la probeta como la percepción de la deformación del sensor.

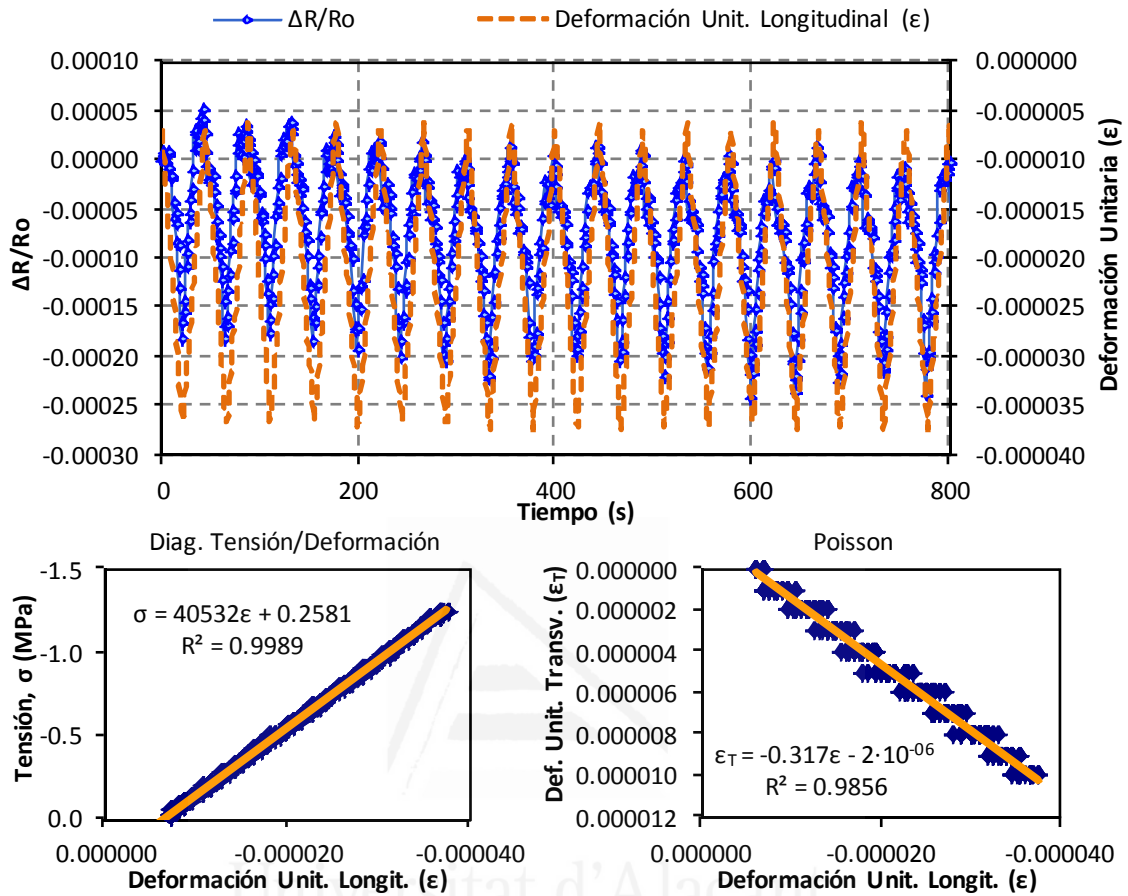


Figura 6-25. Ensayo de percepción de la deformación mediante sensor adherido a probeta cilíndrica, a 22 kN (1.25 MPa). En la parte superior se muestra $\Delta R/R_o$ del sensor y la deformación longitudinal unitaria de la probeta, frente al tiempo en segundos. En la parte inferior se muestra el diagrama tensión-deformación (izquierda) y el diagrama de Poisson (derecha), ambos con análisis por regresión.

La Figura 6-28 muestra, para un ensayo de 20 ciclos de percepción de la deformación, la variación unitaria de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_o$) del sensor y la deformación unitaria longitudinal (ϵ) de la probeta cilíndrica, tipo 1, frente al tiempo en segundos, aplicando una carga máxima a compresión simple de 88 kN (5.0 MPa), a 1000 N/s (0.057 MPa/s) de velocidad de carga y 1 mA de intensidad de corriente continua aplicada. Se comprueba la correspondencia entre los parámetros estudiados así como la repetibilidad de la medida. Este sensor no cuenta con galga extensométrica adherida, por lo que la deformación mostrada representa la de la probeta cilíndrica, como se ha comentado anteriormente.

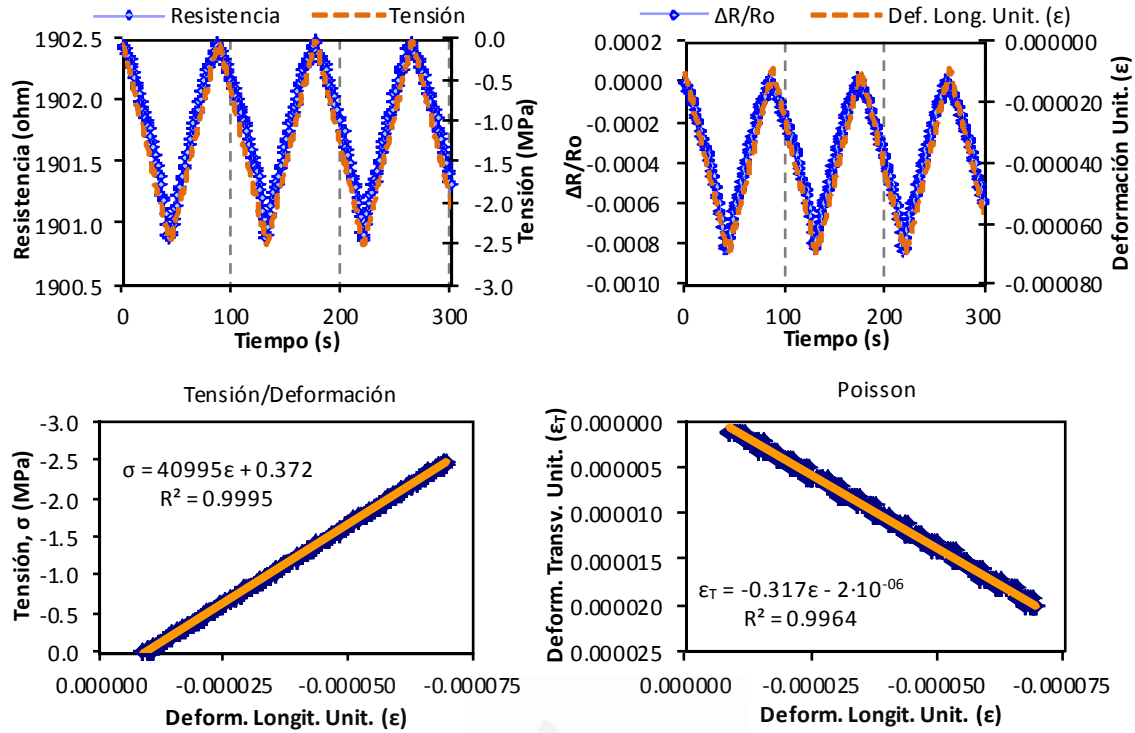


Figura 6-26. Ensayo de percepción en sensor adherido a probeta cilíndrica, a 44 kN (2.5 MPa).

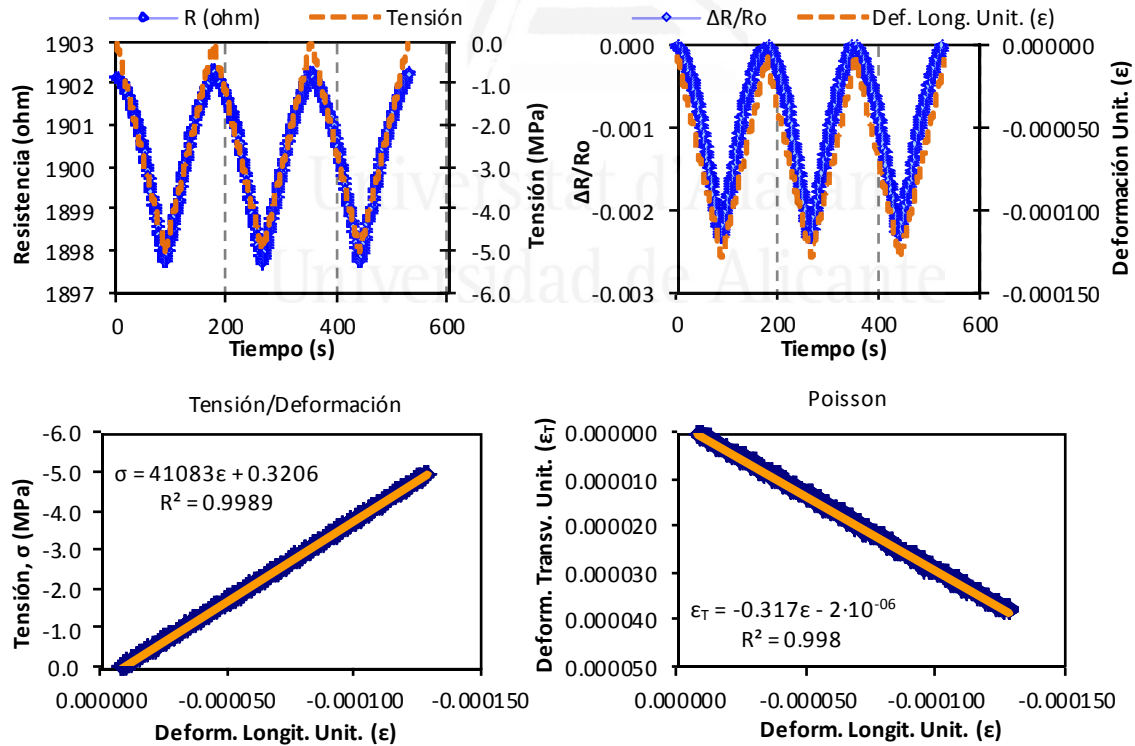


Figura 6-27. Ensayo de percepción en sensor adherido a probeta cilíndrica, a 88 kN (5.0 MPa).

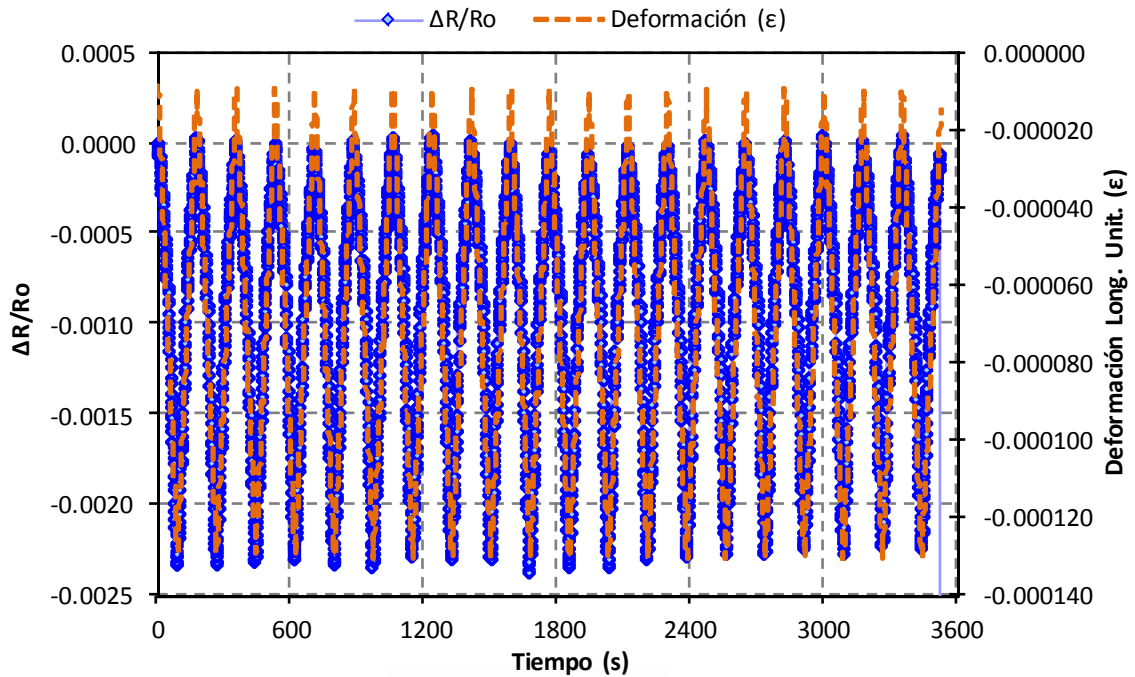


Figura 6-28. Variación unitaria de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_o$) del sensor y deformación longitudinal unitaria (ϵ) de la probeta, frente al tiempo, de un ensayo de percepción de la deformación a 88 kN de carga máxima y 1000 N/s (20 ciclos).

La Tabla 6-7 muestra los valores de los FG calculados a partir de los resultados mostrados en la Figura 6-28 (insistiendo en que son valores calculados a partir de la deformación unitaria de la probeta y no del sensor), así como el módulo de elasticidad (E) en GPa y el coeficiente de Poisson. Se distingue entre tramo de carga y de descarga de cada ciclo. Además se indica para el promedio de los ciclos la desviación estándar (DE) y la desviación estándar relativa (DER) en porcentaje, además del coeficiente R^2 .

Los resultados obtenidos del FG son similares tanto comparando semiciclos de carga y de descarga (ligeramente superiores en este segundo caso) como comparando ciclos. Los valores estadísticos mostrados, parciales y globales, confirman el buen comportamiento mostrado en la figura indicada.

La Figura 6-29 muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica del sensor ($\Delta R/R_o$) frente a la deformación longitudinal unitaria de la probeta cilíndrica (ϵ), de los ensayos expuestos en la Figura 6-25, la Figura 6-26 y la Figura 6-27. Se representan todos los ciclos realizados. Las deformaciones unitarias así como las $\Delta R/R_o$ se han llevado a cero en el origen con el fin de comparar los datos con mayor claridad. De igual forma se procede con las siguientes figuras de este subapartado.

Para una carga máxima de 22 kN (1.25 MPa) se obtiene una deformación unitaria longitudinal máxima de unas 30 microdeformaciones, para 44 kN (2.5 MPa) de unas 60 y para 88 kN (5 MPa) de unas 120. Esta proporcionalidad confirma una vez más la permanencia en el régimen elástico durante los ensayos. Como se viene argumentando en todo este estudio de función de percepción de la deformación, el FG (valor indicativo de la precisión de la percepción de la deformación) representa un comportamiento lineal de $\Delta R/R_0$ frente a la deformación unitaria. Sin embargo, la respuesta observada se aleja en mayor o menor medida de esta linealidad.

Tabla 6-7. Valores calculados de FG y R^2 a partir del ensayo mostrado en la Figura 6-28 distinguiendo entre tramos de carga y descarga para cada ciclo, valores estadísticos (media, desviación estándar y desviación estándar relativa), y valores de E y ν con el dato de R^2 obtenido.

Resumen Factor de Galga				
Ciclo	Carga		Descarga	
	FG	R^2	FG	R^2
1	20.27	0.966	20.59	0.977
2	20.25	0.965	20.18	0.974
3	19.72	0.962	19.98	0.976
4	19.48	0.953	19.68	0.976
5	19.40	0.959	19.75	0.975
6	19.49	0.950	20.02	0.975
7	19.66	0.959	19.66	0.972
8	19.69	0.956	19.68	0.975
9	19.31	0.950	19.37	0.974
10	19.73	0.959	19.93	0.972
11	19.17	0.954	19.43	0.968
12	18.67	0.948	19.54	0.970
13	18.66	0.945	19.48	0.970
14	18.70	0.950	19.39	0.970
15	18.87	0.950	19.09	0.968
16	17.67	0.947	19.65	0.971
17	18.75	0.946	19.20	0.966
18	18.49	0.948	19.07	0.970
19	18.70	0.951	19.16	0.968
20	18.47	0.948	18.95	0.970
Media	19.16	0.953	19.59	0.972
DE	0.66		0.41	
DER (%)	3.42		2.11	
Módulo elasticidad			Coefficiente de Poisson	
E (GPa)	41.1		ν	0.32
R^2	0.9995		R^2	0.9984

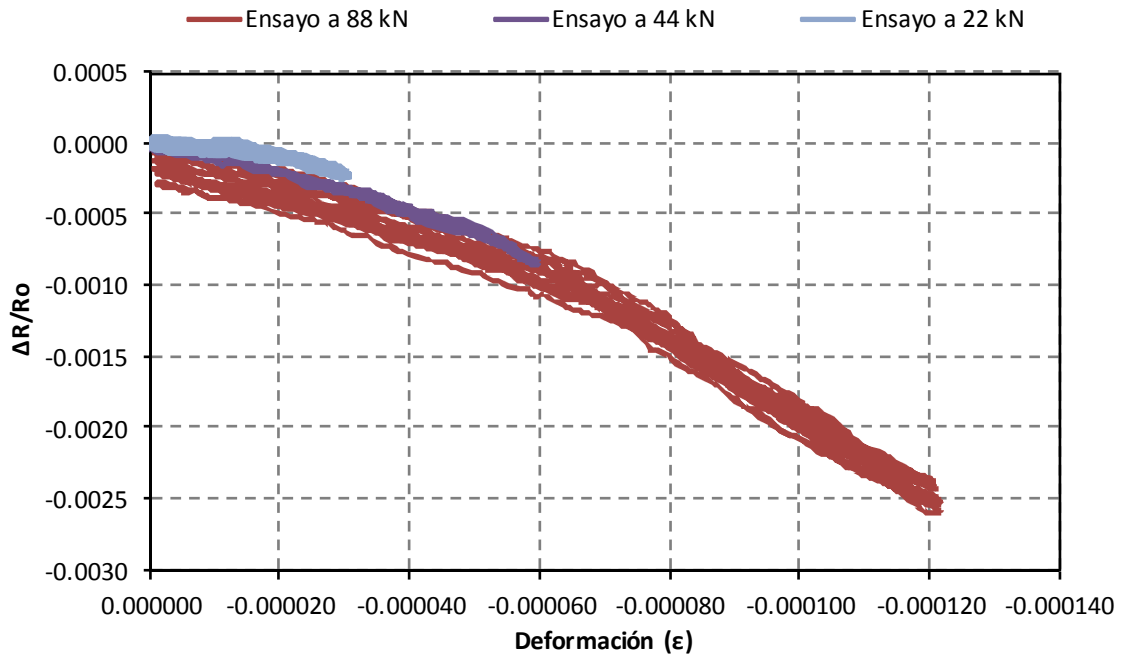


Figura 6-29. Variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria, de los ensayos expuestos en Figura 6-25, Figura 6-26 y Figura 6-27.

La Figura 6-30 muestra, para un mismo sensor, la $\Delta R/R_0$ del sensor frente a la deformación longitudinal unitaria (ϵ) de la probeta cilíndrica a la que está adherida, de todos los ensayos llevados a cabo durante un día, con cargas máximas aplicadas de 22, 44 y 88 kN (1.25, 2.5 y 5.0 MPa, respectivamente) y a distintas velocidades de aplicación de dicha carga (250, 500 y 1000 N/s, equivalentes a 0.014, 0.028 y 0.057 MPa/s, respectivamente). Para uno de los ejemplos mostrados se ha añadido el ajuste lineal (línea de puntos y segmentos en negro) y el ajuste mediante polinomio de grado 3 (línea de puntos en rojo), incluyendo las fórmulas y R^2 obtenidos. Como ya se ha discutido, este último describe el fenómeno mejor que los correspondientes valores de factor de galga, parámetro habitual en la cuantificación de la percepción de la deformación en la literatura científica. Se comprueba una vez más la correlación entre los parámetros mostrados para las diversas condiciones de estudio. Destaca la viabilidad del método con deformaciones unitarias muy pequeñas; debe tenerse en cuenta que se espera para estas probetas deformaciones unitarias de rotura a compresión simple cercanas a las 2000 microdeformaciones [20, apartado 39.5], cuando aquí la percepción de la deformación es perfectamente detectable a partir de una 40 microdeformaciones (aproximadamente un 2%), lo que se corresponde con aproximadamente 1.7 MPa de tensión uniaxial a compresión simple.

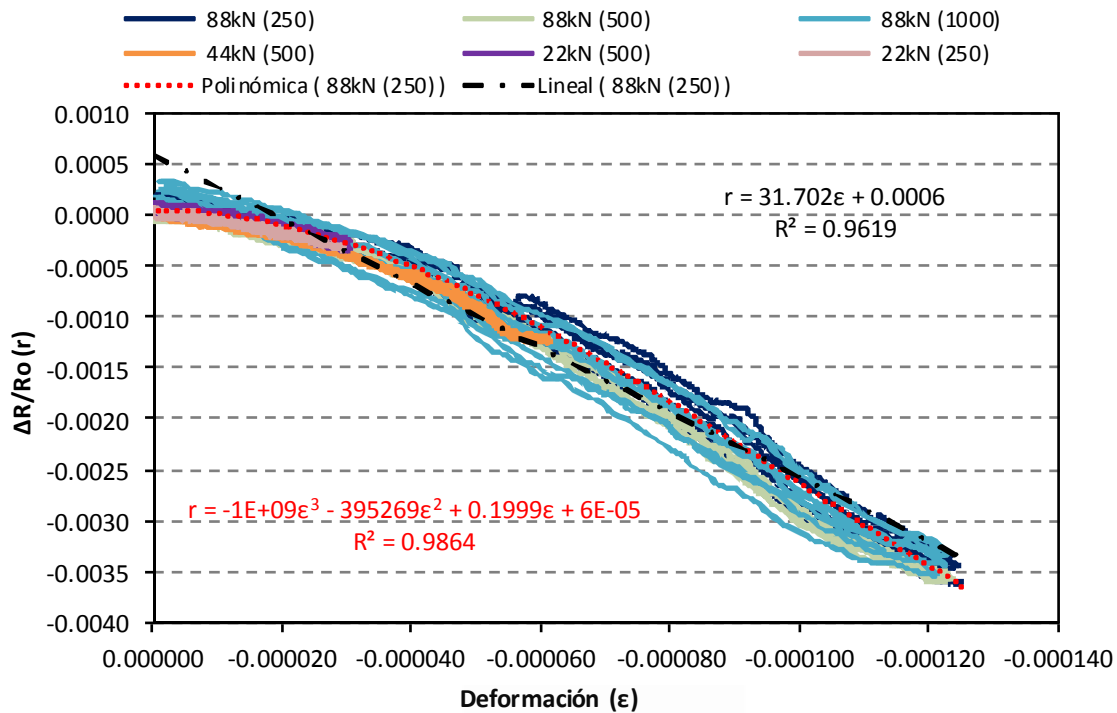


Figura 6-30. Ensayos de percepción de la deformación llevados a cabo en un mismo sensor durante un día, mostrando $\Delta R/R_o$ frente a la deformación unitaria de la probeta cilíndrica (ϵ). En la leyenda se muestra la carga aplicada en kN y, entre paréntesis, la velocidad a la que se ha aplicado dicha carga, en N/s. Los ajustes por regresión corresponden a una carga de 88 kN a 250 N/s.

La Figura 6-31 muestra todos los ensayos llevados a cabo en distintos días sobre un mismo sensor, mostrando la $\Delta R/R_o$ de éste frente a la deformación unitaria de la probeta a la que se encuentra adherido. En la leyenda se muestra la carga aplicada en kN y, entre paréntesis, la velocidad a la que se ha aplicado dicha carga, en N/s, en cada ensayo.

En este caso se comprueba la existencia de dos problemas a resolver para poder aplicar de forma práctica esta técnica. El primero implica un efecto de histéresis. Simplemente reduciendo el número de ciclos a 4 o 5 se elimina este efecto, pero deberá ser tenido en cuenta para aplicaciones prácticas. El segundo y quizás más complejo, es que, como se aprecia, la pendiente de la curvatura varía en ensayos realizados en distintos días. Estas variaciones pueden ser atribuidas a dos fenómenos:

- Las condiciones de conservación.
- Variaciones microestructurales tanto del sensor como de la probeta tras repetidos ensayos.

Las condiciones de conservación fueron siempre las de CL. En este caso, los valores de resistividad eléctrica de los sensores fueron bastante estables, como se muestra en la primera parte de este apartado. Sin embargo estas CL pueden dar

lugar a situaciones de humedad relativa ambiente y de temperatura muy distintas, dependiendo del día de ensayo e incluso de la hora a la que se realiza. No obstante la máxima variación de temperaturas entre los ensayos mostrados es de 5 °C y la de humedad relativa ambiente de un 10%, valores no alejados de los mostrados en la Tabla 6-6, que no deberían producir alteraciones significativas. De todos modos, en este estudio, dichos parámetros no han sido suficientemente bien controlados, por lo que se propone para posteriores estudios, analizar el efecto de variaciones pequeñas de humedad relativa ambiente y de temperatura ambiente en las medidas de percepción de la deformación. En cualquier caso subyace aquí la idea de aislar los sensores frente a los cambios de humedad relativa ambiente (analizando previamente las condiciones óptimas).

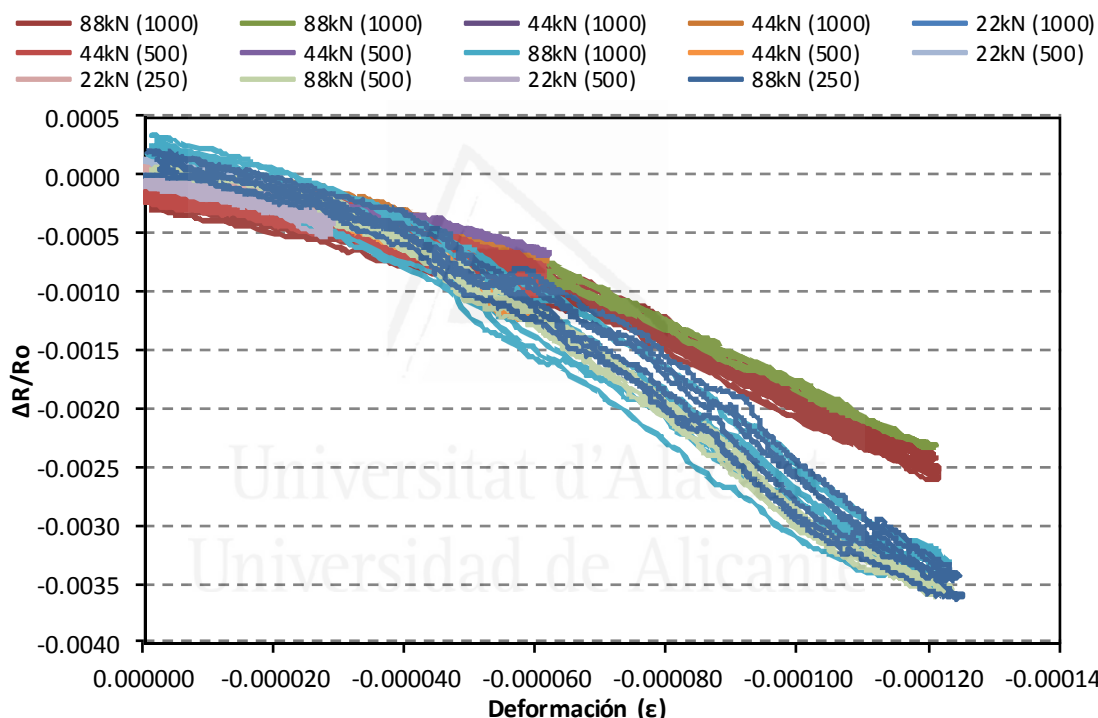


Figura 6-31. Todos los ensayos llevados a cabo en distintos días sobre un mismo sensor, mostrando la variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria. En la leyenda se muestra la carga aplicada en kN y, entre paréntesis, la velocidad a la que se ha aplicado dicha carga, en N/s.

Las posibles variaciones microestructurales de los sensores tras varias sesiones de ensayos tampoco es objeto del presente estudio, pero se proponer su control en posteriores investigaciones. Además, dado que las curvas con mayor pendiente corresponden a los ensayos del último día, podría deducirse que existe una “historia de carga” en los sensores, es decir, un distinto comportamiento en función de las cargas máximas aplicadas en distintos ensayos durante cortos períodos de tiempo. Para mayor claridad, en la Figura 6-32 se representa una

simplificación de la Figura 6-31, mostrando únicamente los primeros ciclos de cada ensayo. Queda patente, por tanto, la necesidad de calibrado previo de cada sensor, como exigencia del proceso de medida.

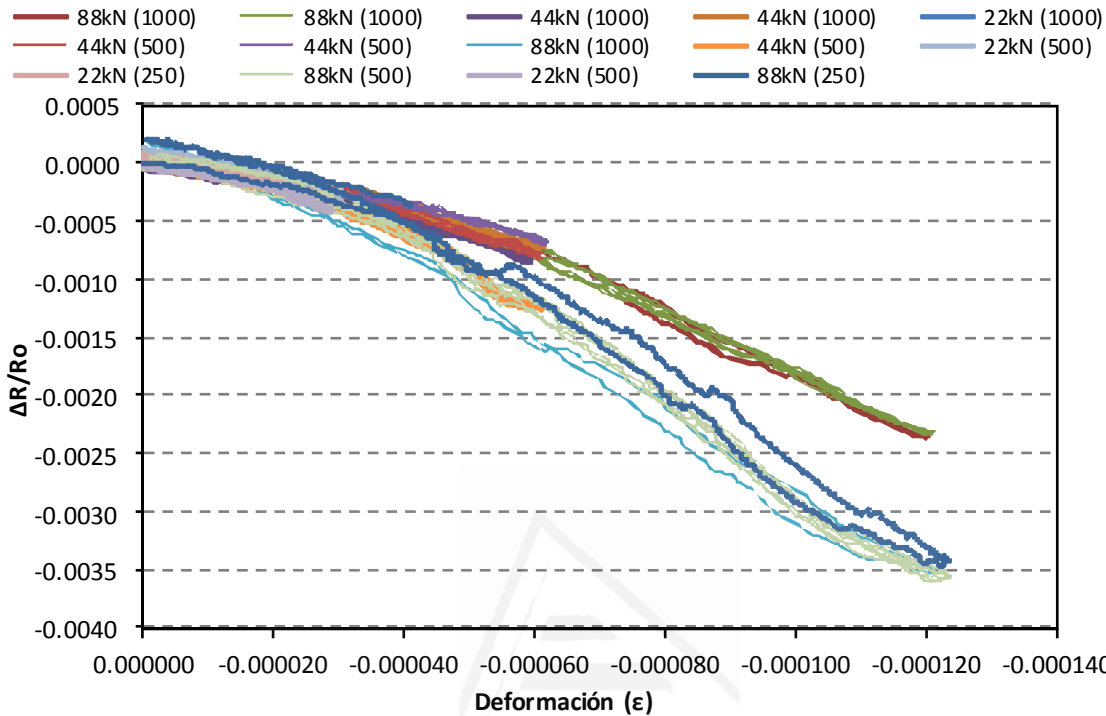


Figura 6-32. Simplificación de la Figura 6-31, mostrándose únicamente los primeros ciclos de cada ensayo.

PERCEPCIÓN DE LA DEFORMACIÓN DE SENSORES (CON GALGAS) ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS

Una vez comprobado que, relacionando la $\Delta R/R_o$ registrada en el sensor con la deformación unitaria registrada en la probeta cilíndrica, se podría llegar a determinar la carga que soporta ésta última, se plantean aquí distintos ensayos, con idéntico objetivo, pero en los que además se adhirió una minigalga extensométrica al sensor, con lo que se pudo estudiar el comportamiento dimensional de éste y aproximarse a valores de FG más precisos. Se exponen a continuación parte de los resultados obtenidos de percepción de la deformación, mediante los ensayos denominados PERCEPCIÓN 2 (ciclos de carga incremental) y PERCEPCIÓN 3 (ciclos de carga incremental con escalones de carga mantenida), descritos en la parte experimental de este estudio.

La Figura 6-33 muestra un ensayo de ciclos de carga-descarga con cargas máximas incrementales. En la parte superior se muestra la resistencia eléctrica

registrada en ohmios y la tensión aplicada en MPa, frente al tiempo. En la parte inferior se muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica y la deformación unitaria longitudinal promedio de la probeta cilíndrica (del tipo 2) y del sensor, frente al tiempo. La correlación entre parámetros eléctricos y tensionales parece implicar la validez de las pastas fabricadas como sensor para la percepción de la deformación, especialmente para las mayores cargas aplicadas (aproximadamente a partir de 88 kN, es decir 5 MPa). No obstante se observa cierta distorsión para cargas cercanas a cero, mostradas con más detalle en la Figura 6-34.

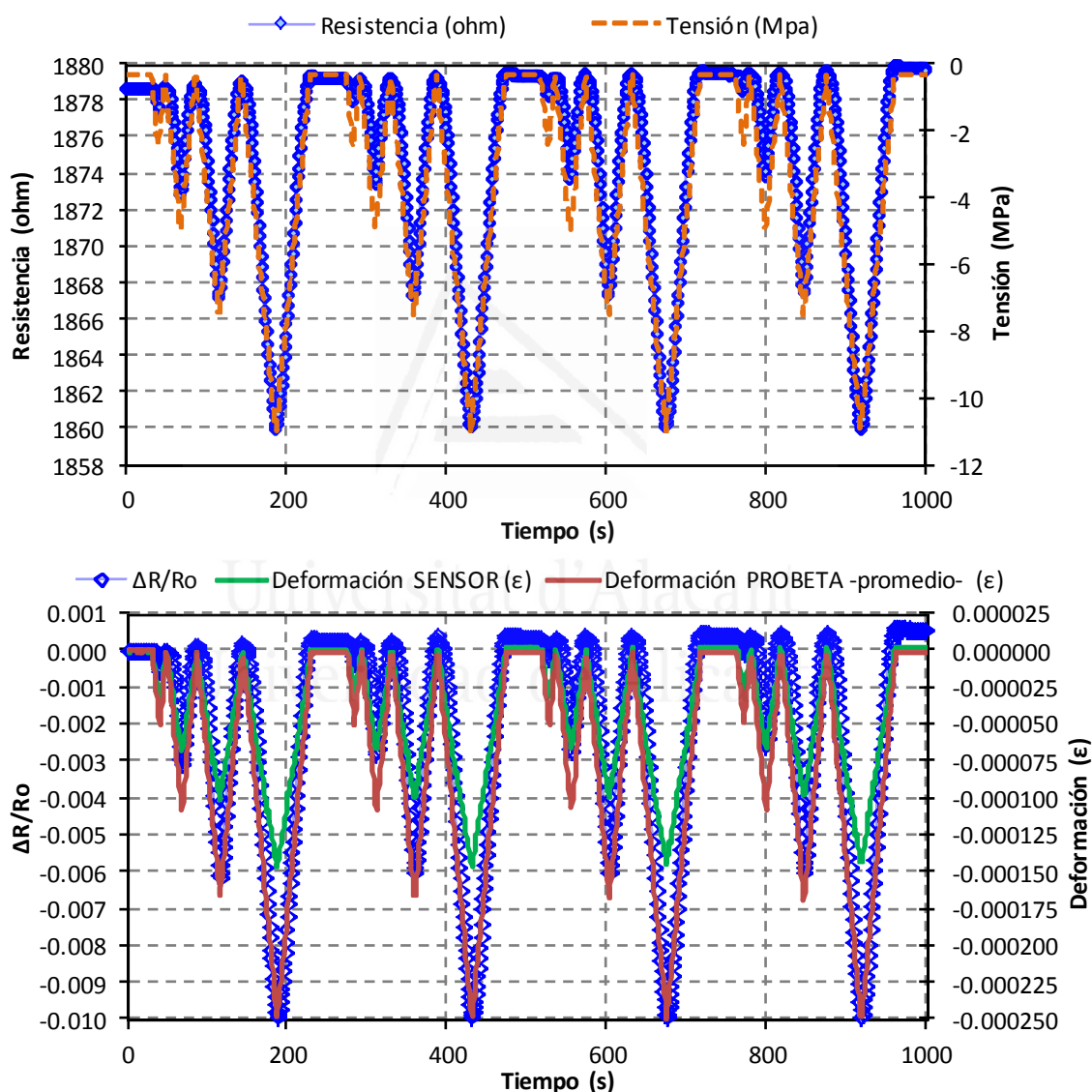


Figura 6-33. Ensayo de ciclos de carga-descarga con cargas máximas incrementadas (4 series).

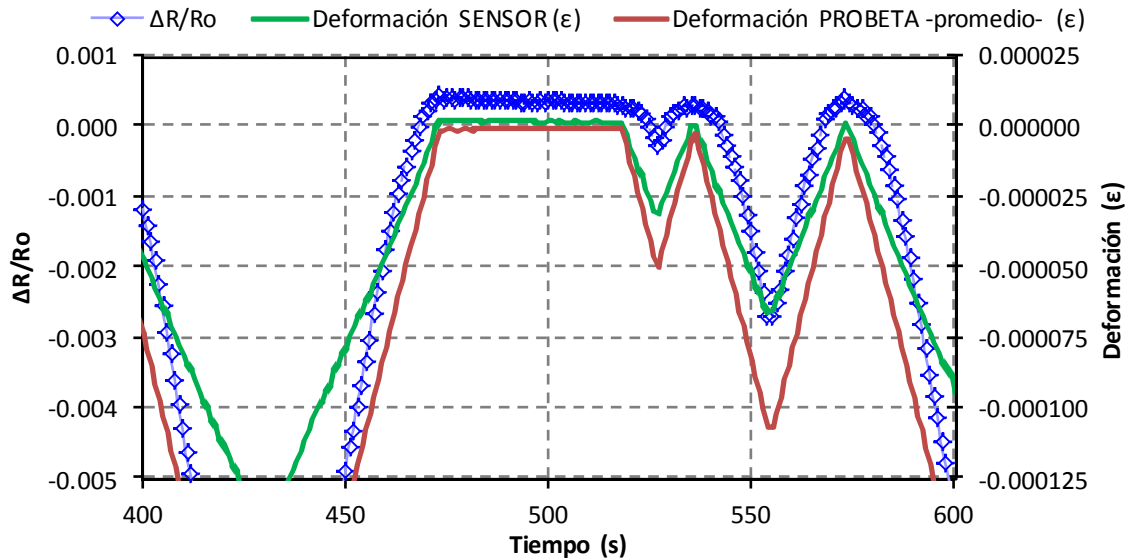


Figura 6-34. Detalle de la Figura 6-33.

A pesar del pequeño espesor del sensor, 1 cm, en comparación con el de la probeta, 15 cm de diámetro, existe una variación en la deformación de ambas. Dado que el sensor está adherido por una sola cara, la deformación de la probeta se transmitirá perfectamente a ésta, pero existirá una deformación diferencial a lo largo del espesor del sensor, lógicamente oponiéndose al mismo, y encontrando la menor variación en la cara opuesta a la adherida, que es donde se ubica la minigalga extensométrica.

Por otro lado el sensor mide 10 cm de largo, un tercio de la altura de la probeta, por lo que por efecto Poisson, al aplicar cargas de compresión uniaxial, ésta tenderá a curvarse encontrándose la cara menos comprimida en la cara exterior del sensor, y por tanto midiendo de nuevo deformaciones inferiores a la realmente transmitida por la probeta.

La Figura 6-35 muestra la deformación unitaria frente al tiempo tanto de la probeta cilíndrica como del sensor, gracias a las galgas extensométricas adheridas a aquella y a la minigalga extensométrica adherida a éste. Se comprueba que aunque la deformación unitaria registrada por la minigalga es un 60% inferior a la registrada por la probeta, la correspondencia entre ambas es casi perfectamente lineal en el tramo de cargas considerado (de 44 a 194 kN).

La Figura 6-36 muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria del sensor, para el ensayo considerado en la Figura 6-33, ajustándose los valores obtenidos por regresión tanto a una línea recta como a una curva polinomial de tercer grado. Se comprueba la mayor precisión de este último ajuste, frente al tradicional del factor de galga, como se ha venido comentando.

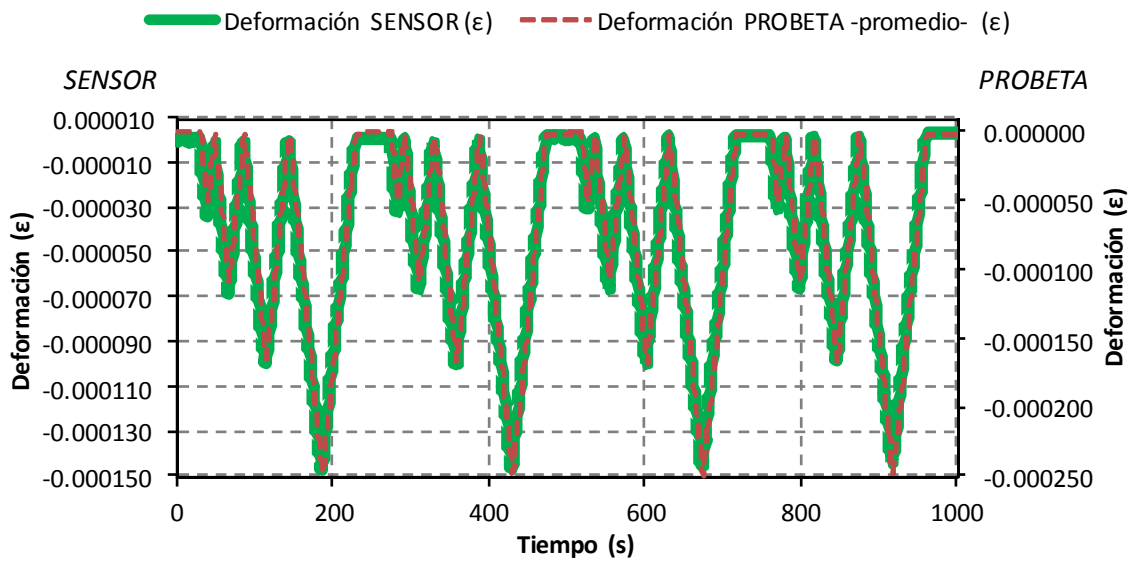


Figura 6-35. Análisis de la proporcionalidad entre la deformación unitaria del sensor y de la probeta cilíndrica.

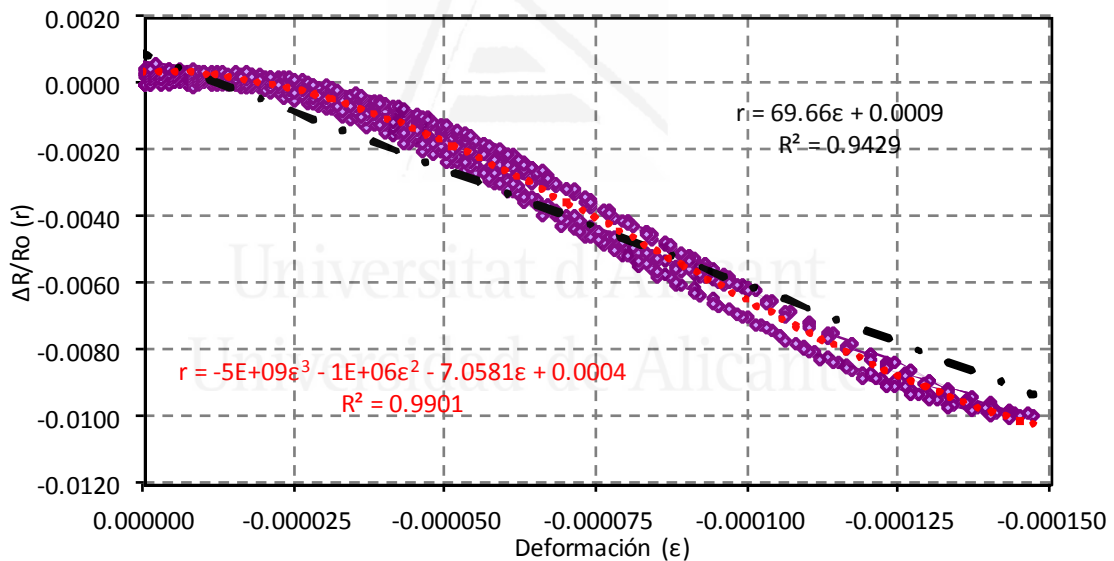


Figura 6-36. Variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria del sensor. Ajustes lineal y polinomial de grado 3.

La Tabla 6-8 muestra, para el ensayo descrito en la Figura 6-33, los valores calculados de factor de galga (FG), como promedio de cada uno de los 4 ciclos a igual carga máxima aplicada, separando entre tramos de carga y de descarga, considerando la medida de deformación unitaria de la probeta y del sensor. Se han añadido los datos estadísticos de desviación estándar (DE) y de desviación estándar relativa (DER). Obviamente los factores de galga son superiores para el caso de FG calculado con la deformación del sensor, y aproximadamente en el

mismo orden que la variación ya comentada del 60%. El aumento del valor del FG con el incremento de la carga máxima aplicada es consecuencia del ajuste lineal desde el origen que éste implica, debido a la curvatura mostrada en la figura.

Tabla 6-8. Comparativa de los valores medios de factor de galga (FG) en el ensayo de la Figura 6-33, calculados en base a la deformación unitaria longitud media (ϵ) de la probeta cilíndrica (izquierda) y la deformación unitaria del sensor (derecha), distinguiendo entre semiciclos de carga y de descarga, para cada carga máxima ($Q_{\text{máx}}$) aplicada, incluyendo valores estadísticos de desviación estándar (DE) y desviación estándar relativa (DER).

Q _{máx}	PROMEDIO CICLOS (ϵ probeta)						PROMEDIO CICLOS (ϵ sensor)					
	Carga			Descarga			Carga			Descarga		
	FG	DE	DER	FG	DE	DER	FG	DE	DER	FG	DE	DER
44 kN	10.8	0.8	7%	12.4	0.8	6%	15.7	1.2	8%	18.3	1.2	7%
88 kN	29.1	0.9	3%	32.9	0.3	1%	45.2	1.6	4%	51.8	0.6	1%
132 kN	40.6	0.4	1%	43.9	0.1	0%	66.5	0.5	1%	72.9	0.3	0%
194 kN	46.7	0.8	2%	48.4	0.8	2%	79.1	1.5	2%	82.2	1.4	2%

La Figura 6-37 muestra un ensayo de repetición de ciclos de carga incremental con escalones de carga mantenida durante 30 segundos y posterior descarga con escalones de carga fija. En la parte superior se expone la resistencia eléctrica en ohmios y la tensión en MPa, frente al tiempo de ensayo en segundos. En la parte inferior se expone la $\Delta R/R_0$ y la deformación unitaria (de la probeta, del tipo 2, y del sensor), frente al tiempo de ensayo en segundos. La correlación entre parámetros no es tan precisa como en ensayos anteriores, pero no obstante aceptables. Los escalones de carga mantenida son perfectamente detectados en la medida de $\Delta R/R_0$, pero se produce una deriva en el resto de tramos. La redistribución de cargas eléctricas es probablemente la explicación más plausible a este fenómeno anómalo.

Por otro lado se vuelve a comprobar la correspondencia lineal entre la deformación de la probeta y de la minigalga, igualmente entorno al 60% inferior para ésta, como queda reflejado en la Figura 6-38.

La Figura 6-39 muestra la $\Delta R/R_0$ frente a la deformación unitaria del sensor (registrada por la minigalga extensométrica), del ensayo descrito en la Figura 6-37. Al igual que en ensayos precedentes es necesario alcanzar una deformación mínima para que la percepción de la deformación sea efectiva (en este caso unas 30 microdeformaciones del sensor, correspondiente a unas 50 de la probeta; similar a los ensayos anteriormente descritos). Otro punto de cierta imprecisión corresponde a los escalones de carga mantenida, aunque suficientemente estables

a nivel práctico. También, como en ocasiones anteriores, se comprueba la correlación entre el ajuste polinomial y el fenómeno estudiado.

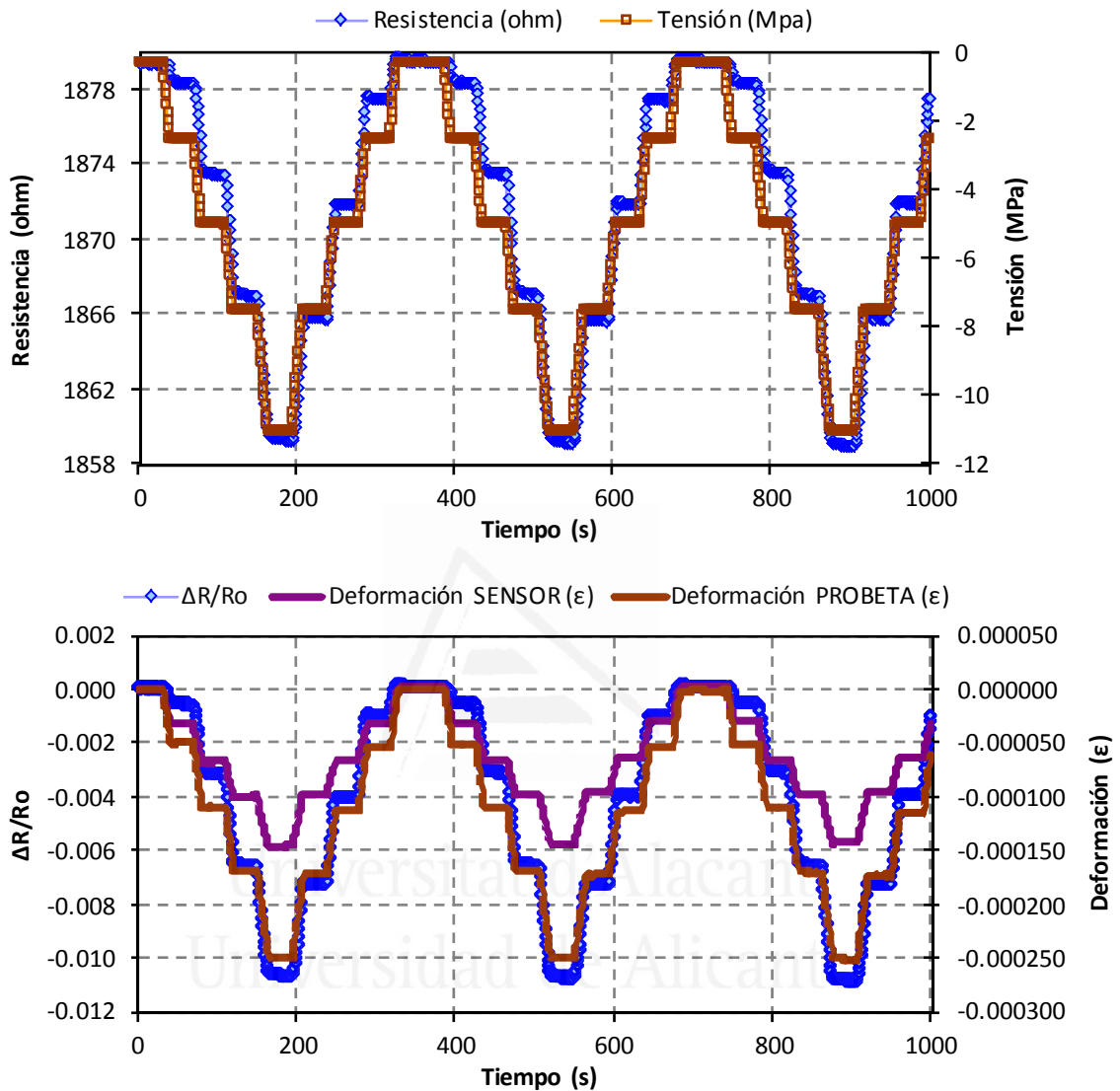


Figura 6-37. Ensayo de repetición de ciclos de carga incremental con escalones de carga mantenida durante 30 segundos y posterior descarga. En la parte superior se muestra la resistencia eléctrica (ohm) y la tensión (MPa), frente al tiempo, y en la parte inferior se muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica, la deformación unitaria del sensor y la deformación unitaria promedio de la probeta, frente al tiempo en segundos.

La Tabla 6-9 muestra, para el ensayo descrito en la Figura 6-37, los valores calculados de factor de galga (FG), como promedio de cada uno de los 4 ciclos a igual carga máxima aplicada, separando entre tramos de carga y de descarga, considerando la medida de deformación unitaria de la probeta y del sensor. Se han añadido los datos estadísticos de desviación estándar y de desviación estándar relativa. Nuevamente, como era de esperar, los factores de galga son superiores para el caso de FG calculado con la deformación del sensor, y aproximadamente en

el mismo orden que la variación ya comentada del 60%. Los valores mostrados son en general similares a los mostrados anteriormente para el ensayo de cargas incrementales.

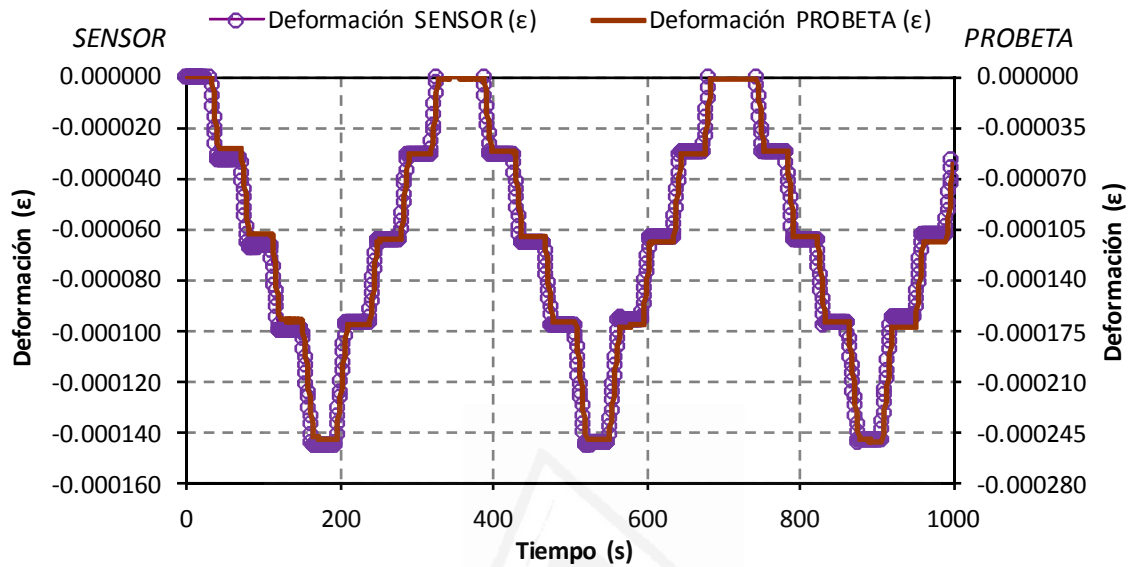


Figura 6-38. Análisis de la deformación unitaria del sensor y de la probeta.

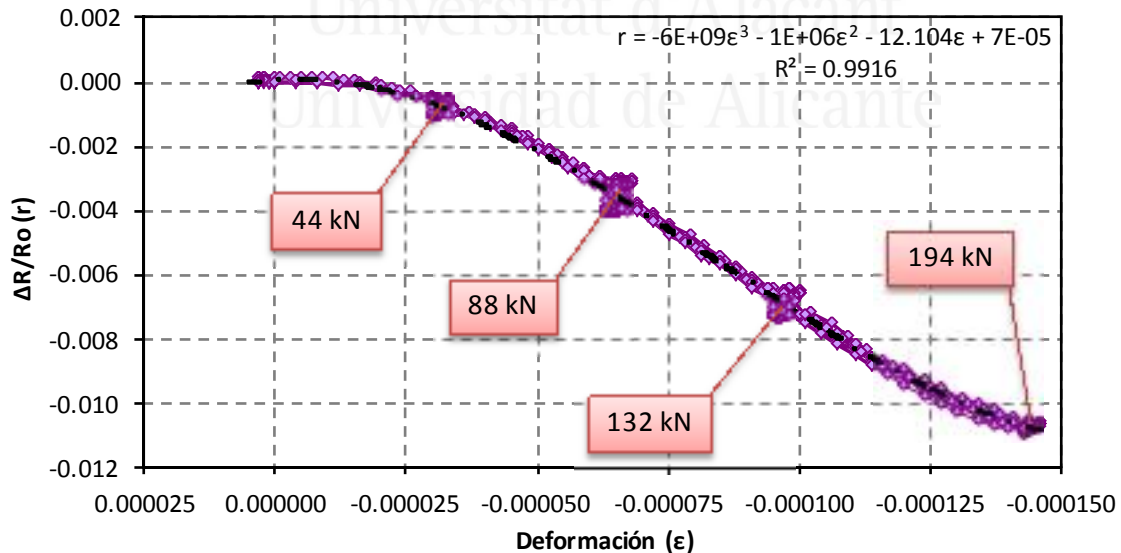


Figura 6-39. Variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria del sensor, del ensayo descrito en la Figura 6-37.

Tabla 6-9. Valores medios de factor de galga (FG) en el ensayo de la Figura 6-37, calculados en base a la deformación longitud media (ϵ) de la probeta cilíndrica (izquierda) y del sensor (derecha), distinguiendo entre semiciclos de carga y de descarga, para cada carga máxima ($Q_{\text{máx}}$) aplicada, incluyendo valores estadísticos de desviación estándar (DE) y desviación estándar relativa (DER).

Q _{máx}	PROMEDIO CICLOS (ϵ probeta)						PROMEDIO CICLOS (ϵ sensor)					
	Carga			Descarga			Carga			Carga		
	FG	DE	DER	FG	DE	DER	FG	DE	DER	FG	DE	DER
44 kN	10.1	0.3	3%	25.4	1.9	8%	14.6	0.6	4%	39.5	3.8	10%
88 kN	46.4	0.9	2%	55.1	2.8	5%	75.0	1.3	2%	95.1	4.0	4%
132 kN	60.2	2.8	5%	63.1	1.4	2%	106.1	3.1	3%	112.0	2.1	2%
194 kN	54.6	2.6	5%	50.4	1.2	2%	93.6	4.2	4%	80.8	2.1	3%

6.2.3.3 Percepción del daño estructural

Comprobada la viabilidad de las pastas de cemento con adición de un 5% de NFC, fabricadas mediante proyección, como sensores capaces de percibir la deformación de elementos estructurales, se plantea el análisis de éstos como sensores capaces de percibir el daño estructural, aplicando cargas de compresión simple. Como se viene comentando se denominará PROBETA al bloque cilíndrico de hormigón y dimensiones $\varnothing 15 \times 30$, en cm, sobre la que se adhieren las pastas cementicias con adición de NFC denominadas SENSORES.

PERCEPCIÓN DEL DAÑO ESTRUCTURAL MEDIANTE SENSORES (SIN GALGAS) ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS

En primer lugar se muestra el estudio llevado a cabo por el método denominado ROTURA 1 en el experimental, correspondiente a cargas incrementales hasta rotura, con escalones de carga mantenida. En estas probetas, del tipo 1, se dispusieron dos galgas perpendiculares y dos paralelas al eje longitudinal, diametralmente opuestas. Ningún sensor dispuso de minigalgas, por lo que se compararán valores de resistencias eléctricas de éstos con tensiones y deformaciones de la probeta.

La Figura 6-40 muestra el diagrama tensión-deformación del ensayo ROTURA 1 de percepción del daño estructural. Se añade el análisis por regresión hasta aproximadamente el 40% de la carga de rotura, así como la ecuación de la recta (cuya pendiente representa el valor del módulo de elasticidad en MPa) y el valor de R^2 . También se detalla la histéresis sufrida con el aumento de la carga aplicada.

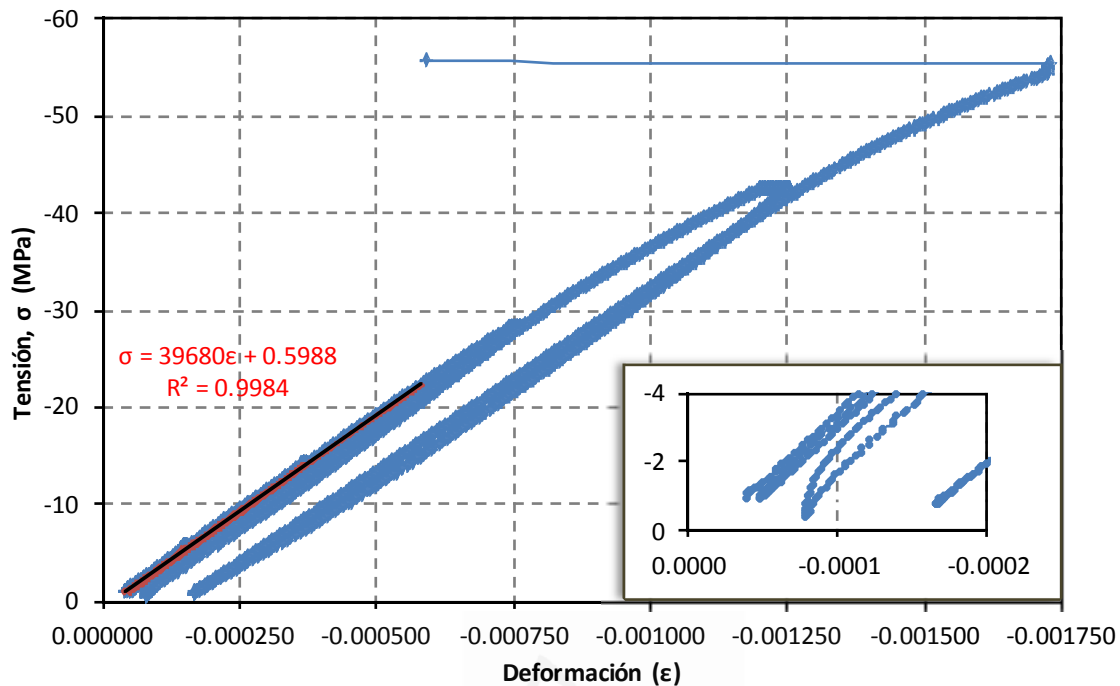


Figura 6-40. Diagrama tensión-deformación de probeta cilíndrica de hormigón en masa, durante ensayo de percepción de daño estructural (método ROTURA 1). Se incluye detalle de histéresis en el origen.

La Figura 6-41 muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica de un sensor y la deformación unitaria longitudinal de la probeta $\varnothing 15 \times 30$ a la que está adherido, frente al tiempo, del ensayo ROTURA 1 de percepción del daño estructural. Los ejes longitudinales se han ajustado para permitir comprobar, en el tramo inicial de cargas bajas, la correlación entre ambos parámetros estudiados. Al igual que en otros ensayos de percepción del daño a cargas elevadas, la $\Delta R/R_0$ se va curvando de manera cada vez más acentuada conforme va incrementándose la carga aplicada. En el tramo final la curvatura se vuelve claramente doble (un punto de inflexión), fenómeno ya comentado anteriormente para el caso de percepción del daño estructural en probetas de pasta de cemento con adición de NFC y dimensiones $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. No obstante este efecto es mucho menos acentuado aquí que en aquel caso. El motivo parece claro; en el caso de probetas prismáticas con adición de NFC la propia probeta es el sensor. Las deformaciones unitarias alcanzadas en la rotura eran de casi 8000 microdeformaciones y el efecto de doble curvado de la $\Delta R/R_0$ se podía apreciar a partir de las 1000 microdeformaciones, aproximadamente. En el caso de sensores adheridos a probetas de hormigón, la deformación de rotura de ésta, apenas alcanza las 1800 microdeformaciones, sin embargo la deformación transmitida al sensor debe ser bastante inferior (60% según se comprobó en el apartado 6.2.3.2). Por otro lado, los escalones de carga

mantenida no aportan problemas de estabilidad en la medida de la percepción de la deformación.

Por lo tanto, estos sensores, cuyas deformaciones últimas pueden ser 3 o 4 veces superiores a las del hormigón, no parecen ser adecuados para percibir el daño de las estructuras en las que se encuentren adheridos. Las deformaciones no lineales en el estado de plasticidad del hormigón quedan reflejadas en los sensores por la doble curvatura experimentada, por lo que podría concluirse que proporcionan información sobre el comienzo del daño, aunque no tanto de la proximidad al momento de la rotura en sí.

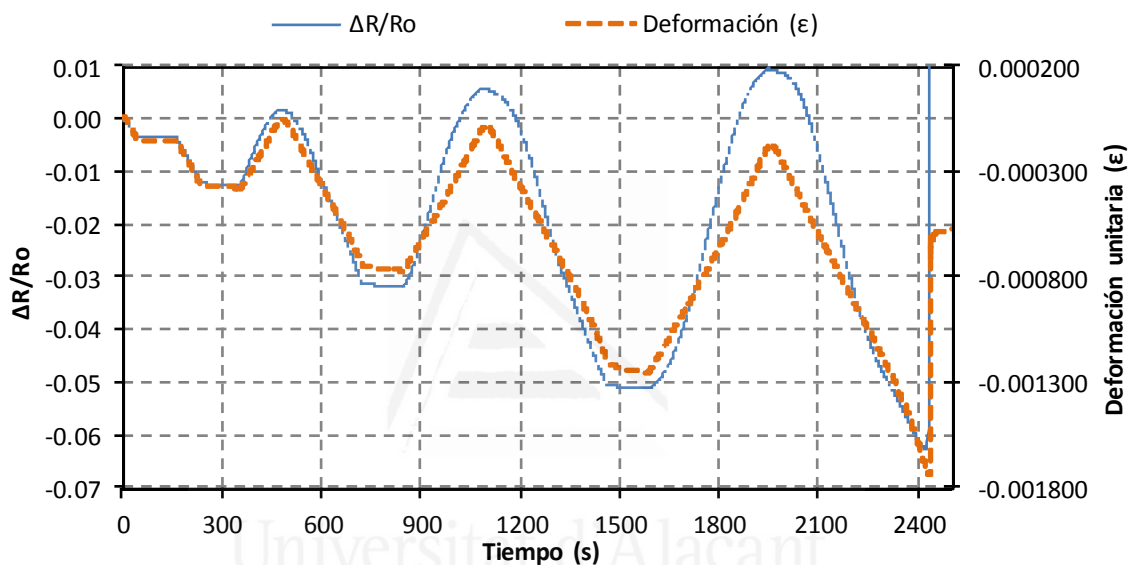


Figura 6-41. Variación unitaria de la resistencia eléctrica de un sensor y deformación unitaria longitudinal de la probeta $\varnothing 15 \times 30$ a la que está adherido, frente al tiempo, del ensayo ROTURA 1 de percepción del daño estructural.

PERCEPCIÓN DEL DAÑO ESTRUCTURAL MEDIANTE SENSORES (CON GALGAS) ADHERIDOS A PROBETAS CILÍNDRICAS

Se muestra a continuación un ejemplo de ensayo en el que sí se colocó una minigalga extensométrica en uno de los sensores. Los resultados corresponden al ensayo denominado ROTURA 2, descrito en la parte experimental del presente estudio, consistente en cuatro ciclos de carga-descarga, hasta rotura. Las probetas cilíndricas, del tipo 2, disponían de dos galgas extensométricas situadas paralelas al eje longitudinal y diametralmente opuestas entre sí.

La Figura 6-42 muestra el diagrama tensión-deformación de una probeta cilíndrica de hormigón en masa, durante el ensayo de percepción de daño estructural, según el método ROTURA 2, indicándose además la rama elástica así como la fórmula obtenida por el análisis de regresión de la misma y el valor de R^2 .

Una vez sobrepasado el tramo elástico se comprueba el efecto de histéresis, es decir, la no recuperación de la deformación inicial, sufrido al descarga.

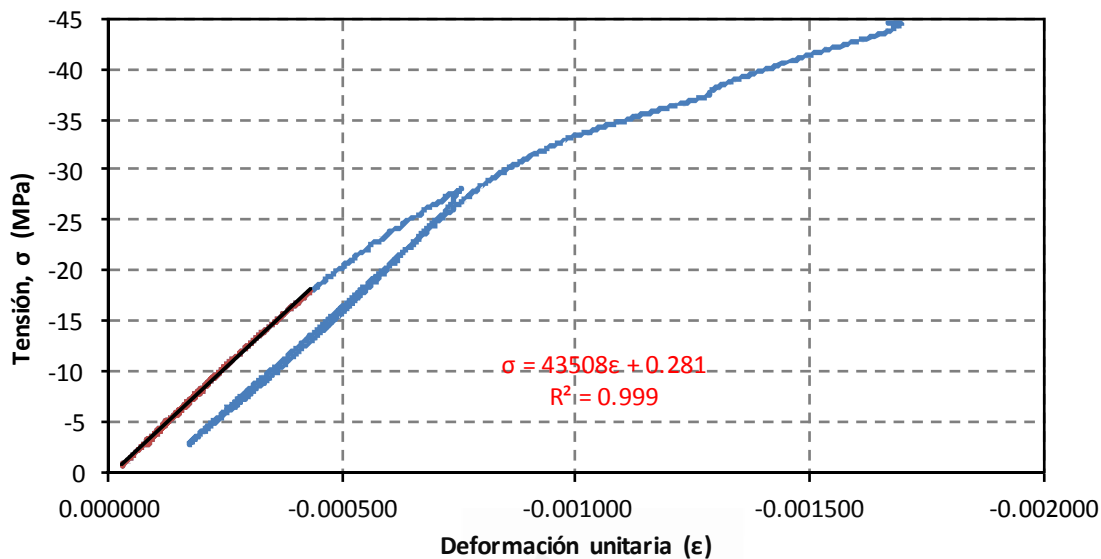


Figura 6-42. Diagrama tensión-deformación hasta rotura, de probeta cilíndrica de hormigón en masa, durante ensayo de percepción de daño estructural (método ROTURA 2).

El esquema de tensiones aplicadas así como las deformaciones de la probeta y del sensor quedan reflejadas en la Figura 6-43. Por otro lado la Figura 6-44 muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica y la deformación unitaria de un sensor, así como la deformación unitaria longitudinal de la probeta $\varnothing 15 \times 30$ a la que está adherido, frente al tiempo, del ensayo ROTURA 2, de percepción del daño estructural. Los dos ejes verticales se han ajustado para comprobar en primer lugar la correspondencia entre la deformación de la probeta y la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$) experimentada por el sensor. Efectivamente ambas coinciden durante todo el ensayo salvo en el tramo final del tercer ciclo e inicial del último. Ajustando el eje para hacer coincidir $\Delta R/R_0$ en este caso con la deformación del sensor se obtiene igual correspondencia en los dos primeros ciclos (siendo esta deformación aproximadamente un 50% de la de la probeta). No obstante a partir de la descarga del tercer ciclo y durante la carga del cuarto ciclo se muestran deformaciones algo menores. Se aprecia un cambio a partir del segundo 900 donde no hay prácticamente variación de la deformación del sensor (permanece casi horizontal) contrastando con un aumento de la deformación de la probeta así como de la $\Delta R/R_0$ del sensor. El vértice del tercer ciclo, a los 450 segundo aproximadamente, corresponde con una carga de unos 28 MPa, es decir, algo más del 60% de la carga última (44.8 MPa), por lo que la probeta de hormigón ya ha comenzado a plastificar. Este tramo plástico queda

perfectamente reflejado tanto en las deformaciones unitarias obtenidas por las galgas adheridas a la probeta y al sensor (pasan de ser rectas a curvas), como en la $\Delta R/R_0$ del sensor (aparece la doble curvatura ya comentada). La misma discusión realizada para los ensayos tipo ROTURA 1 es aquí aplicable.

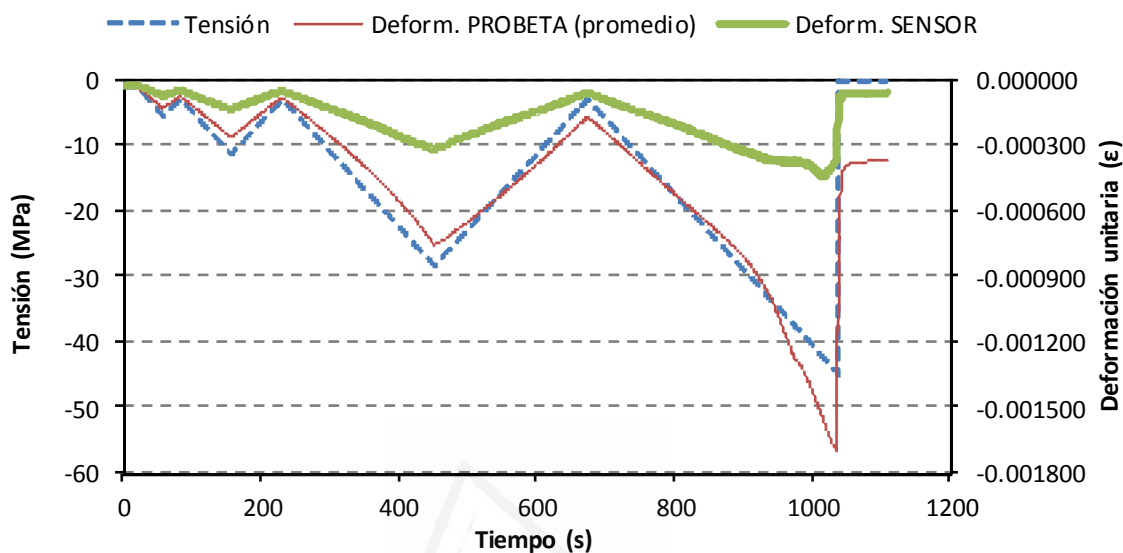


Figura 6-43. Tensiones aplicadas (línea discontinua) y deformaciones unitarias (promedio) registradas por la probeta (línea continua fina) y el sensor (línea continua gruesa), frente al tiempo, del ensayo de percepción de daño estructural (método ROTURA 2).

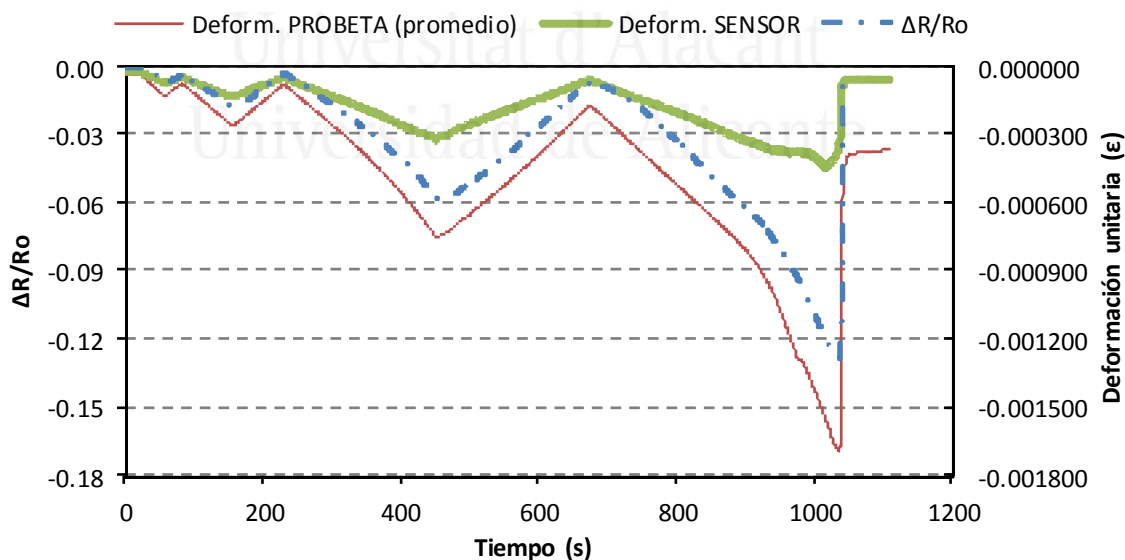


Figura 6-44. Variación unitaria de la resistencia eléctrica, $\Delta R/R_0$ (línea discontinua), deformación unitaria de un sensor (línea continua gruesa) y deformación unitaria longitudinal (promedio) de la probeta $\varnothing 15 \times 30$ a la que está adherido (línea continua fina), frente al tiempo, del ensayo ROTURA 2, de percepción del daño estructural.

6.2.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente estudio son:

1. Las pastas de cemento con adición de un 5% de NFC, fabricadas mediante proyección, son viables para su uso como sensores adheridos a estructuras sometidas a cargas de compresión uniaxial, capaces de percibir la deformación de éstas, dentro del régimen elástico.
2. Dichos sensores deben ser previamente calibrados.
3. La percepción es viable a partir de unas 40 microdeformaciones, por lo que estos sensores podrían ser especialmente interesantes para aplicaciones reales.
4. La pérdida de linealidad entre la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$) y la deformación unitaria (ϵ) de los sensores estudiados, podría indicar el estado de plasticidad de las estructuras a las que están adheridos. No obstante, no se han encontrado evidencias por las que se pudiera prever adecuadamente el daño estructural.
5. El análisis de regresión mediante polinomios de tercer grado o funciones sigmoideas, a pesar de la más compleja interpretación física, permite aproximarse al fenómeno de la percepción de la deformación con más precisión que el factor de galga.

6.3 ESTUDIO 3: SENSORES ADHERIDOS A UN ELEMENTO ESTRUCTURAL (VIGA DE H.A.)

6.3.1 INTRODUCCIÓN

Una vez comprobada la viabilidad del uso de pastas cementicias con adición de NFC como sensores para la percepción de la deformación en probetas aisladas y como sensores adheridos a probetas cilíndricas ($\varnothing 15 \times 30$, en cm), se plantea el implementarlas a un elemento estructural.

En este apartado se estudia la percepción de la deformación y del daño estructural en una viga de hormigón armado (HA), mediante sensores fabricados a partir de pasta de cemento con adición de nanofibras de carbono (NFC), adheridos a la cara superior de la misma (cara comprimida). Dicha percepción se consigue gracias a la relación entre los cambios en la resistencia eléctrica detectados en los sensores y las deformaciones unitarias, en este caso, experimentadas por la propia viga y detectadas mediante el uso de galgas extensométricas.

Se fabricaron dos tipos de sensores a base de pasta de cemento EN 197-1 CEM I 52.5-R con adición de un 2% de NFC respecto a la masa de cemento, con relación agua/cemento (a/c) de 0.5 y sin plastificante. El primero de ellos fue una placa de dimensiones $20 \times 16 \times 0.7$ cm³ vertida directamente sobre la viga. El segundo tipo consistió en tres sensores de dimensiones $2 \times 2 \times 8$ cm³ fabricados en moldes especiales y posteriormente adheridos a la viga. Ambos tipos de sensores se unieron a la viga mediante una resina epoxi bicomponente para uniones, Sikadur-32 N, suministrado por SIKA, S.A.U.

Para el estudio de percepción de la deformación se realizaron distintos ensayos sobre la viga, mediante ciclos de carga y descarga, siempre dentro del régimen elástico para obtener resultados reversibles y reproducibles.

Para el estudio de daño estructural se cargó el elemento estructural hasta rotura, monitorizando las variaciones de resistencia eléctrica del sensor tipo placa y del sensor de $2 \times 2 \times 8$ cm³ central, y las deformaciones unitarias de la viga en puntos próximos a éstos mediante galgas extensométricas adheridas a la viga.

En la Figura 6-45 se muestra un esquema de la viga de HA, los sensores de NFC adheridos de $2 \times 2 \times 8$ cm³, denominados s1, s2 y s3, el sensor tipo placa extendida, de dimensiones $20 \times 16 \times 0.7$ cm³, dividida en dos zonas denominadas s4 y s5, así como las dos galgas extensométricas (G1 y G2) mediante las cuales se pudo monitorizar la deformación de la viga en puntos próximos a los sensores. Se indica con flechas el lugar de aplicación de la carga.

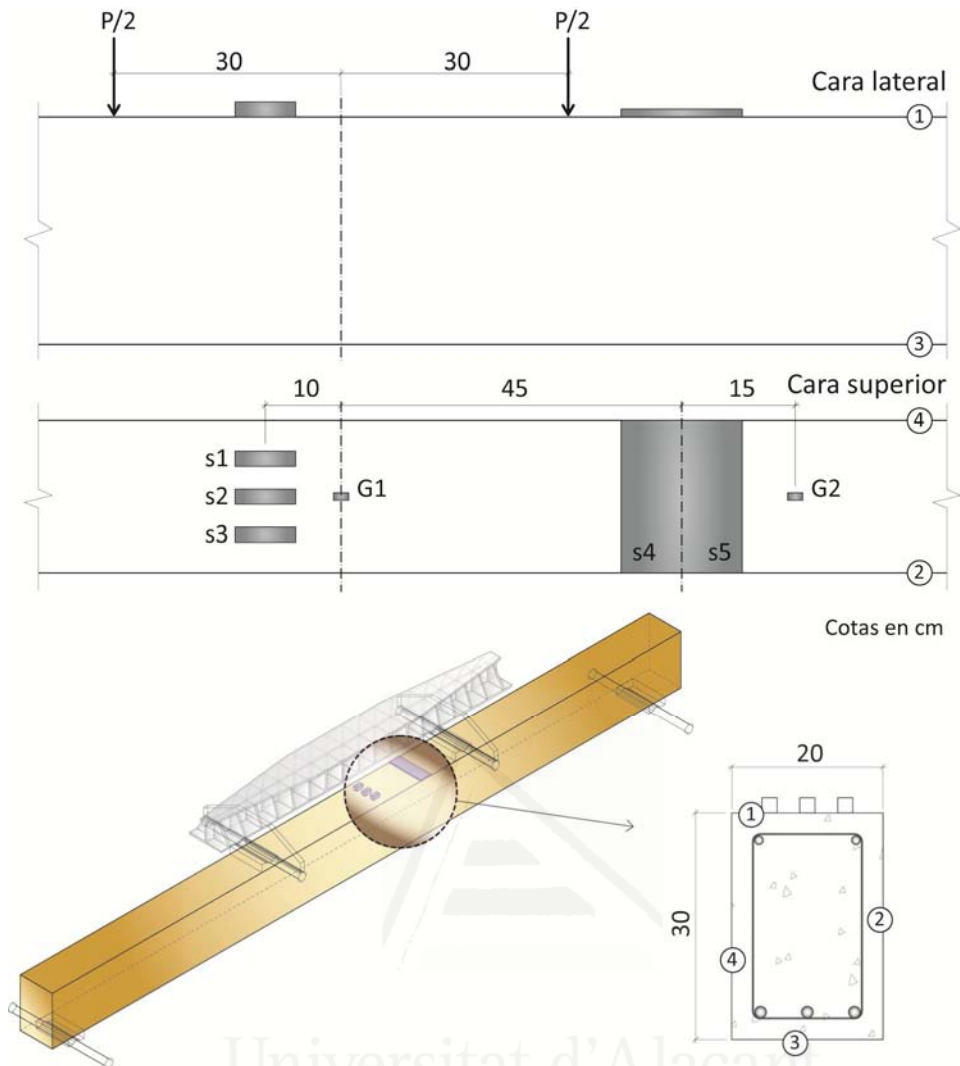


Figura 6-45. Esquema de la viga de HA, sensores de NFC adheridos de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$, denominados s1, s2 y s3, sensor tipo placa de $20 \times 16 \times 0.7 \text{ cm}^3$ dividida en dos zonas, s4 y s5, y galgas extensométricas (G1 y G2). Se indica con flechas el lugar de aplicación de la carga.

6.3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.3.2.1 Viga de hormigón armado

Previamente a la realización de este estudio, en el Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana de la Universidad de Alicante, se fabricó una viga de hormigón armado, de dimensiones $0.2 \times 0.3 \times 3.9 \text{ m}^3$, cuya sección se detalla en la Figura 6-46. En el momento de realización de los ensayos de percepción de la deformación, la edad de la viga era de más de año y medio. Según los datos facilitados por el Departamento, en ese momento la viga contaba con una resistencia de unos 45 MPa (con resistencia característica a 28 días de unos 30.5 MPa) y un módulo de elasticidad de unos 38.5 GPa.

Antes de la colocación de los sensores de NFC la viga había sido ensayada en múltiples ocasiones, presentando fisuras en la cara inferior. Todos los sensores fabricados para este estudio se adhirieron a la cara superior de la viga.

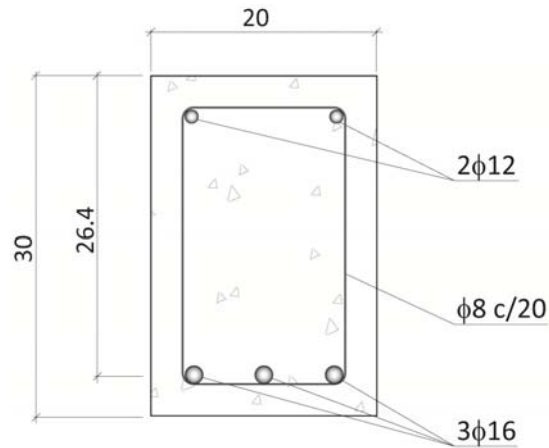


Figura 6-46. Sección de la viga de hormigón armado.

6.3.2.2 Placa 20x16x0.7 cm³

Se fabricó un sensor de pasta de cemento con un 2% de adición de NFC respecto a la masa de cemento. Se empleó agua destilada, con relación agua/cemento (a/c) de 0.5, sin plastificante, y dimensiones 20x16x0.7 cm³. El cemento utilizado fue EN 197-1 CEM I 52.5-R, de características indicadas en la Tabla 3-1. Las NFC, del tipo GANF-4, suministradas por Grupo Antolín, S.A., se dispersaron previo al amasado mediante el procedimiento descrito en 3.1.2.2. El amasado se realizó a mano durante 5 minutos. La superficie sobre la que se aplica la pasta se preparó inicialmente, lijándola para conseguir planitud y adherencia. Como unión entre la viga y la pasta de cemento fresca se aplicó una resina epoxi bicomponente para uniones, Sikadur-32 N suministrado por SIKA, S.A.U. Antes del vertido de la pasta se colocaron los cables eléctricos en su posición definitiva (embebidos en la pasta). La Figura 6-47 muestra la pasta recién extendida. Pasadas 24h del vertido y enrasado de la pasta, se procedió al desmoldado y curado durante 28 días con paños humedecidos.

La placa se estudió en dos mitades independientes, de 8 cm cada una. En cada mitad la separación entre los cables extremos fue de 6 cm (introducción de la corriente eléctrica) y de 4 cm los interiores (lectura de voltaje). El método de medida fue el de 4 puntas en los cables, ya descrito. La ubicación de la placa queda indicada en la Figura 6-45.

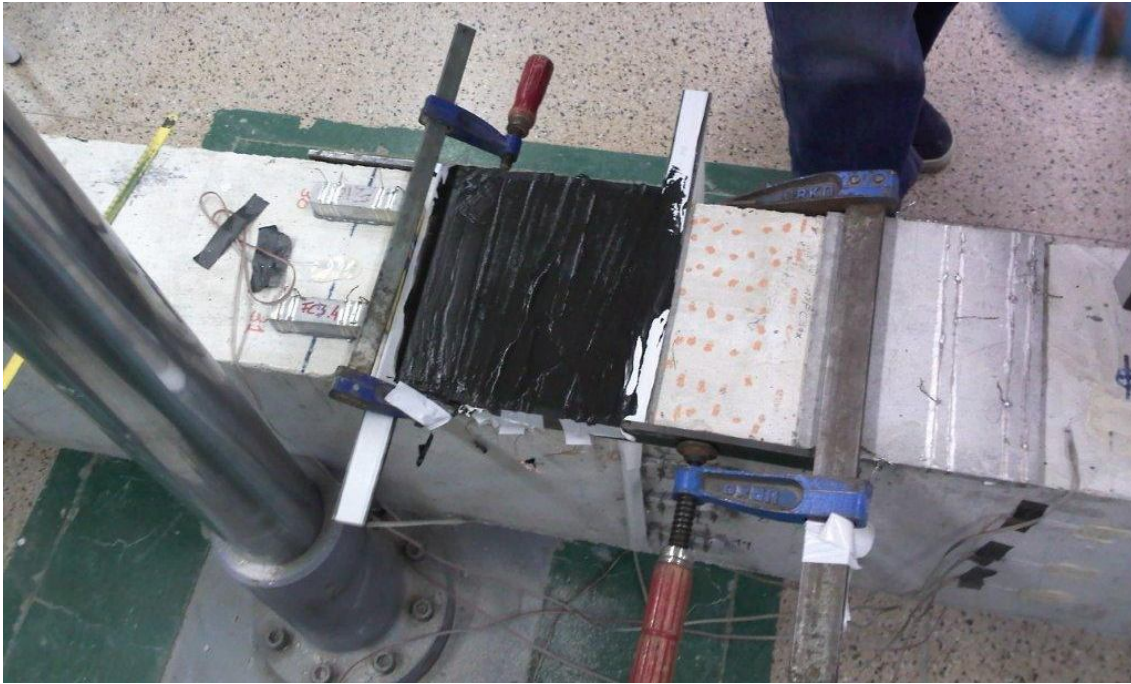


Figura 6-47. Sensor tipo placa extendida, de pasta de cemento con adición de un 2% de NFC, sobre viga de hormigón armado.

6.3.2.3 Sensores $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$

Se fabricaron 3 sensores de pasta de cemento con un 2% de adición de NFC, con relación agua/cemento (a/c) de 0.5, sin plastificante, y dimensiones $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$. El cemento utilizado fue EN 197-1 CEM I 52.5-R, de características indicadas en la Tabla 3-1. Las fibras se dispersaron, previo al amasado, mediante el procedimiento descrito en 3.1.2.2. El amasado se realizó a mano durante 5 minutos. Pasadas 24h se desmoldaron y conservaron en cámara húmeda durante 28 días. Tras el curado, a modo de electrodos, se pintaron bandas perimetrales de aproximadamente 1 mm de espesor en los sensores, con pintura de plata (Pelco Conductive Silver 187, suministrada por Ted Pella Inc., USA) a uno y dos centímetros de las caras menores. Una vez seca se rodeó con cable de cobre y se repintó igualmente con pintura de plata; la separación entre electrodos exteriores (entre los que se aplica la corriente eléctrica) fue de 6 cm y entre interiores (donde se registra la diferencia de potencial) de 4 cm. A las 24h los sensores se adhirieron a la viga mediante una resina epoxi bicomponente para uniones, Sikadur-32 N, suministrado por SIKA, S.A.U. La posición en la que se ubicaron los sensores queda indicada en la Figura 6-45.

6.3.2.4 Ensayos

Los ensayos se realizaron en una prensa tipo pórtico, modelo ME-406/30, suministrada por Servosis S.A. Se utilizó un multímetro digital Keithley 2002 y una fuente de corriente Keithley 6220, ambos de National Instruments. Las galgas preexistentes en la viga se conectaron a un extensómetro modelo Vishay P3, suministrado por Vishay Micro-Measurements. Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos distintos para el estudio de percepción de la deformación y de percepción de daño. La Figura 6-48 muestra el primero de ellos y la Figura 6-49 el segundo. En todos los casos se precargó la viga previo a cada ensayo con 2 kN.

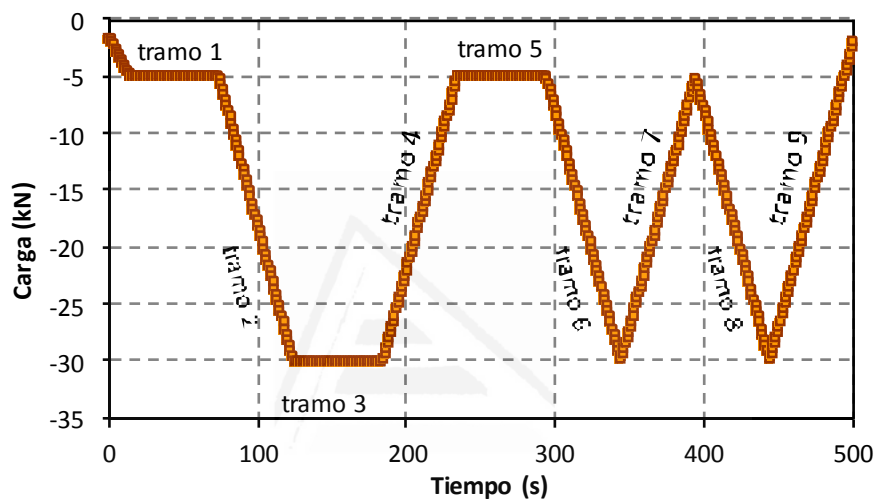


Figura 6-48. Tipo de ensayo para percepción de la deformación en viga de HA y nomenclatura de tramos.

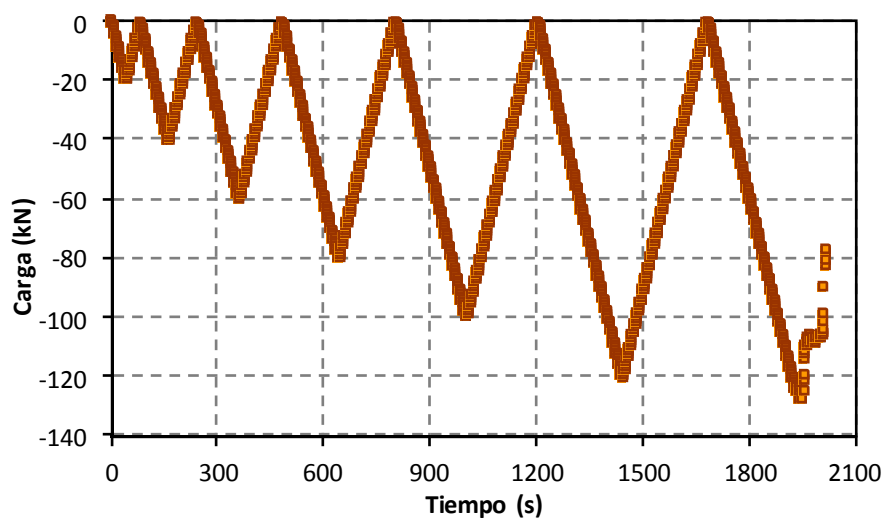


Figura 6-49. Tipo de ensayo para percepción de daño en viga de HA.

6.3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.3.1 Percepción de la deformación en sensor tipo placa

La Figura 6-50 muestra un ensayo de percepción de la deformación en viga de HA, mediante sensor tipo placa con cables embebidos. Se muestra la $\Delta R/R_0$ del sensor y la deformación unitaria (ϵ), frente al tiempo en segundos. Esta deformación corresponde a los datos registrados por la galga situada más próxima al sensor (G2), en la cara superior de la viga.

Se observa que aunque existe una clara correlación entre ambos parámetros estudiados, la precisión es algo inferior a la obtenida en estudios anteriores. Estos resultados se achacan a que la viga en esta zona experimentó una variación de la deformación unitaria de únicamente unas 180 microdeformaciones. Siguiendo con los razonamientos ya indicados a lo largo del presente documento, las deformaciones sufridas por el sensor deben ser sensiblemente inferiores a las de la viga, posiblemente por debajo de las 100 microdeformaciones; zona de cierta insensibilidad como se ha venido comentando.

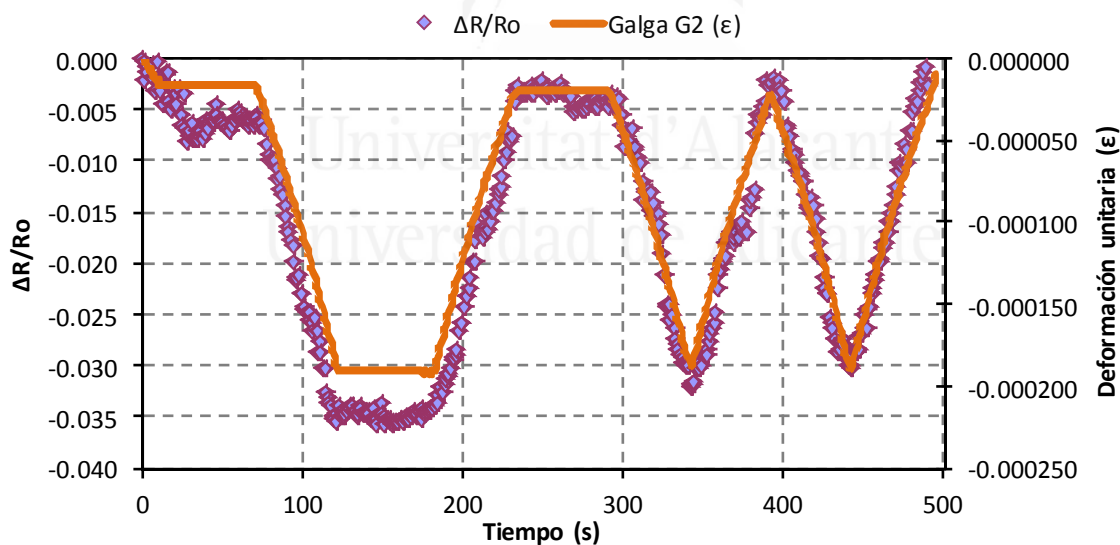


Figura 6-50. Ensayo de percepción de la deformación en viga de HA, mediante sensor tipo placa. Se muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$) del sensor y la deformación unitaria (ϵ) en la galga G2, frente al tiempo en segundos.

A partir de estos datos se puede analizar la $\Delta R/R_0$ respecto a la deformación unitaria, según se muestra en la Figura 6-51. Aunque la deformación que se puede deducir del sensor sigue estando en la zona de baja precisión, el

comportamiento frente a la percepción de la deformación parece suficientemente aceptable.

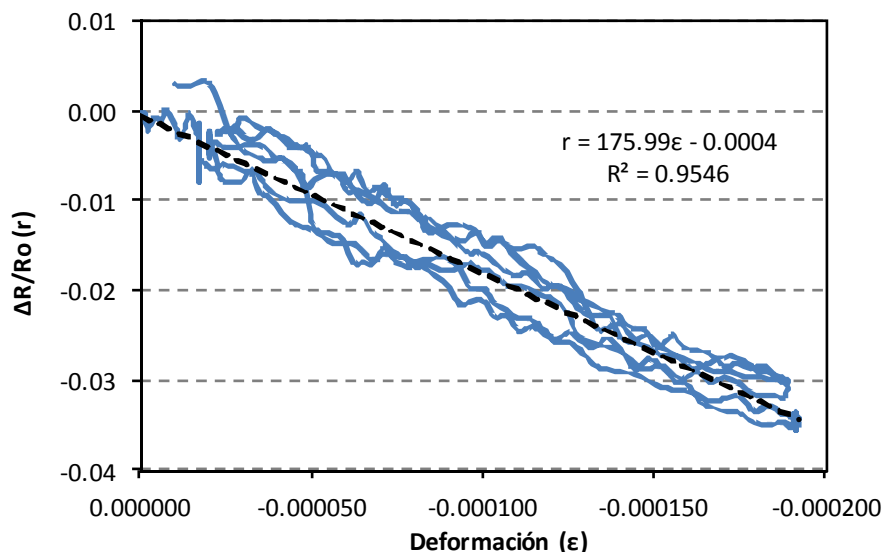


Figura 6-51. Variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria, correspondiente al ensayo descrito en la Figura 6-50. Se incluye línea de tendencia, fórmula (línea discontinua) y valor de R^2 .

6.3.3.2 Percepción de la deformación en sensores de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$

La Figura 6-52 muestra un ensayo de percepción de la deformación en viga de HA, mediante sensor de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$. Se representa $\Delta R/R_o$ y la deformación unitaria (ϵ), frente al tiempo en segundos. La deformación corresponde a los datos registrados por la galga situada más próxima al sensor, es decir, la situada en la sección central de la viga, en la cara superior (G1). En este caso, sección de máxima curvatura de la viga, las deformaciones obtenidas son las mayores (a compresión), para iguales cargas aplicadas. Se alcanzan las 300 microdeformaciones, comprobándose mejor percepción de la deformación que en el caso del sensor tipo placa. Destaca además la estabilidad de la medida en las zonas de escalones de carga mantenida.

La Figura 6-53 muestra $\Delta R/R_o$ frente a la deformación unitaria, a partir de la Figura 6-52. La curva obtenida se ha ajustado por regresión tanto a una línea recta como a una ecuación polinómica. Recordar aquí que la deformación unitaria corresponde a la de la viga y no a la del sensor, lo que dificulta el análisis del factor de galga (FG), pero permite comprobar la correlación de $\Delta R/R_o$ obtenida del sensor con aquella (deformación unitaria de la viga). Además insistir de nuevo en la mayor adecuación al fenómeno de la percepción de la deformación mediante ajustes polinómicos (o mediante funciones sigmoideas) que mediante los ajustes lineales implícitos en el cálculo del FG. Las curvas obtenidas son muy similares a

las de estudios previamente presentados en este documento. Se sigue observando el tramo inicial de baja precisión por ser la curva obtenida muy horizontal (correspondiente a cargas y deformaciones bajas), seguido de un tramo mucho más vertical (con el aumento de la carga y la deformación) y por tanto de mayor sensibilidad. Se podría concluir que, bajo ciertas condiciones de deformación mínima a compresión y calibración previa, los sensores estudiados son válidos para predecir el comportamiento tensional de elementos estructuras reales.

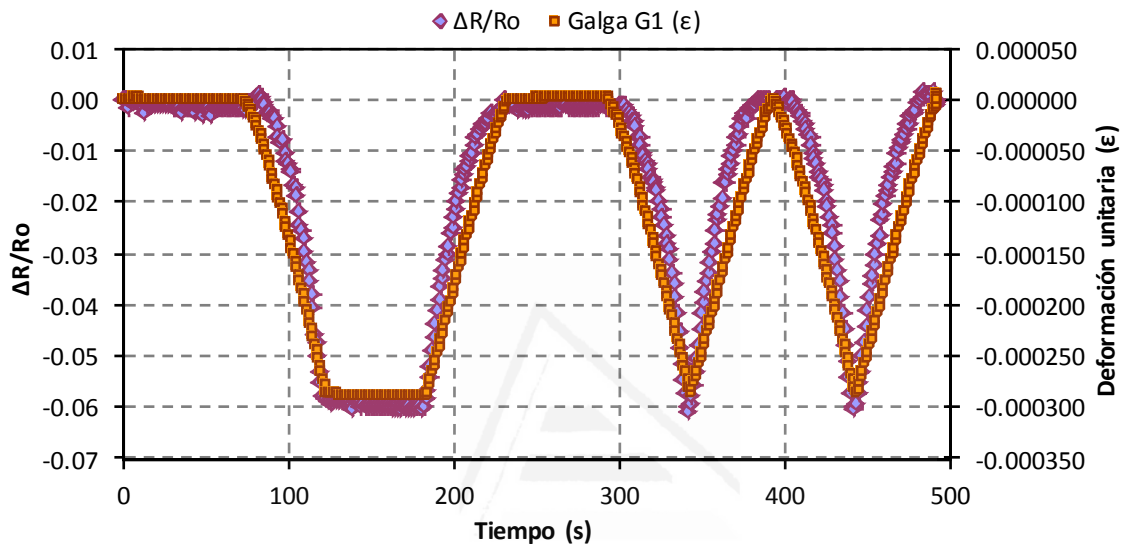


Figura 6-52. Ensayo de percepción de la deformación en viga de HA, mediante sensor de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$. Se muestra la $\Delta R/R_o$ del sensor y la deformación unitaria (ϵ) registrada en la galga G1, frente al tiempo en segundos.

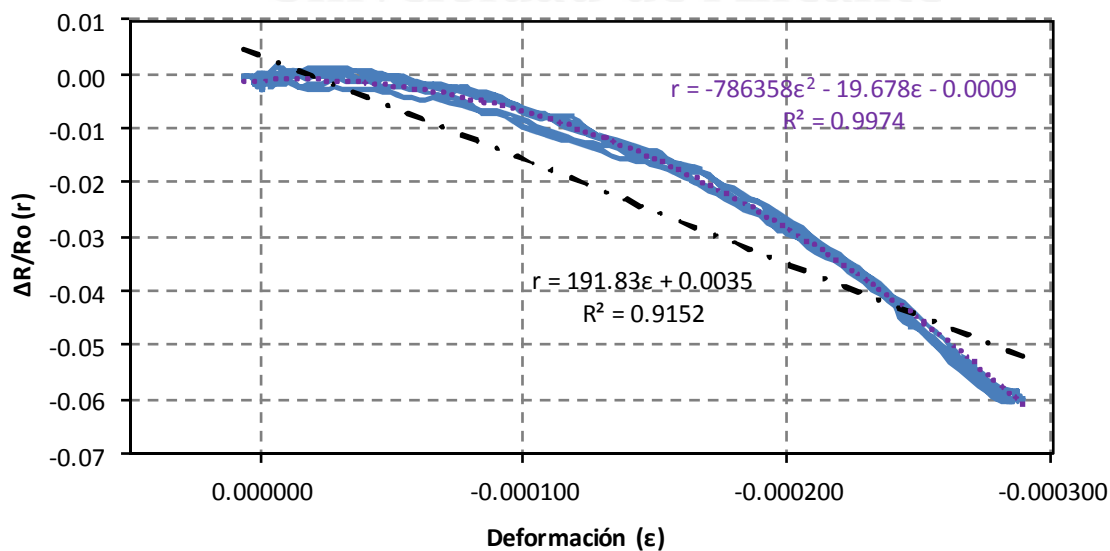


Figura 6-53. Diagrama $\Delta R/R_o$ del sensor frente a la deformación unitaria (ϵ) de la viga, del ensayo mostrado en la Figura 6-52. Se incluye ajuste lineal y polinomial.

6.3.3.3 Percepción de daño en sensor tipo placa

La Figura 6-54 muestra el ensayo de percepción de daño estructural en viga de HA. Se muestra la $\Delta R/R_0$ correspondiente al sensor tipo placa de pasta de cemento con adición de un 2% de NFC respecto a la masa de cemento, y la deformación unitaria (ϵ) de la galga adherida a la viga más próxima a la placa (G2), frente al tiempo de ensayo en segundos.

Se observa en primer lugar la prácticamente nula precisión a cargas bajas. Por otro lado destaca la elevada variación unitaria de la resistencia eléctrica, alcanzando el 50% en el momento de rotura. Esto daría lugar a factores de galga elevados, pero se debe remarcar que estos valores serían inexactos debido a:

- En primer lugar el hecho ya reiterado de que no se ha controlado la deformación real del sensor, sino la de la viga en las proximidades del sensor.
- Y en segundo lugar el posible deterioro de los electrodos (cables de cobre embebidos en la pasta) por oxidación, lo que implica una elevada resistencia de contacto. Podría ser ésta la causa principal de que la correlación entre resistencia eléctrica y deformación no sea suficientemente buena para describir un comportamiento adecuado de la percepción de la deformación, y menos aun para predecir la rotura.

Por otro lado, cabe recordar que el ensayo consistió en la aplicación de ciclos de carga-descarga incrementando en cada uno de ellos la carga máxima aplicada en 20 kN. El sexto ciclo alcanzó los 120 kN de carga máxima, produciéndose la rotura a 126.8 kN. Por ello la variación de la deformación máxima es prácticamente nula entre el máximo del sexto ciclo y la rotura.

Tratando de aproximarse algo más al fenómeno, la Figura 6-55 remarca los valores máximos de la deformación unitaria y de la variación unitaria de la resistencia eléctrica, a partir de la Figura 6-54. Se comprueba que el comportamiento es distinto para los valores máximos de ambos parámetros ($\Delta R/R_0$ y deformación). Considerando sólo los valores máximos, entre el cuarto ciclo (aproximadamente 60% de la carga última y de la deformación última, y 73% del valor máximo de $\Delta R/R_0$, alcanzado en la rotura) y el sexto ciclo (aproximadamente 95% de la carga última y de la deformación última, y 93% del valor máximo de $\Delta R/R_0$, alcanzado en la rotura), la variación unitaria de la resistencia eléctrica en esta zona parece indicar la plastificación del elemento estructural. No obstante no parece posible predecir la rotura.

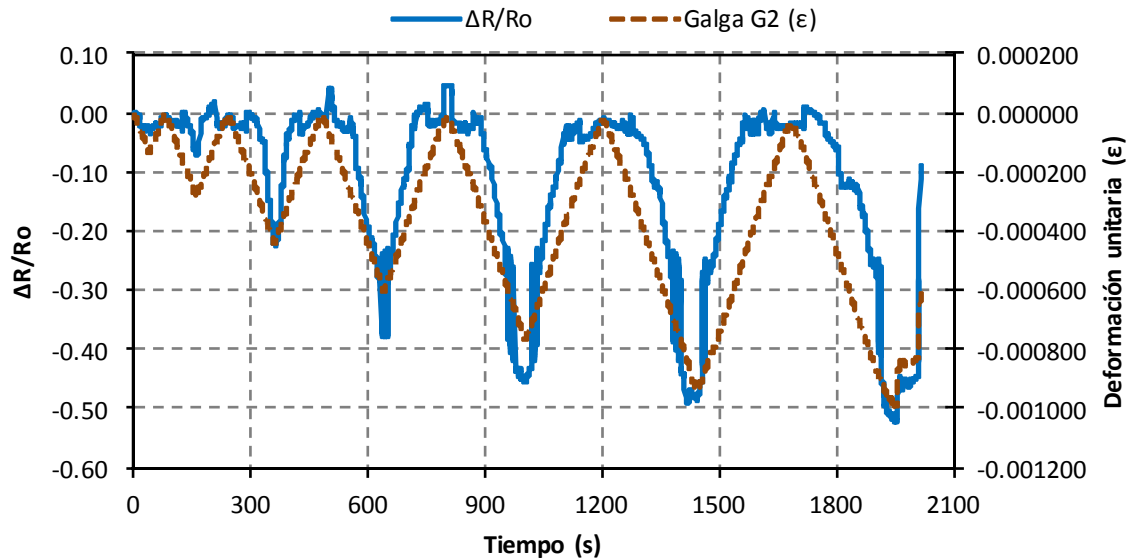


Figura 6-54. Ensayo de percepción de daño estructural en viga de HA, mediante sensor tipo placa con cables embebidos. Se muestra $\Delta R/R_o$ del sensor y la deformación unitaria (ϵ) de la galga G2, frente al tiempo en segundos.

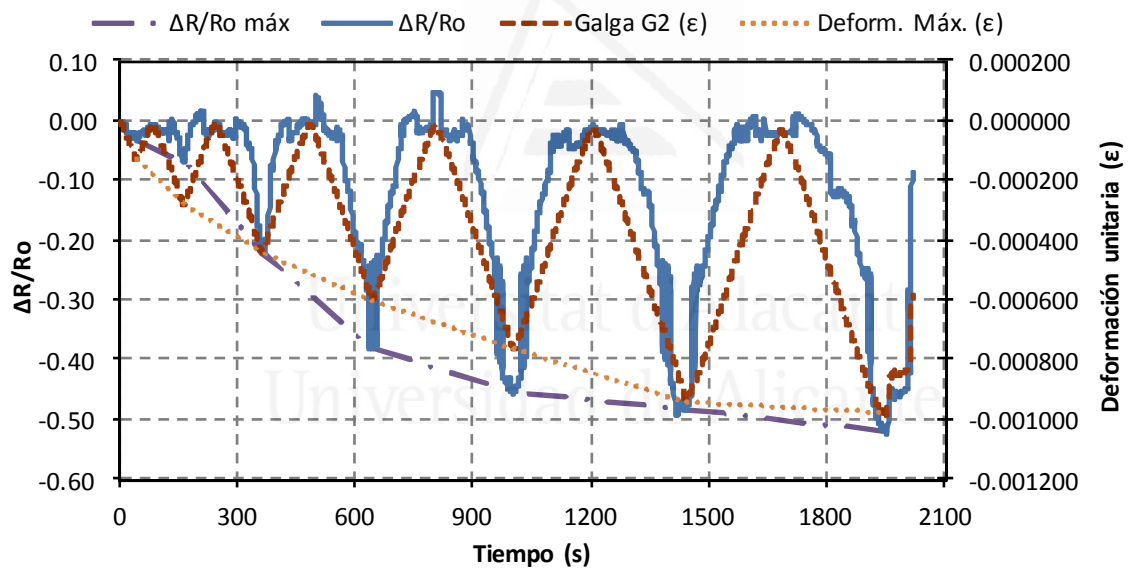


Figura 6-55. Análisis de la Figura 6-54 remarcando los valores máximos de la deformación unitaria de la galga G2 (línea de puntos) y de la variación unitaria de la resistencia eléctrica (línea de punto y raya).

6.3.3.4 Percepción de daño en sensores de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$

En el mismo ensayo de percepción del daño estructural analizado en el apartado anterior para el sensor tipo placa, se monitorizó, además, el sensor central (s2) de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$ de pasta de cemento con adición de un 2% de NFC, también adherido a la viga.

La Figura 6-56 muestra el ensayo de percepción de daño estructural en viga de HA, con los registros de $\Delta R/R_0$ correspondiente al sensor central (s2) de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$ y la deformación unitaria (ϵ) de la galga adherida a la viga más próxima al sensor (G1), frente al tiempo de ensayo en segundos. Se comprueba de nuevo la correlación entre los parámetros expuestos.

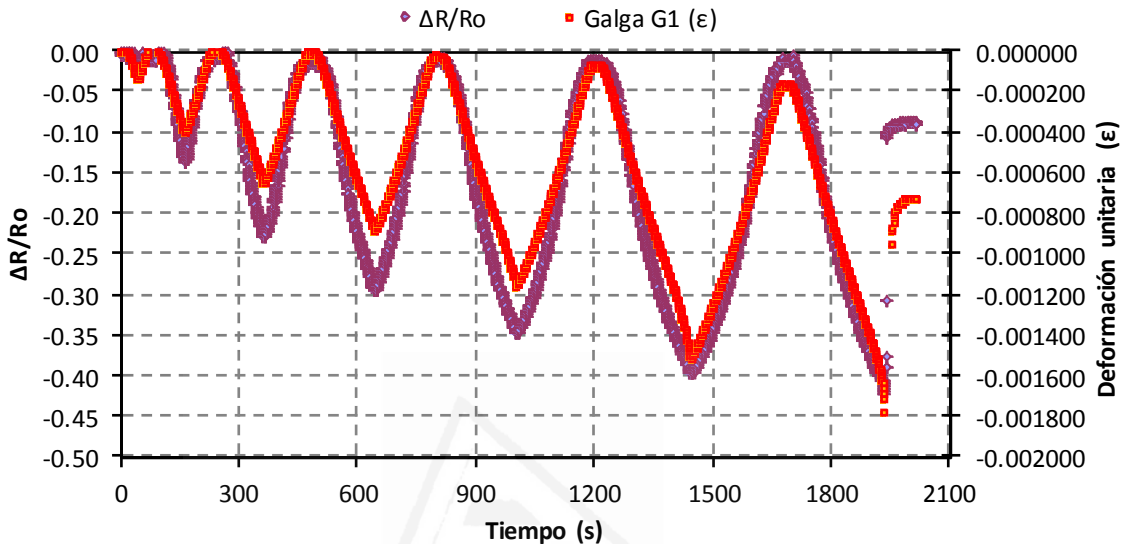


Figura 6-56. Ensayo de percepción de daño estructural en viga de HA, mediante sensor s2, de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$. Se muestra $\Delta R/R_0$ de s2 y la deformación unitaria (ϵ) de G1, frente al tiempo en segundos.

La Figura 6-57 muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica de s2, frente a la deformación unitaria de G1, a partir de la Figura 6-56. La curva obtenida se ha ajustado por regresión tanto a una línea recta como a una ecuación polinómica. Una vez más este último caso se aproxima mejor al fenómeno.

Así, la monitorización de $\Delta R/R_0$ del sensor podría determinar la deformación unitaria sufrida por el elemento estructural en el punto en el que se encuentra adherido y por tanto se podría calcular el estado tensional. Sin embargo, aunque al igual que en casos anteriores se observa una desviación de la linealidad de los valores máximos de $\Delta R/R_0$ superado el estado de plastificación de la viga, no se han encontrado tendencias claras que permitieran predecir anticipadamente la rotura del elemento estructural a partir de estos parámetros.

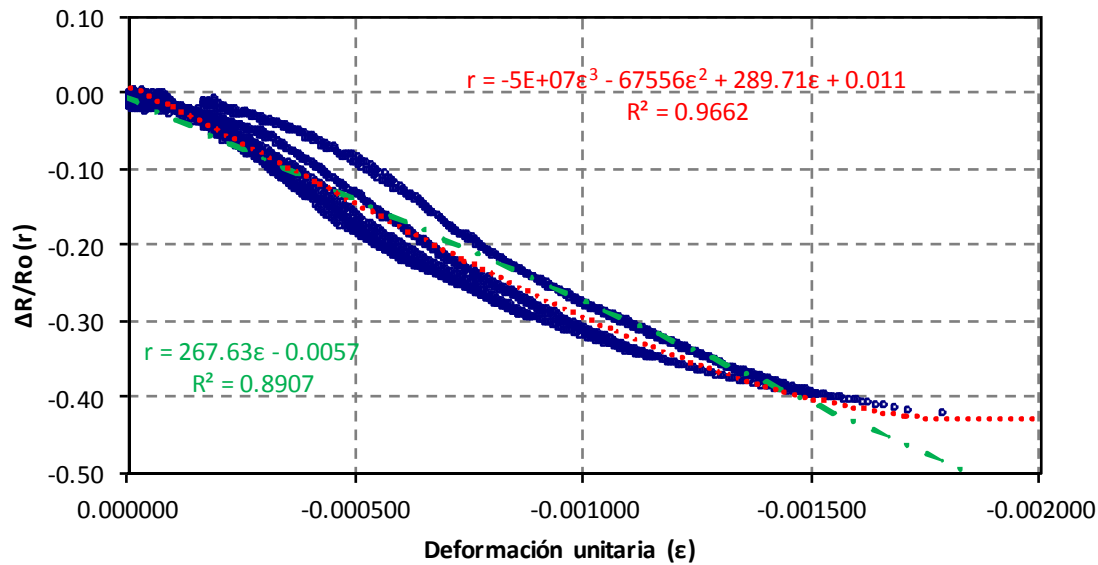


Figura 6-57. Diagrama $\Delta R/R_o$ del sensor frente a la deformación unitaria de la viga en G1, del ensayo mostrado en la Figura 6-56. Se ha añadido el ajuste lineal (línea de punto y raya) equivalente al FG, y el ajuste polinomial, de grado 3 (línea de puntos), con fórmulas y valores de R^2 .

6.3.4 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del presente estudio son:

1. Las pastas de cemento con adición de un 2% de NFC en peso respecto al cemento, adheridas a la cara de compresión de elementos estructurales sometidos a esfuerzos de flexotracción, son sensores capaces de percibir la deformación de éstos.
2. La percepción indicada es viable con el elemento estructural sometido a tensiones tanto en el régimen elástico como en el plástico.
3. Dichos sensores no son capaces de predecir directamente la rotura última del elemento estructural al que estén adheridos.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES GENERALES Y FUTURAS CONTRIBUCIONES

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7 CONCLUSIONES GENERALES

Las conclusiones generales más relevantes del conjunto de resultados experimentales son:

- Dentro de los parámetros estudiados, la adición de nanofibras de carbono (NFC), iguala o mejora las características mecánicas de los morteros de cemento Portland sin NFC, con o sin sustitución de un 10% de cemento por HS.
- Las NFC no producen alteraciones significativas en el proceso de hidratación de las pastas cementicias estudiadas.
- La adición de NFC a la matriz cementicia puede implicar un aumento del nivel de desarrollo de la pila de corrosión en condiciones agresivas, como la carbonatación del recubrimiento y el ingreso de iones cloruro.
- El incremento en el porcentaje de adición de NFC en pastas cementicias implica un incremento en los niveles de apantallamiento por reflexión y de apantallamiento total (SE). No obstante hasta el 2% de adición de NFC el apantallamiento difiere poco del patrón, experimentándose un incremento significativo a partir del 5%. Las pastas con un 20% de adición de NFC, y un espesor de probeta de 10 mm, están cerca de alcanzar los objetivos habituales de apantallamiento para usos comerciales, establecidos en unos 20 dB. Además, la resistividad eléctrica volumétrica de las pastas estudiadas está directamente relacionada con el nivel de apantallamiento.
- Las pastas con un 5% de adición de NFC, fabricadas mediante proyección, al aplicar diferencias de potencial superiores a aproximadamente 65 V, elevan su temperatura de forma significativa, por efecto Joule, siendo candidatas a posibles aplicaciones térmicas como calefacción de estancias o deshielo de infraestructuras. Para estas pastas se han registrado velocidades de incremento de temperatura de más de 10 °C/min. El comportamiento térmico de estas pastas (5% NFC) es más eficaz si se conservan en condiciones de laboratorio (CL) que si se conservan en HR del 100%.

CONCLUSIONES GENERALES

- Las pastas cementicias con adición de NFC, sometidas a esfuerzos de compresión uniaxial, son válidas como materiales capaces de percibir su propia deformación y su propio daño estructural.
- Las pastas de cemento con adición de un 5% en peso respecto al cemento de NFC, fabricadas mediante proyección, son viables para su uso como sensor adherido a estructuras sometidas a cargas de compresión axial, capaces de percibir la deformación de éstas, dentro del régimen elástico. Dichas pastas son además capaces de percibir el estado de plasticidad de las estructuras a las que están adheridas, pero no de prever adecuadamente el daño estructural.
- Las pastas de cemento con adición de un 2% de NFC en peso respecto al cemento, adheridas a la cara de compresión de elementos estructurales sometidos a esfuerzos de flexotracción, son sensores capaces de percibir la deformación de éstos, tanto en el régimen elástico como en el plástico. Sin embargo no son capaces de predecir directamente la rotura última del elemento estructural al que están adheridos.

8 FUTURAS CONTRIBUCIONES

Con el fin de avanzar en la ciencia y tecnología de los MCCM con adición de NFC, se propone las siguientes líneas de investigación:

- Caracterización mecánica de MCCM con adición de NFC a largo plazo. Análisis en hormigones.

Los resultados presentados en morteros no muestran deterioro alguno, sino, al contrario, ligeras mejoras de las propiedades mecánicas hasta los 28 días de edad de curado. Por otro lado los ensayos de percepción de daño estructural en probetas prismáticas de pasta de cemento con adición de NFC han mostrado, a los 420 días de su fabricación, incrementos en las resistencias a compresión frente a los obtenidos a 28 días. No obstante estos prometedores resultados, es de primordial importancia la realización de estudios a largo plazo.

Se propone además la realización de estudios similares al aquí expuesto, pero con hormigones.

- Investigar la microestructura y los productos de hidratación de las pastas de cemento con adición de NFC.

Mediante la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio se ha comprobado, en los morteros sin HS, un cierto refinamiento de poros, sin cambios significativos en el proceso de hidratación, hecho que podría ser positivo a efectos de durabilidad.

- Avanzar en el conocimiento de los mecanismos de corrosión de armaduras embebidas en MCCM con NFC.

Los resultados obtenidos muestran ciertos incrementos en los niveles de corrosión de las armaduras. Siendo éste el fundamental mecanismo de deterioro de elementos estructurales, deberá ser objeto de nuevos estudios que corroboren los datos aquí obtenidos y que aborden nuevas variables de análisis.

- Investigar en métodos de dispersión de las NFC en MCCM.

Constituye éste uno de los grandes retos actuales en la ciencia de los materiales cementicios multifuncionales. El control de la dispersión permitiría controlar a su vez las propiedades del material compuesto.

- Avanzar en el desarrollo de las aplicaciones prácticas aquí presentadas; calefacción, apantallamiento EMI y percepción de la deformación y del daño estructural.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO V: REFERENCIAS E ÍNDICES

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

9 REFERENCIAS

1. Altoubat, S.; Yazdanbakhsh, A.; Rieder, K.-A. (2009). "Shear behavior of macro-synthetic fiber-reinforced concrete beams without stirrups." *ACI Mater. J.*, 106(4), 381-389.
2. Fischer, G., Li, V.C. (2007). "Effect of fiber reinforcement on the response of structural members." *Eng. Fract. Mech.*, 74(1-2), 258-272.
3. Li, V.C., Maalej, M. (1996). "Toughening in cement based composites —Part II: Fiber reinforced cementitious composites." *Cem. Concr. Compos.*, 18(4), 239-249.
4. Mangat, P. S.; Motamedi-Azari, M.; Shakor Ramat, B.B. (1984). "Steel fibre-cement matrix interfacial bond characteristics under flexure." *Int. J. Cem. Compos. Lightweight Concr.*, 6(1), 29-37.
5. Ostertag, C.P.; Yi, C.K.; Vondran, G. (2001). "Tensile strength enhancement in interground fiber cement composites." *Cem. Concr. Compos.*, 23(4-5), 419-425.
6. Savastano, J.H.; Warden, P.G.; Coutts, R.S.P. (2005). "Microstructure and mechanical properties of waste fibre-cement composites." *Cem. Concr. Compos.*, 27(5), 583-592.
7. Wang, C.; Li, K.-Z.; Li, H.-J.; Jiao, G.-S.; Lu, J.; Hou, D.-S. (2008). "Effect of carbon fiber dispersion on the mechanical properties of carbon fiber-reinforced cement-based composites." *Mater. Sci. Eng. A*, 487(1-2), 52-57.
8. Tibbetts, G.G.; Lake, M.L.; Strong, K.L.; Rice, B.P. (2007). "A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites." *Composites Science and Technology*, 67, 1709-1718.
9. Wu, J. (2010). "Structural and functional polymer-matrix composite materials for electromagnetic applications." PhD, University at Buffalo.
10. Coleman, J.N.; Khan, U.; Blau, W.J.; Gun'ko, Y.K. (2006). "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube polymer composites." *Carbon*, 44(9), 1624-1652.
11. Marrs, B.; Andrews, R.; Pienkowski, D. (2007). "Multiwall carbon nanotubes enhance the fatigue performance of physiologically maintained methyl methacrylate-styrene copolymer." *Carbon*, 45(10), 2098-2104.
12. Wang, J.G.; Fang, Z.P.; Gu, A.J.; Xu, L.H.; Liu, F. (2006). "Effect of amino-functionalization of multi-walled carbon nanotubes on the dispersion with epoxy resin matrix." *J. Appl. Polym. Sci.*, 100(1), 97-104.

REFERENCIAS

13. Yang, Y. et al. (2007). "Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based nanocomposites." *Nanotechnology* 18: 345701, 4pp.
14. Abu Al-Rub, R.K.; Tyson, B.M. (2010). "Assessment the Potential of Using Carbon Nanotubes Reinforcements for Improving the Tensile/Flexural Strength and Fracture Toughness of Portland Cement Paste for Damage Resistant Concrete Transportation Infrastructures." Technical Report, <http://swutc.tama.edu/pub...reports/476660-00011-1.pdf>.
15. Neville, A.M. (1995). "Properties of Concrete." 4ª Edición, Longman Group Limited, Harlow.
16. Kessal, M.; Nkinamubanzi, P.-C.; Tagnit-Hamou, A.; Aitcin, P.-C. (1996). "Improving Initial Strength of a Concrete Made with Type 20m Cement." *Cement, Concrete and Aggregates*, 18(1), 49-54.
17. Xiaofeng, C.; Shanglong, G.; Darwin, D.; McCabe, S.L. (1992). "Role of Silica Fume in Compressive Strength of Cement Paste, Mortar, and Concrete." *ACI Mater. J.* 89(4) 375-387.
18. Goldman, A.; Bentur, A. (1994). "Properties of cementitious systems containing silica fume or nonreactive microfillers." *Advanced Cement Based Materials*, 1(5), 209-215.
19. Goldman, A.; Bentur, A. (1993). "The influence of microfillers on enhancement of concrete strength." *Cement and Concrete Research*, 23(4), 962-972.
20. EHE-08. (2008). "Instrucción de Hormigón Estructural." Ministerio de Fomento. España.
21. Chung, D.D.L. (2002). "Piezoresistive cement-based materials for strain sensing." *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, 13(9), 599-609.
22. Bayasi, Z.; Zhou, J. (1993). "Properties of Silica Fume Concrete and Mortar." *ACI Materials Journal*, 90(4), 349-356.
23. Yunsheng, X.; Chung, D.D.L. (2000). "Improving silica fume cement by using silane." *Cement and Concrete Research*, 30(8), 1305-1311.
24. Baoguo, M.; Jinzong, L.; Jun, P. (1999). "Influence of mineral admixtures on mechanical properties of high-performance concrete." *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 14(2), 1-7.
25. Jianyong, L.; Pei, T. (1997). "Effect of slag and silica fume on mechanical properties of high strength concrete." *Cement and Concrete Research*, 27(6), 833-837.
26. Toutanji, H.A.; El-Korchi, T. (1996). "Tensile and Compressive Strength of Silica Fume-Cement Pastes and Mortars." *Cem. Concr. & Aggregates*, 18(2), 78-84.
27. Sakar, S.; Adwan, O.; Munday, J.G.L. (1997). "High Strength Concrete: an Investigation of the Flexural Behaviour of High Strength RC Beams." *Struct. Eng.*, 75(7), 115-121.

28. Khedr, S.A.; Abou-Zeid, M.N. (1994). "Characteristics of Silica-Fume Concrete." *Journal of Materials in Civil Engineering*, 6(3), 357-375.
29. Sabir, B.B. (1997). "Mechanical properties and frost resistance of silica fume concrete." *Cement and Concrete Composites*, 19(4), 285-294.
30. Fu, X.; Chung, D.D.L. (1998). "Effects of Water-Cement Ratio, Curing Age, Silica Fume, Polymer Admixtures, Steel Surface Treatments, and Corrosion on Bond between Concrete and Steel Reinforcing Bars." *ACI Mater. J.*, 95(6), 725-734.
31. Garcés, P. et al. (2005). "Effect of carbon fibres on the mechanical properties and corrosion levels of reinforced Portland cement mortars." *Cement and Concrete Research*, 35, 324-331.
32. Hou, J; Chung, D.D.L. (2000). "Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete." *Corrosion Science*, 42, 1489-1507.
33. Cabrera, J.G.; Claisse, P.A.; Hunt, D.N. (1995). "A statistical analysis of the factors which contribute to the corrosion of steel in Portland cement and silica fume concrete." *Construction and Building Materials*, 9(2), 105-113.
34. Matte, V.; Moranville, M. (1999). "Durability of reactive powder composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes." *Cement and Concrete Composites*, 21(1), 1-9.
35. Chen, P.-W.; Chung, D.D.L. (1996) "Low-drying-shrinkage concrete containing carbon fibers." *Composites: Part B*, 27(3-4), 269-274.
36. Chung, D.D.L. (2002). "Review: Improving cement-based materials by using silica fume." *Journal of Material Science*, 37(4), 673-682.
37. Kadri, E.H.; Duval, R.; Aggoun, S.; Kena, S. (2009). "Silica Fume Effect on Hydration Heat and Compressive Strength of High-Performance Concrete." *ACI Materials Journal*, 106(2), 107-113.
38. Pigeon, M.; Cantin, R. (1998). "Flexural properties of steel fiber-reinforced concretes at low temperatures." *Cement and Concrete Composites*, 20(5), 365-375.
39. Chen, P.-W.; Fu, X.; Chung, D.D.L. (1997). "Microstructural and Mechanical Effect of Latex, Methylcellulose, and Silica Fume on Carbon Fiber Reinforced Cement." *ACI Mater. J.*, 94(2), 147-155.
40. Khatri, R.P.; Sirivivatnanon, V.; Gross, W. (1995). "Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete." *Cem. Concr. Res.*, 25(1), 209-220.
41. Collinsa, F.G.; Sanjayana, J.G. (1999). "Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete." *Cement and Concrete Research*, 29(3), 455-458.
42. Chen, P.-W.; Chung, D.D.L. (1995). "Improving the Electrical Conductivity of Composites Comprised of Short Conducting Fibers in a Non-Conducting Matrix: the

- Addition of a Non-Conducting Particulate Filler.”, *Journal of Electronic Materials*, 24(1), 47-51.
43. Sanchez, F.; Sobolev, K. (2010). “Nanotechnology in concrete – A review.” *Construction and Building Materials*, 24(11), 2060-2071.
 44. Iijima, S. (1991). “Helical microtubules of graphitic carbon.” *Nature*, 354, 56-58.
 45. Hughes, T.V.; Chambers, C.R. (1889). “Manufacture carbon filament”. US Patent No. 405, 480.
 46. Zhou, Z.P. et al. (2009). “Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties.” *Polymer*, 50(13), 2999–3006.
 47. Yu, M.F. et al. (2000). “Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load.” *Science*, 287(5453), 637–640.
 48. Chen, P.-W.; Chung, D.D.L. (1993). “Carbon fiber reinforced concrete as a smart material capable of non-destructive flaw detection.” *Smart Materials and Structures*, 2(1) 22-30.
 49. Chung, D.D.L. (2001). “Cement-Matrix Composites for Thermal Engineering.” *Applied Thermal Engineering*, 21, 1607-1619.
 50. Chung, D.D.L. (2000). “Cement-Matrix Composites for Smart Structures.” *Smart Materials and Structures*, 9(4) 389-401.
 51. Chung, D.D.L. (2004). “Cement-Matrix Structural Nanocomposites.” *Metals and Materials International*, 10(1) 55-67.
 52. Chung, D.D.L. (2002). “Electrical Conduction Behavior of Cement-Matrix Composites.” *Journal of Materials Engineering and Performance*, 11(2), 194-204.
 53. Chung, D.D.L. (2001). “Functional Properties of Cement-Matrix Composites.” *Journal of Materials Science*, 36, 1315-1324.
 54. Muthusamy, S.; Wang, S.; Chung, D.D.L. (2010). “Unprecedented Vibration Damping with High Values of Loss Modulus and Loss Tangent, Exhibited by Cement-Matrix Graphite Network Composite.” *Carbon*, 48(5), 1457-1464.
 55. Zornoza, E.; Catalá, G.; Jiménez, F.; Andi6n, L.G.; Garc6s, P. (2010). “Electromagnetic interference shielding with Portland cement paste containing carbon materials and processed fly ash.” *Materiales de Construcci6n*, 60(300), 21-32.
 56. Chen, P.-W.; Chung, D.D.L. (1996). “Concrete as a new strain/stress sensor.” *Composites Part B: Engineering*, 27B, 1, 11-23.
 57. Alcaide, J.S.; Alcocel, E.G.; Puertas, F.; Lapuente, R.; Garc6s, P. (2007). “Carbon fibre-reinforced, alkali-activated slag mortars.” *Materiales de Construcci6n*, 57(288), 33-48.

58. Wang, S.; Wen, S.; Chung, D.D.L. (2004). "Resistance heating using electrically conductive cements." *Advances in Cement Research*, 16, 161–166.
59. Tyson, B.M.; Abu Al-Rub, R.K.; Yazdanbakhsh, A.; Grasley, Z. (2011). "Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers for Enhancing the Mechanical Properties of Nanocomposite Cementitious Materials." *J. Mat. Civil Engineering*, 23(7), 1028-1035.
60. Konsta-Gdoutos, M.S.; Metaxa, Z.S.; Shah, S.P. (2010). "Multiscale Fracture Characteristics of Cement Based Materials Reinforced with Carbon Nanofibers." *Proceedings of the 18th European Conference on Fracture, ECF 18, August 30-September 03, Dresden, Germany*.
61. Metaxa, Z.S.; Konsta-Gdoutos, M.S.; Shah, S.P. (2010). "Mechanical Properties and Nanostructure of Cement Based Materials Reinforced with Carbon Nanofibers and PVA Microfibers." *ACI Special Publication 270: Advances in the Material Science of Concrete SP-270-10*, 115-124.
62. Metaxa, Z.S.; Konsta-Gdoutos, M.S.; Shah, S.P. (2009). "Carbon Nanotubes Reinforced Concrete." *ACI Special Publication 267: Nanotechnology of Concrete: The Next Big Thing is Small SP-267-2*, 11-20.
63. Konsta-Gdoutos, M.S.; Metaxa, Z.S.; Shah, S.P. (2010). "Highly Dispersed Carbon Nanotubes Reinforced Cement Based Materials." *Cement and Concrete Research*, 40(7), 1052-1059.
64. Konsta-Gdoutos, M.S.; Metaxa, Z.S.; Shah, S.P. (2010). "Multi-scale Mechanical and Fracture Characteristics and Early-age Strain Capacity of High Performance Carbon Nanotube/Cement Nanocomposites." *Cement and Concrete Composites*, 32(2), 110-115.
65. Shah, S.P.; Konsta-Gdoutos, M.S.; Metaxa, Z.S.; Mondal, P. (2009). "Nanoscale Modification of Cementitious Materials." *Nanotechnology in construction 3. Proceedings of the Third International Symposium on Nanotechnology in construction*, edited by Bittnar, Z.; Bartos, P.J.M.; Nemecek, J.; Smilauer, V.; Zeman, J., Springer, 125-130.
66. Shah, S.P.; Konsta-Gdoutos, M.S.; Metaxa, Z.S. (2011). "Advanced Cement Based Nanocomposites." *Recent Advances in Mechanics, II*, 313-327.
67. Li, J. et al. (2005). "Surface functionalization and characterization of graphitic carbon nanofibers (GCNFs)." *Carbon*, 43, 2883-2893.
68. Wang, Y.; Iqbal, Z.; Mitra, S. (2006). "Rapidly functionalized, waterdispersed carbon nanotubes at high concentration." *J. Am. Chem. Soc.*, 128(1), 95–99.
69. Nasibulina, I. et al. (2010). "Direct Synthesis of Carbon Nanofibers on Cement Particles." *Transportation Research Record*, 2142, 96-101.

REFERENCIAS

70. Sanchez, F.; Ince, C. (2009). "Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites." *Composites Science and Technology*, 69, 1310-1318.
71. Yazdanbakhsh, A. et al. (2010). "Distribution of carbon nanofibers and nanotubes in cementitious composites." *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 89-95.
72. Makar, J.M.; Margeson, J.; Luh, J. (2005). "Carbon Nanotube/Cement Composites – Early Results and Potential Applications.", In: Banthia, N.; Uomoto, T.; Bentur, A.; Shah, S.P., editors. *Proceedings of 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications*, Vancouver, BC, 1-10.
73. Sanchez, F. (2009). "Carbon nanofiber/cement composites: Challenges and promises as structural materials." *Int. J. Mater. Struct. Integr.*, 3(2-3), 217-226.
74. Chen, W.; Auad, M.L.; Williams, R.J.J.; Nutt, S.R. (2006). "Improving the dispersion and flexural strength of multiwalled carbon nanotubes-stiff epoxy composites through [beta]-hydroxyester surface functionalization coupled with the anionic homopolymerization of the epoxy matrix." *Eur. Polym. J.*, 42(10), 2765-2772.
75. Grunlan, C.; Liu, L.; Regev, O. (2008). "Weak polyelectrolyte control of carbon nanotube dispersion in water." *J. Colloid Interface Sci.*, 317(1), 346-349.
76. Xie, X.-L.; Mai, Y.-W.; Zhou, X.-P. (2005). "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review." *Mater. Sci. Eng., R*, 49(4), 89-112.
77. Cwirzen, A.; Habermehl-Cwirzen, K.; Penttala, V. (2008). "Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites." *Adv. Cem. Res.*, 20(2), 65-73.
78. Yazdanbakhsh, A.; Grasley, Z.; Tyson, B.; Abu Al-Rub, R. (2009). "Carbon nanofibers and nanotubes in cementitious materials: Some issues on dispersion and interfacial bond." *Special Publication V. SP 267, ACI*, Farmington Hills, MI, 21-34.
79. Gao, D.; Mariel, S.; Mo, Y.L. (2009). "Electrical resistance of carbon-nanofiber concrete." *Smart Mater. Struct.* 18: 095039.
80. Grasley, Z.C.; Yazdanbakhsh, A. (2011). "Quantifying the dispersion of discrete inclusions in composites using continuum theory." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(12), 2043-2050.
81. Tyson, B.M., Abu Al-Rub, R.K.; Yazdanbakhsh, A.; Grasley Z. (2011). "A quantitative method for analyzing the dispersion and agglomeration of nano-particles in composite materials." *Composites Part B: Engineering*, 42(6), 1395-1403.
82. Yazdanbakhsh, A.; Grasley, Z.; Tyson, B.; Abu Al-Rub, R. (2011). "Dispersion quantification of inclusions in composites." *Composites Part A*, 42(1), 75-83.

83. Pyrz, R. (1994). "Quantitative description of the microstructure of composites. Part I: Morphology of unidirectional composite systems." *Composites Science and Technology*, 50(2), 197-208.
84. Pyrz, R. (1994). "Correlation of microstructure variability and local stress field in two-phase materials." *Materials Science and Engineering: A*, 177(1-2), 253-259.
85. Brockenbrough, J.R.; Hunt, W.H. Jr; Richmond, O. (1992). "A reinforced material model using actual microstructural geometry." *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27(4), 385-390.
86. Ghosh, S.; Nowak, Z.; Lee, K. (1997). "Tessellation-based computational methods for the characterization and analysis of heterogeneous microstructures." *Composites Science and Technology*, 57(9-10), 1187-1210.
87. Ghosh, S.; Nowak, Z.; Lee, K. (1997). "Quantitative characterization and modeling of composite microstructures by voronoi cells." *Acta Materialia*, 45(6), 2215-2234.
88. Prasad, V.V.B.; Bhat, B.V.R.; Mahajan, Y.R.; Ramakrishnan, P. (2002). "Structure-property correlation in discontinuously reinforced aluminium matrix composites as a function of relative particle size ratio." *Materials Science and Engineering: A*, 337(1-2), 179-186.
89. Andrade, C.; d'Andréa, R.; Castillo, A.; Castellote, M. (2009). "The use of electrical resistivity as NDT method for specification the durability of reinforced concrete." *NDTCE'09, Non-Destructive Testing in Civil Engineering*, Nantes, France.
90. Andrade, C.; Alonso, C.; Sarriá, J. (1998). "Influencia de la humedad relativa y la temperatura en las velocidades de corrosión de estructuras de hormigón." *Materiales de Construcción*, 48(251), 5-17.
91. Chung, D.D.L. (2004). "Electrically conductive cement-based materials", *Advances in Cement Research*, 16(4), 167-176.
92. Sirong, Z.; Chung, D.D.L. (2007). "Numerical assessment of the methods of measurement of the electrical resistance in carbon fiber reinforced cement." *Smart Materials and Structures*, 16, 1164-1170.
93. Xiao, H.; Li, H.; Ou, J. (2010). "Modeling of piezoresistivity of carbon black filled cement-based composites under multi-axial strain." *Sensors and Actuators A: Physical*, 160, 87-93.
94. Park, J.-M. et al. (2008). "Self-sensing and dispersive evaluation of single carbon fiber/carbon nanotube (CNT)-epoxy composites using electro-micromechanical technique and nondestructive acoustic emission." *Composites B*, 39, 1170-1182.
95. Li, G.Y.; Wang, P.M.; Zhao, X. (2005). "Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes." *Carbon*, 43(6), 1239-1245.

REFERENCIAS

96. Li, G. Y., Wang, P. M., Zhao, X. (2007). "Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites." *Cem. Concr. Compos.*, 29(5), 377-382.
97. Musso, S.; Tulliani, J.-M.; Ferro, G.; Tagliaferro, A. (2009). "Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites." *Compos. Sci. Technol.*, 69(11-12), 1985-1990.
98. Sáez de Ibarra, Y.; Gaitero, J.J.; Erkizia, E.; Campillo, I. (2006). "Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions." *Phys. Status Solidi A*, 203(6), 1076-1081.
99. Wansom, S.; Kidner, N.J.; Woo, L.Y.; Mason, T.O. (2006). "AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites." *Cem. Concr. Compos.*, 28(6), 509-519.
100. Chan, L.Y.; Andrawes, B. (2009). "Characterization of the uncertainties in the constitutive behavior of carbon nanotube/cement composites." *Science and Technology of Advanced Materials*, 10(4), 3-16.
101. Campillo, I.; Dolado, J.S.; Porro, A. (2003). "High-performance nanostructured materials for construction." *Nanotechnology in Construction, Proceeding of the 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction*, Paisley, Scotland, 215-225.
102. Metaxa, Z.S.; Konsta-Gdoutos, M.S.; Shah, S.P. (2010). "Carbon Nanofiber-Reinforced Cement-Based Materials." *Transportation Research Record*, 2142, 114-118.
103. Kang, I.P. et al. (2006). "Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials." *Composites Part B: Engineering*, 37(6), 382-394.
104. Gay, C.; Sanchez, F. (2010). "Performance of Carbon Nanofiber-Cement Composites with a High-Range Water Reducer.", *Transportation Research Record*, 2142, 109-113.
105. Sanchez, F.; Zhang, L.; Ince, C. (2009). "Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber/cement composites", In: Bittnar, Z. et al, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*, Prague, Czech Republic, 345-350.
106. Vera-Agulló, J. et al. (2009). "Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials." *Nanotechnology in Construction 3, Part 3*, 383-388.
107. Garcés, P.; Climent, M.A.; Zornoza, E. (2008). "Corrosión de armaduras en estructuras de Hormigón Armado.", ECU, ISBN: 978-84-8454-685-6.
108. Alonso, C.; Andrade, C.; González, J.A. (1988). "Relation between concrete resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types." *Cement and Concrete Research*, 18, 687-698.

109. Andrade, C.; Alonso, C. (1996). "Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site." *Construction and Building Materials*, 10(5), 315-328.
110. Stern, M.; Geary, A.L. (1957). "A theoretical analysis of the shape of polarization curves." *Journal of Electrochemical Society*, 104, 56-63.
111. Andrade, C.; González, J. A. (1978). "Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements." *Materials and Corrosion*, 29(8), 515-519.
112. Chung, D.D.L. (2000). "Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material." *Composites: Part B*, 31, 511-526.
113. Chung, D.D.L. (2004). "Multifunctional cement-based materials." Marcel Dekker Inc., New York, ISBN: 0-8247-4610-4.
114. Chung, D.D.L. (2000). "Materials for Electromagnetic Interference Shielding." *J. Mater. Eng. Perf.* 9(3), 350-354.
115. Wu, J.; Chung, D.D.L. (2005). "Pastes for electromagnetic interference shielding." *Journal of Electronic Materials*, 34(9), 1255-1258.
116. Cao, J.; Chung, D.D.L. (2004). "Use of fly ash as an admixture for electromagnetic interference shielding." *Cement and Concrete Research*, 34, 1889-1892.
117. Fu, X.; Chung, D.D.L. (1996). "Submicron carbon filament cement-matrix composites for electromagnetic interference shielding." *Cement and Concrete Research*, 26(10), 1467-1472.
118. Chung, D.D.L. (2001). "Review. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials." *Carbon*, 39, 279-285.
119. Guan, H.; Liu, S.; Duan, Y.; Cheng, J. (2006). "Cement based electromagnetic shielding and absorbing building materials." *Cement & Concrete Composites*, 28, 468-474.
120. ASTM D4935-10, (2010). "Standard test method for measuring the electromagnetic shielding effectiveness of planar materials."
121. Fu, X.; Chung, D.D.L. (1998). "Submicron-diameter-carbon-filament cement-matrix composites." *Carbon*, 36(4), 459-462.
122. Zornoza, E.; Catalá, G.; Jiménez, F.; Andión, L.G.; Garcés, P. (2010). "Función de apantallamiento de interferencia electromagnética de pastas de cemento con materiales carbonosos y cenizas volantes procesadas." *Materiales de construcción*, 60(300), 21-32.
123. Chung, D.D.L. (2001). "Thermal analysis by electrical resistivity measurement." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65, 153-165.
124. Chung, D.D.L. (2001). "Materials for thermal conduction", *Applied Thermal Engineering*, 21, 1593-1605.

REFERENCIAS

125. Chung, D.D.L. (2004). "Self-heating structural materials." *Smart Mater. Struct.*, 13, 562–565.
126. Yehia, S.; Tuan, C. (1999). "Conductive concrete overlay for bridge deck deicing." *Am. Concr. Inst. Mater. J.*, 3, 382–390.
127. Yehia, S.; Tuan, C.; Ferdon, D.; Chen, B. (2000). "Conductive concrete overlay for bridge deck deicing: mixture proportioning, optimization, and properties." *Am. Concr. Inst. Mater. J.*, 2, 172–181.
128. Tuan, C. (2004). "Electrical resistance heating of conductive concrete containing steel fibers and shavings." *Am. Concr. Inst. Mater. J.*, 1, 65–70.
129. Tuan, C.; Yehia, S. (2004). "Evaluation of Electrically Conductive Concrete Containing Carbon Products for Deicing." *Am. Concr. Inst. Mater. J.*, 101, 287–293.
130. Chang, C.; Ho, M.; Song, G.; Mo, Y.L.; Li, H. (2009). "A feasibility study of self-heating concrete utilizing carbon nanofiber heating elements." *Smart Materials and Structures*, 18, 1–5.
131. Zhao, H. et al. (2011). "Concrete pavement deicing with carbon fiber heating wires." *Cold Regions Science and Technology*, 65, 413–420.
132. Zhang, Q.; Li, H. (2011). "Experimental investigation on the ice/snow – melting performance of CNFP&MWCNT/cement-based deicing system." *The 6th International Workshop on Advanced Smart Materials and Smart Structures Technology*, Dalian, China.
133. Baeza, F.J. (2011). "Función de percepción de la deformación en matrices cementicias conductoras mediante adición de fibras de carbono". Tesis doctoral. Universidad de Alicante.
134. Wen, S.; Chung, D.D.L. (2006). "Model of piezoresistivity in carbon fiber cement." *Cem. Concr. Res.*, 36, 1879-1885.
135. Taya, M.; Kim, W.J.; Ono, K. (1998). "Piezoresistivity of a short fiber/elastomer matrix composite." *Mech. Mater.*, 28, 53–59.
136. Xiao, H.; Li, H.; Ou, J. (2010). "Modeling of piezoresistivity of carbon black filled cement-based composites under multi-axial strain". *Sensors and Actuators A: Physical*, 160(1-2), 87-93.
137. Fu, X.; Chung, D.D.L. (1997). "Effect of curing age on the self-monitoring behavior of carbon fiber reinforced mortar." *Cem. Concr. Res.*, 27(9), 1313-1318.
138. Reza, F.; Batson, G.B.; Yamamuro, J.A.; Lee, J.S. (2003). "Resistance changes during compression of carbon fiber cement composites". *J. Mater. Civ. Eng.*, 15(5), 476-483.
139. Wen, S.; Chung, D.D.L. (2005). "Strain sensing characteristics of carbon fiber cement." *ACI Mater. J.*, 102(4), 244-248.

140. Chung, D.D.L. (2003). "Damage in cement-based materials, studied by electrical resistance measurement." *Mater. Sci. Eng. R.*, 42(1), 1-40.
141. Fu, X.; Chung, D.D.L. (1996). "Self-monitoring of fatigue damage in carbon fiber reinforced cement." *Cem. Concr. Res.*, 26(1), 15-20.
142. Yu, X.; Kwon, E. (2009). "A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties." *Smart Mater. Struct.*, 18:055010.
143. Han, B.G.; Yu, X.; Kwon, E. (2009). "A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring." *Nanotechnology*, 20:445501.
144. Saafi, M. (2009). "Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures. *Nanotechnology*, 20: 395502.
145. Howser, R.N.; Dhonde, H.B.; Mo, Y.L. (2011). "Self-sensing of carbon nanofiber concrete columns subjected to reversed cyclic loading." *Smart Mater. Struct.*, 20: 085031.
146. Chung, D.D.L. (2005). "Dispersion of short fibers in cement." *Journal of Materials in Civil Engineering*, 17(4), 379-383.
147. Bortz, D.R.; Merino, C.; Martin-Gullon, I. (2011). "Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system." *Composites Science and Technology*, 71, 31-38.
148. Weeb, P.A.; Orr, C. (1997). "Analytical methods in fine particle technology." *Micromeritics instrument corporation, Norcross, GA, USA*, 155-159.
149. Taylor, H.F.W. (1990). "Cement Chemistry." *Academic Press Inc., Londres*.
150. Zornoza, E.; Garcés, P.; Payá, J. (2008). "Corrosion rate of steel embedded in blended Portland and fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) cement mortars." *Materiales de Construcción*, 58(292), 27-43.
151. Zornoza E.; Payá, J.; Garcés, P. (2008). "Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent cracking catalyst." *Corrosion Science*, 50(6), 1567-1575.
152. Alcolcel, E. G.; Garcés, P.; Martínez, J.J.; Payá, J.; Andión, L.G. (2006). "Effect of sewage sludge ash (SSA) on the mechanical performance and corrosion levels of reinforced Portland cement mortars." *Materiales de Construcción*, 56(1), 31-43.
153. Zornoza, E.; Payá, J.; Garcés, P. (2009). "Carbonation rate and reinforcing steel corrosion rate of OPC/FC3R/FA mortars under accelerated conditions." *Advances in Cement Research*, 21(1), 15-22.
154. Zornoza, E.; Garcés, P.; Payá, J.; Climent, M.A. (2009). "Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst." *Cement and Concrete Research*, 39(2), 126-139.
155. ACI Committee 224, (2001). "Control of Cracking in Concrete Structures (224R-01)." *American Concrete Institute, Farmington Hills, Mich.*, 1-46.

REFERENCIAS

156. Brandt, A.M. (2009). "Cement based composites materials, mechanical properties and performance." 2nd ed. Abingdon, Oxon: Taylor and Francis.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

10 ÍNDICES

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Propiedades de las NFC Grupo Antolín.....	12
Tabla 1-2. Espectro de radiofrecuencias, remarcando la banda dentro de la cual se enmarca este estudio.....	28
Tabla 1-3. Resumen de las características principales de varios fundentes como elemento de acción contra heladas [126].....	41
Tabla 1-4. Ejemplos de sistemas de calefacción [126].....	42
Tabla 1-5. Comparación de la eficiencia de distintas adiciones para conseguir calentar pastas de cemento a partir de una temperatura ambiente de 19 °C [125].....	43
Tabla 3-1. Análisis químico del cemento Portland, EN 197-1 CEM I 52.5-R, utilizado en el estudio.....	52
Tabla 3-2. Porcentaje de plastificante empleado según el contenido de NFC, en morteros de cemento sin HS y en morteros con sustitución del 10% de la masa del cemento por HS.....	54
Tabla 3-3. Relación de muestras para análisis termogravimétrico. Porcentajes respecto a la masa de cemento.....	80
Tabla 3-4. Relación porcentual de portlandita (CH) y de resto de productos de hidratación (RPH) respecto al total de productos de hidratación, para pastas sin HS (tabla superior) y con HS (tabla inferior), a 7 y 28 días de curado.....	83
Tabla 3-5. Proporciones de NFC y plastificante utilizados en las probetas de pasta para estudio de corrosión, así como el tipo de ensayos realizados, en cada caso.....	86
Tabla 4-1. Dosificaciones empleadas en el estudio de apantallamiento EMI.....	94
Tabla 4-2. Apantallamiento por reflexión y apantallamiento total SE (en dB), de los materiales compuestos estudiados.....	100
Tabla 5-1. Relación agua/cemento (a/c) empleada y modo de aplicación, para cada dosificación de NFC estudiada.....	104
Tabla 5-2. Variación de temperatura inicial de las pastas estudiadas, en °C/min, desde temperaturas iniciales entorno a los 22 °C hasta alcanzar los 60 °C, para un potencial DC impuesto de 150 V.....	113
Tabla 6-1. Porcentaje de plastificante empleado (en masa respecto a la masa de cemento) según el contenido de NFC de las pastas estudiadas.....	121
Tabla 6-2. Tabla de valores de FG y R ² de un ensayo de percepción de probeta de pasta con adición de un 2% de NFC, aplicando 10 mA de corriente y una carga máxima de 9 kN a 200 N/s, y valores estadísticos.....	134
Tabla 6-3. Valores máximos y mínimos obtenidos en el ensayo de percepción del daño, para pastas con un 2% de NFC, por ciclos de carga-descarga, mostrando la tensión aplicada	

(Q) en MPa, el tiempo (t) en segundos, la deformación unitaria (ϵ) y la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$).....	143
Tabla 6-4. Cálculo de los parámetros establecidos (Li/Bi y Li/Hi) para el análisis de la percepción del daño, para pastas con un 2% de NFC.....	144
Tabla 6-5. Resistencia eléctrica media (R_{media}) y resistividad eléctrica media (ρ_{media}) de sensores de pasta de cemento con un 5% de NFC, en diferentes condiciones de conservación y mediante distintos métodos de medida, así como valores de desviación estándar relativa (DER).....	156
Tabla 6-6. Condiciones promedio de humedad relativa ambiente (HR amb), en %, y de temperatura ambiente (T^a), en °C, durante las medidas de resistividad eléctrica, y desviación estándar relativa (DER), para cada estado de conservación.....	157
Tabla 6-7. Valores calculados de FG y R^2 a partir del ensayo mostrado en la Figura 6-28 distinguiendo entre tramos de carga y descarga para cada ciclo, valores estadísticos (media, desviación estándar y desviación estándar relativa), y valores de E y v con el dato de R^2 obtenido.....	162
Tabla 6-8. Comparativa de los valores medios de factor de galga (FG) en el ensayo de la Figura 6-33, calculados en base a la deformación unitaria longitud media (ϵ) de la probeta cilíndrica (izquierda) y la deformación unitaria del sensor (derecha), distinguiendo entre semiciclos de carga y de descarga, para cada carga máxima ($Q_{m\acute{a}x}$) aplicada, incluyendo valores estadísticos de desviación estándar (DE) y desviación estándar relativa (DER).....	170
Tabla 6-9. Valores medios de factor de galga (FG) en el ensayo de la Figura 6-37, calculados en base a la deformación longitud media (ϵ) de la probeta cilíndrica (izquierda) y del sensor (derecha), distinguiendo entre semiciclos de carga y de descarga, para cada carga máxima ($Q_{m\acute{a}x}$) aplicada, incluyendo valores estadísticos de desviación estándar (DE) y desviación estándar relativa (DER).....	173

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Modelo Ferman-Sereda para el gel C-S-H [15].....	6
Figura 1-2. Fullerenos C60 (izquierda), estructuras de diversos NTC de pared simple (centro) y NTC de pared múltiple (derecha).....	8
Figura 1-3. Tipos de NFC.....	10
Figura 1-4. Distribución de diámetros NFC Grupo Antolín (TEM).....	12
Figura 1-5. Dispersión de NFC en medio acuoso con surfactante (fotografía SEM a la izquierda) y efecto de los granos de cemento en la dispersión de NFC y NTC en el que los granos mayores crean zonas en las que no se encuentran nanofilamentos incluso después de la hidratación (esquema centro y derecha) [59].....	17
Figura 1-6. Espectro electromagnético completo con la parte visible ampliada y la zona objeto de estudio en este trabajo resaltada.....	27
Figura 1-7. Espectro electromagnético para las telecomunicaciones.....	28
Figura 1-8. Esquema de medida de apantallamiento de ondas EM por el método de pérdidas por inserción.....	35
Figura 1-9. Definición del parámetro S para un analizador de dos puertos.....	37
Figura 1-10. Esquema de medida de los parámetros S de un analizador con 2 puertos.....	37
Figura 3-1. Representación esquemática de algunos parámetros de la ley de Washburn.....	58
Figura 3-2. Típica curva intrusión-extrusión de Hg frente al diámetro de poro.....	59
Figura 3-3. Típica curva log diferencial de intrusión frente al diámetro de poro.....	60
Figura 3-4. VPU en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.....	61
Figura 3-5. Rf en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.....	62
Figura 3-6. Resistencia a compresión en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.....	63
Figura 3-7. Densidad en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC (método de la balanza hidrostática), a 7 y 28 días de curado.....	64
Figura 3-8. Porosidad en morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (PIM).....	65
Figura 3-9. Distribución de tamaños de poro de morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (log dif. intrusión Hg).....	66
Figura 3-10. Distribución de tamaños de poro de morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (intrusión incremental Hg).....	66
Figura 3-11. Distribución de tamaños de poro para morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (según adición de NFC).....	67
Figura 3-12. Distribución de tamaños de poro para morteros con adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (según rangos de poro).....	67

Figura 3-13. VPU en morteros con sustitución del 10% en masa del cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.....	68
Figura 3-14. VPU en morteros sin HS y con sustitución del 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.....	69
Figura 3-15. Rf en morteros con sustitución del 10% de la masa del cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.....	70
Figura 3-16. Resistencia a flexotracción en morteros sin HS y con sustitución del 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.....	70
Figura 3-17: Rc en morteros con sustitución de un 10% de la masa del cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.....	71
Figura 3-18. Resistencia a compresión en morteros sin HS y con sustitución de un 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, y desviación estándar.....	71
Figura 3-19. Densidad en morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, por el método de la balanza hidrostática.....	72
Figura 3-20. Densidad en morteros sin HS y con sustitución de un 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 7 y 28 días de curado, por el método de la balanza hidrostática.....	73
Figura 3-21. Porosidad en morteros sin HS y con sustitución de un 10% de cemento por HS, frente a la adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (PIM).....	73
Figura 3-22. Distribución de tamaños de poro de morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (log dif. intrusión Hg).....	75
Figura 3-23. Distribución de tamaños de poro de morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (intrusión incremental Hg).....	75
Figura 3-24. Distribución de tamaños de poro de morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (según adición de NFC).....	76
Figura 3-25. Distribución de tamaños de poro de morteros con sustitución de un 10% de cemento por HS y adición de diferentes porcentajes de NFC, a 28 días de curado (según rangos de poro).....	76
Figura 3-26. Típica curva TG (línea continua) y su primera derivada DTG (línea discontinua), de las pastas estudiadas, indicando el cálculo de la pérdida de las masas en el entorno de los 450 °C por el método Marsh.....	81
Figura 3-27. Pérdidas de portlandita (CH) y de resto de productos de hidratación (RPH), en %, para pastas sin HS y con sustitución de un 10% de la masa de cemento por HS, a 7 y 28 días de curado.....	82
Figura 3-28. Esquema de las probetas utilizadas para las medidas de corrosión.....	86
Figura 3-29. Esquema de probeta sometida al proceso de ataque por cloruros.....	87
Figura 3-30. Evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) y la velocidad de corrosión (I_{corr}) de aceros embebidos en pastas de cemento con NFC sometidas a un proceso de carbonatación acelerada mediante exposición continuada a una atmósfera de CO_2	89

Figura 3-31. Evolución del potencial de corrosión (E_{cor}) y la velocidad de corrosión (I_{cor}) de aceros embebidos en pastas de cemento con NFC sometidas a un ataque por cloruros mediante disolución simulando agua de mar.....	90
Figura 4-1. Detalles de la CMA: a) conductor interior y exterior; b) conductor interior con separador de metacrilato y pieza de enlace con conector tipo N; c) conductor y conector tipo N ensamblados; d) colocación de probeta vacía para calibrado previo; e) colocación de probeta; f) unión de las dos mitades de la CMA con probeta.....	96
Figura 4-2. Analizador Promax y antena logoperiódica.....	96
Figura 4-3. Configuración del ensayo de apantallamiento EMI.....	97
Figura 4-4. Carta de Smith, tras calibración.....	99
Figura 4-5. Apantallamiento por reflexión (izquierda) y apantallamiento total SE (derecha), en dB, de los materiales compuestos estudiados.....	100
Figura 4-6. Apantallamiento por reflexión y apantallamiento total SE, en dB, y resistividad eléctrica (eje vertical secundario), en ohm-cm, de las pastas estudiadas.....	102
Figura 5-1. Esquema del tipo de probeta empleada y situación de los sensores de temperatura adheridos.....	105
Figura 5-2. Montaje experimental: a) vista de conjunto; b) detalle de probeta y conexiones; c) detalle del módulo de adquisición de datos; (1): fuente DC; (2): multímetro digital; (3) módulo de adquisición de datos; (4): probeta y conexiones; (5): PC.....	106
Figura 5-3. Ensayo de calefacción. Pasta 0% NFC, a 150V y HR100%.....	108
Figura 5-4. Ensayo de calefacción. Pasta 1% NFC, a 150V y HR100%.....	109
Figura 5-5. Ensayo de calefacción. Pasta 2% NFC, a 150V y HR100%.....	109
Figura 5-6. Ensayo de calefacción. Pasta 5% NFC proyectada, a 150V y HR=100%.....	109
Figura 5-7. Ensayo de calefacción. Pasta 5% NFC proyectada, a 150V y C.L.....	110
Figura 5-8. Temperatura en el punto central de la probeta, de los ensayos anteriores.....	110
Figura 5-9. Incremento de temperatura frente al potencial impuesto, para cada dosificación estudiada.....	111
Figura 5-10. Incremento de temperatura de las pastas estudiadas en el tramo inicial, en °C, frente al tiempo, en s, para un potencial DC impuesto de 150 V.....	113
Figura 5-11. Comportamiento de la intensidad eléctrica (A) registrada frente al tiempo (s), indicando las tres tipologías obtenidas.....	114
Figura 5-12. Energía consumida en kWh para incrementar en 10 °C la temperatura del punto central de la cara superior de la probeta, para cada serie estudiada, en función del potencial impuesto en V.....	117
Figura 6-1. Esquema de probeta 4x4x16 cm ³ para este estudio y situación de electrodos.....	122
Figura 6-2. Carga de rotura a compresión simple según el eje longitudinal de la probeta, en MPa, para pastas de cemento con diferentes porcentajes de adición de NFC, a 7 y 28 días de curado.....	124
Figura 6-3. Ensayos de percepción a 7 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0% (arriba izquierda), 0.5% (arriba derecha), 1% (abajo izquierda) y 2% (abajo derecha) de adición de NFC, en las que se compara $\Delta R/R_0$ (líneas y marcas en azul) y tensión aplicada en MPa (línea naranja de segmentos), frente al tiempo en segundos.....	125
Figura 6-4. Ensayos de percepción a 14 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0% (arriba izquierda), 0.5% (arriba derecha), 1% (abajo izquierda) y 2% (abajo	

derecha) de adición de NFC, en las que se compara $\Delta R/R_0$ (líneas y marcas en azul) y tensión aplicada en MPa (línea naranja de segmentos), frente al tiempo en segundos.	126
Figura 6-5. Promedio del FG frente a la velocidad de aplicación de la carga en N/s, de las pastas con 0.5, 1 y 2% de NFC, correspondientes a una carga máxima de 3 kN (fila superior), 6 kN (fila central) y 9 kN (fila inferior), para los ciclos de carga (columna izquierda), de descarga (columna central) y promedio de ciclos completos (columna derecha). Se indica la desviación estándar mediante barras de error.....	128
Figura 6-6. Diagramas tensión-deformación, a partir del ensayo de percepción a 28 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0.5% (arriba), 1% (centro) y 2% (abajo) de adición de NFC, aplicando una carga máxima de 6 kN a 200 N/s (columna izquierda) y 9 kN a 200 N/s (columna derecha).	130
Figura 6-7. Módulos de elasticidad medios, E, en MPa, de las pastas estudiadas, indicando la desviación estándar.....	130
Figura 6-8. Ensayos de percepción a 28 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0.5% (arriba izquierda), 1% (arriba derecha) y 2% (abajo) de adición de NFC, en las que se compara la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$) y la deformación unitaria en microdeformaciones ($\mu\epsilon$), frente al tiempo, aplicando una carga máxima de 3 kN a 100 N/s.....	131
Figura 6-9. Ensayos de percepción a 28 días de curado para probetas de pasta de cemento con 0.5% (arriba), 1% (centro) y 2% (abajo) de adición de NFC, en las que se compara la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$) y la deformación unitaria en microdeformaciones ($\mu\epsilon$) frente al tiempo, aplicando una carga máxima de 6 kN a 200 N/s (columna izquierda) y de 9 kN a 200 N/s (columna derecha).....	133
Figura 6-10. Promedio del FG para tramos de carga (arriba izquierda), descarga (arriba derecha) y ciclos completos (abajo), de las dosificaciones estudiadas en función de la carga máxima aplicada en kN, indicando las desviaciones estándar en cada caso.....	135
Figura 6-11. Promedio de la resistividad eléctrica obtenida en los ensayos de percepción de la deformación de las pastas con 0.5, 1 y 2% de NFC, en función de la carga máxima aplicada, en kN, indicando las desviaciones estándar en cada caso.....	136
Figura 6-12. Ensayos de percepción para probetas de pasta de cemento con 2% NFC, mostrando la variación unitaria de la resistencia ($\Delta R/R_0$) frente a la deformación unitaria (ϵ), aplicando cargas máximas de 3, 6 y 9 kN, a distintas velocidades de carga, y ajuste lineal y polinomial para una serie.....	138
Figura 6-13. Variación unitaria de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) y de la deformación unitaria (ϵ), frente al tiempo en segundos, correspondiente a ensayos de ciclos incrementales de carga hasta rotura, de probetas $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ de pasta de cemento con adición de 0.5, 1 y 2% de NFC.....	140
Figura 6-14. Diagrama tensión-deformación resultante del ensayo de percepción de rotura para pastas de cemento con 0.5, 1 y 2% de NFC, a partir de los valores máximos de cada ciclo. El recuadro rojo indica la zona de trabajo en el estudio de percepción de la deformación.....	140
Figura 6-15. Curvas tensión-deformación para pasta cementicia, mortero y hormigón; $a/c=0.5$ (Martin, Darwin y Terry, 1991), adaptado [155].....	141
Figura 6-16. Diagrama tensión-deformación del ensayo completo de percepción de daño, para pasta con un 2% de NFC.	141
Figura 6-17. Esquema de los parámetros analizados para el estudio de percepción del daño..	143
Figura 6-18. Parámetros Li/Bi y Li/Hi en función de la tensión máxima de cada ciclo, para la dosificación del 2% de NFC.....	145

Figura 6-19. Variación de L_i/H_i entre ciclos consecutivos, frente a la tensión máxima, para la dosificación del 2% de NFC.....	145
Figura 6-20. Sensores con electrodos empleados en este estudio.....	149
Figura 6-21. Montaje experimental y disposición de sensor y galgas en probeta.....	151
Figura 6-22. Disposición de sensores y galgas extensométricas en una de las probetas. A la izquierda se muestra la mini-galga adherida a un sensor.....	152
Figura 6-23. Tipos de ensayos de percepción de la deformación realizados, representando a) uno de los indicados como PERCEPCIÓN 1, b) el ensayo indicado como PERCEPCIÓN 2 y c) el ensayo indicado como PERCEPCIÓN 3.....	153
Figura 6-24. Ensayos de percepción de daño, representando a) el denominado ROTURA 1 y b) el denominado ROTURA 2.....	155
Figura 6-25. Ensayo de percepción de la deformación mediante sensor adherido a probeta cilíndrica, a 22 kN (1.25 MPa). En la parte superior se muestra $\Delta R/R_0$ del sensor y la deformación longitudinal unitaria de la probeta, frente al tiempo en segundos. En la parte inferior se muestra el diagrama tensión-deformación (izquierda) y el diagrama de Poisson (derecha), ambos con análisis por regresión.....	159
Figura 6-26. Ensayo de percepción en sensor adherido a probeta cilíndrica, a 44 kN (2.5 MPa).....	160
Figura 6-27. Ensayo de percepción en sensor adherido a probeta cilíndrica, a 88 kN (5.0 MPa).....	160
Figura 6-28. Variación unitaria de la resistencia eléctrica ($\Delta R/R_0$) del sensor y deformación longitudinal unitaria (ϵ) de la probeta, frente al tiempo, de un ensayo de percepción de la deformación a 88 kN de carga máxima y 1000 N/s (20 ciclos).....	161
Figura 6-29. Variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria, de los ensayos expuestos en Figura 6-25, Figura 6-26 y Figura 6-27.....	163
Figura 6-30. Ensayos de percepción de la deformación llevados a cabo en un mismo sensor durante un día, mostrando $\Delta R/R_0$ frente a la deformación unitaria de la probeta cilíndrica (ϵ). En la leyenda se muestra la carga aplicada en kN y, entre paréntesis, la velocidad a la que se ha aplicado dicha carga, en N/s. Los ajustes por regresión corresponden a una carga de 88 kN a 250 N/s.....	164
Figura 6-31. Todos los ensayos llevados a cabo en distintos días sobre un mismo sensor, mostrando la variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria. En la leyenda se muestra la carga aplicada en kN y, entre paréntesis, la velocidad a la que se ha aplicado dicha carga, en N/s.....	165
Figura 6-32. Simplificación de la Figura 6-31, mostrándose únicamente los primeros ciclos de cada ensayo.....	166
Figura 6-33. Ensayo de ciclos de carga-descarga con cargas máximas incrementadas (4 series).....	167
Figura 6-34. Detalle de la Figura 6-33.....	168
Figura 6-35. Análisis de la proporcionalidad entre la deformación unitaria del sensor y de la probeta cilíndrica.....	169
Figura 6-36. Variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria del sensor. Ajustes lineal y polinomial de grado 3.....	169
Figura 6-37. Ensayo de repetición de ciclos de carga incremental con escalones de carga mantenida durante 30 segundos y posterior descarga. En la parte superior se muestra la resistencia eléctrica (ohm) y la tensión (MPa), frente al tiempo, y en la parte inferior se	

muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica, la deformación unitaria del sensor y la deformación unitaria promedio de la probeta, frente al tiempo en segundos....	171
Figura 6-38. Análisis de la deformación unitaria del sensor y de la probeta	172
Figura 6-39. Variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria del sensor, del ensayo descrito en la Figura 6-37.....	172
Figura 6-40. Diagrama tensión-deformación de probeta cilíndrica de hormigón en masa, durante ensayo de percepción de daño estructural (método ROTURA 1). Se incluye detalle de histéresis en el origen.....	174
Figura 6-41. Variación unitaria de la resistencia eléctrica de un sensor y deformación unitaria longitudinal de la probeta $\varnothing 15 \times 30$ a la que está adherido, frente al tiempo, del ensayo ROTURA 1 de percepción del daño estructural.....	175
Figura 6-42. Diagrama tensión-deformación hasta rotura, de probeta cilíndrica de hormigón en masa, durante ensayo de percepción de daño estructural (método ROTURA 2).....	176
Figura 6-43. Tensiones aplicadas (línea discontinua) y deformaciones unitarias (promedio) registradas por la probeta (línea continua fina) y el sensor (línea continua gruesa), frente al tiempo, del ensayo de percepción de daño estructural (método ROTURA 2).	177
Figura 6-44. Variación unitaria de la resistencia eléctrica, $\Delta R/R_0$ (línea discontinua), deformación unitaria de un sensor (línea continua gruesa) y deformación unitaria longitudinal (promedio) de la probeta $\varnothing 15 \times 30$ a la que está adherido (línea continua fina), frente al tiempo, del ensayo ROTURA 2, de percepción del daño estructural.....	177
Figura 6-45. Esquema de la viga de HA, sensores de NFC adheridos de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$, denominados s1, s2 y s3, sensor tipo placa de $20 \times 16 \times 0.7 \text{ cm}^3$ dividida en dos zonas, s4 y s5, y galgas extensométricas (G1 y G2). Se indica con flechas el lugar de aplicación de la carga	180
Figura 6-46. Sección de la viga de hormigón armado.....	181
Figura 6-47. Sensor tipo placa extendida, de pasta de cemento con adición de un 2% de NFC, sobre viga de hormigón armado.....	182
Figura 6-48. Tipo de ensayo para percepción de la deformación en viga de HA y nomenclatura de tramos.....	183
Figura 6-49. Tipo de ensayo para percepción de daño en viga de HA.....	183
Figura 6-50. Ensayo de percepción de la deformación en viga de HA, mediante sensor tipo placa. Se muestra la variación unitaria de la resistencia eléctrica volumétrica ($\Delta R/R_0$) del sensor y la deformación unitaria (ϵ) en la galga G2, frente al tiempo en segundos.....	184
Figura 6-51. Variación unitaria de la resistencia eléctrica frente a la deformación unitaria, correspondiente al ensayo descrito en la Figura 6-50. Se incluye línea de tendencia, fórmula (línea discontinua) y valor de R^2	185
Figura 6-52. Ensayo de percepción de la deformación en viga de HA, mediante sensor de $2 \times 2 \times 8 \text{ cm}^3$. Se muestra la $\Delta R/R_0$ del sensor y la deformación unitaria (ϵ) registrada en la galga G1, frente al tiempo en segundos.....	186
Figura 6-53. Diagrama $\Delta R/R_0$ del sensor frente a la deformación unitaria (ϵ) de la viga, del ensayo mostrado en la Figura 6-52. Se incluye ajuste lineal y polinomial.....	186
Figura 6-54. Ensayo de percepción de daño estructural en viga de HA, mediante sensor tipo placa con cables embebidos. Se muestra $\Delta R/R_0$ del sensor y la deformación unitaria (ϵ) de la galga G2, frente al tiempo en segundos.	188

Figura 6-55. Análisis de la Figura 6-54 remarcando los valores máximos de la deformación unitaria de la galga G2 (línea de puntos) y de la variación unitaria de la resistencia eléctrica (línea de punto y raya)..... 188

Figura 6-56. Ensayo de percepción de daño estructural en viga de HA, mediante sensor s2, de 2x2x8 cm³. Se muestra $\Delta R/R_0$ de s2 y la deformación unitaria (ϵ) de G1, frente al tiempo en segundos..... 189

Figura 6-57. Diagrama $\Delta R/R_0$ del sensor frente a la deformación unitaria de la viga en G1, del ensayo mostrado en la Figura 6-56. Se ha añadido el ajuste lineal (línea de punto y raya) equivalente al FG, y el ajuste polinomial, de grado 3 (línea de puntos), con fórmulas y valores de R²..... 190



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

a/c	Relación agua/cemento
a/mc	Relación agua/material cementante
ar/mc	Relación arena/material cementante
CL	Condiciones de laboratorio
CMA	Célula de medida de apantallamiento EMI
E_{corr}	Potencial de corrosión
ECS	Electrodo de calomelanos saturado
EM	Electromagnética
EMI	Interferencia electromagnética
GANF	Grupo Antolín Nanofibras
FG	Factor de galga
HA	Hormigón armado
MCCM	Materiales cementicios conductores multifuncionales
HR	Humedad relativa
HS	Humo de sílice
I_{corr}	Intensidad o de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);
NFC	Nanofibras de carbono
NTC	Nanotubos de carbono
PIM	Porosimetría de intrusión de mercurio
Rc	Resistencia a compresión
Rf	Resistencia a flexotracción
R_p	Resistencia de polarización
SEM	Microscopía electrónica de barrido (“scanning electron microscopy”)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (“transmission electron microscopy”)
T-EM	Modo de propagación transversal de ondas electromagnéticas
VPU	Velocidad de propagación de ultrasonidos



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

D. Pedro Garcés Terradillos, Catedrático del Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana, de la Universidad de Alicante, y

D. Emilio Manuel Zornoza Gómez, Profesor del Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana, de la Universidad de Alicante,

CERTIFICAN:

Que D. Óscar Galao Malo ha realizado bajo su dirección, en el Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana, de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título “MATRICES CEMENTICIAS MULTIFUNCIONALES MEDIANTE ADICIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO” constituye su memoria para optar al grado de Doctor por la Universidad de Alicante, reuniendo a su juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente certificado en Alicante, a de de 2012.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Fdo. D. Pedro Garcés Terradillos

Fdo. D. Emilio Manuel Zornoza Gómez

UNIVERSIDAD DE ALICANTE
Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e
Infraestructura Urbana

Tesis Doctoral

MATRICES CEMENTICIAS MULTIFUNCIONALES
MEDIANTE ADICIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO

Presentada por: D. *Óscar Galao Malo*

Dirigida por: Prof. Dr. *Pedro Garcés Terradillos*
Prof. Dr. *Emilio Manuel Zornoza Gómez*

Tribunal Calificador:

Presidente: Dr.
Secretario: Dr.
Vocal 1: Dr.
Vocal 2: Dr.
Vocal 3: Dr.
Suplente 1: Dr.
Suplente 2: Dr.

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha acordó otorgar por _____ a la Tesis Doctoral de D. *Óscar Galao Malo* la calificación de _____ .

Alicante, a ____ de _____ de 2012

El Presidente

El Secretario

UNIVERSIDAD DE ALICANTE
Comisión de Doctorado

La presente Tesis Doctoral de D. *Óscar Galao Malo* ha sido registrada con el nº _____ del registro de entrada correspondiente.

Alicante, a ____ de _____ de 2012

El Encargado del Registro

