RESUMEN

Los cementos de fosfato, también conocidos como CBPC (Chemically Bonded Phosphate Ceramic), se obtienen a partir de una reacción ácido-base en medio acuoso, entre un óxido metálico y un fosfato ácido. Esta reacción es muy rápida y exotérmica, lo que permite obtener un material que endurece rápidamente, expande ligeramente y que además adquiere muy buenas propiedades mecánicas iniciales. Por estas propiedades, entre otras, resultan muy atractivos para ser empleados en diversas aplicaciones, como por ejemplo en la reparación de estructuras de hormigón.

Los CBPC presentan la desventaja de no ser competitivos en el mercado de materiales de construcción debido al elevado coste de las materias primas que encarecen el producto. En el presente trabajo para la formulación del cemento de fosfato, con el fin de mejorar el aspecto económico, se emplea como óxido metálico un subproducto industrial que consiste básicamente en óxido de magnesio. Este óxido de magnesio de bajo contenido es suministrado por la empresa Magnesitas Navarras, S.A., recogido en los filtros de mangas del sistema de depuración del proceso de calcinación de la magnesita natural. Junto con el óxido de magnesio, el subproducto contiene material inerte que permanece inalterado durante la reacción de formación del cemento químico, como por ejemplo, carbonatos cálcicos y magnésicos que no han llegado a descomponer durante la calcinación. Esta materia no reactiva actúa como refuerzo en el cemento, considerándose entonces como un mortero.

La investigación llevada a cabo en el presente proyecto consiste en el estudio de diferentes formulaciones de CBPC con subproductos de magnesio y adiciones de un retardante del fraguado (ácido bórico) con el fin de optimizar la trabajabilidad y las propiedades requeridas para actuar como material reparador de estructuras de hormigón. Se realiza una valoración cualitativa del impacto ambiental de la obtención y el uso del CBPC, así como una evaluación económica de los costes y de la realización del proyecto.

Los resultados finales demuestran que es posible formular CBPC para actuar como material de reparación de hormigón, presentando buenas propiedades a edades tempranas. Presenta buena resistencia mecánica inicial tanto a esfuerzos de flexotracción como de compresión, además de una rigidez adecuada y una resistencia a la adhesión sobre hormigón aceptable. Finalmente, se confirma mediante un estudio exhaustivo de durabilidad que este mortero es un material resistente a las agresiones ambientales prolongadas, cumpliendo con las solicitaciones para este tipo de materiales una vez puestos en servicio.

SUMARIO

RESUMEN 1

SUMARIO 3

GLOSARIO 7

PREFACIO 9

1. INTRODUCCIÓN 11

1.1. Objetivos 11

1.2. Finalidad 11

1.3. Alcance 11

2. CEMENTOS QUÍMICOS DE FOSFATO 12

2.1. Introducción 12

2.1.1. Definiciones y características generales 12

2.1.2. Clasificación 14

2.2. Propiedades de los cementos químicos de fosfato 14

2.3. Obtención de los cementos químicos de fosfato 15

2.3.1. Obtención de CBPC con subproductos de magnesio 17

2.3.2. Cristalografía de los CBPC 19

2.4. Aplicaciones de los cementos químicos de fosfato 20

2.5. Cementos químicos de fosfato como mortero reparador 21

2.5.1. Materiales reparadores de hormigón 21

2.5.2. Requerimientos de los morteros reparadores 23

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 26

3.1. Caracterización de los materiales 26

3.1.1. Óxido de magnesio de bajo contenido (LG-MgO) 26

3.1.2. Dihidrogenofosfato de potasio 29

3.1.3. Ácido bórico (H) 30

3.2. Mortero fresco 31

3.2.1. Obtención del mortero fresco: amasado 31

3.2.2. Determinación del tiempo de fraguado: ensayo Vicat 32

3.3. Determinación de las propiedades mecánicas 33
3.3.1. Determinación de la resistencia a flexotracción 33
3.3.2. Determinación de la resistencia a compresión 34
3.3.3. Determinación del módulo de elasticidad 35
3.3.4. Determinación de la resistencia a la adhesión sobre soporte 36
3.4. Estudio de la durabilidad y otras propiedades físicas 39
3.4.1. Determinación del porcentaje de porosidad 40
3.4.2. Determinación de la absorción de agua por capilaridad 41
3.4.3. Determinación de la resistencia a las heladas 41
3.4.4. Determinación de la resistencia a la cristalización de sales 42
3.4.5. Determinación de la permeabilidad al vapor de agua 44

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES 46
4.1. Optimización de las formulaciones de CBPC 46
4.1.1. Tiempo de fraguado 47
4.1.2. Resistencia a flexotracción 50
4.1.3. Resistencia a compresión 53
4.1.4. Selección de las formulaciones de CBPC óptimas objeto de estudio 56
4.2. Propiedades del CBPC como mortero reparador 61
4.2.1. Porosidad 62
4.2.2. Absorción de agua por capilaridad 63
4.2.3. Módulo de Young 65
4.2.4. Resistencia a la adhesión del CBPC sobre soporte 67
4.3. Estudio de la durabilidad de las formulaciones de CBPC 71
4.3.1. Resistencia a las heladas 71
4.3.2. Resistencia a la cristalización de sales solubles 73
4.3.3. Evaluación de la variación de la estructura capilar consecuencia de los envejecimientos artificiales 75
4.3.4. Permeabilidad al vapor de agua 78
4.4. Selección de la formulación apta para actuar como mortero reparador de hormigón 80

5. IMPACTO AMBIENTAL 83
5.1. Evaluación del impacto ambiental del proyecto 83
5.1.1. Minimización del impacto ambiental 85
5.1.2. Gestión de residuos 85
5.2. Aspectos a destacar 86

6. EVALUACIÓN ECONÓMICA 87
6.1. Evaluación económica del CBPC ... 87
6.1.1. Coste formulaciones CBPC ... 87
6.1.2. Coste del CBPC según el óxido de magnesio empleado ... 89
6.1.3. Competitividad de la formulación 60LG0.25H en el mercado ... 89
6.2. Presupuesto del proyecto ... 91

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 93

AGRADECIMIENTOS 95

REFERENCIAS 97

ANEXO: SEGUIMIENTO FOTOGRÁFICO DE ENSAYOS EXPERIMENTALES

GLOSARIO

CBPC	Cerámicos de fosfato unidos químicamente (Chemically Bonded Phosphate Ceramics)
DRX	Difracción de Rayos X
END	Ensayos No Destructivos
EPS	Poliestireno expandido (Expanded Polystyrene)
EPSEB	Escola Politècnica Superior d'Edificació de Barcelona
ETSEIB	Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona
FRX	Fluorescencia de Rayos X
H	Ácido bórico
K	Dihidrogenofosfato de potasio
LG-MgO	Óxido de magnesio de bajo contenido (Low Grade)
MET	Matriz de impacto ambiental (Materiales, Energía, emisiones Tóxicas)
MMPP	Materias Primas
MOE	Módulo de Young dinámico
MPC	Cementos de enlace magnesia-fosfato (Magnesia Phosphate Cement)
PVC	Policloruro de vinilo
RCD	Residuos de Construcción y Demolición
UB	Universitat de Barcelona
UPC	Universitat Politècnica de Catalunya

PREFACIO

El descubrimiento en el siglo pasado de los cementos químicos de fosfato como un cemento de fraguado rápido y biocompatible dio origen a su estudio y aplicación en el campo de los biomateriales como cemento dental. En los últimos 30 años se ha ido enfocando el uso de estos cementos a otro tipo de aplicaciones en el campo de la gestión de residuos peligrosos y en el de materiales de construcción, tanto como material resistente al fuego, como material reparador de hormigón. El uso de los cementos de fosfato en este campo es una realidad, no obstante, su estudio sigue en desarrollo.

El presente proyecto es una continuación y ampliación de la investigación realizada por Formosa (2008) sobre los cementos químicos de fosfato formulados con subproductos de magnesio. En su estudio se evalúan tanto las propiedades mecánicas como los tiempos de fraguado de diferentes formulaciones, con el fin de hacer posible la revalorización de este subproducto industrial. El enfoque de la investigación del presente proyecto consiste en conseguir una formulación de cemento de fosfato que combine buenas propiedades mecánicas, fácil de trabajar, con un tiempo de fraguado óptimo y que además sea duradero para poder ser utilizado como material reparador rápido de estructuras de hormigón.

La motivación principal de la realización de este proyecto es la de formar parte de una investigación sobre un material todavía en desarrollo dentro del mundo de los materiales de construcción. Otra de las motivaciones es poder revalorizar un residuo industrial como materia prima para conseguir un producto que pueda ser utilizado en el sector de la construcción, mejorando los criterios de sostenibilidad y optimización medioambiental.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Objetivos

- Obtener un cemento de fosfato formulado con subproductos de magnesio que pueda ser utilizado como material para la rápida reparación de estructuras de hormigón.

1.2. Finalidad

- Revalorización de un subproducto industrial con el fin de abaratar costes en la obtención del cemento.
- Obtener un CBPC reparador con una buena trabajabilidad al ser amasado, con la fluidez adecuada para su aplicación.
- Obtener un CBPC reparador con un fraguado rápido.
- Obtener un CBPC reparador con un comportamiento mecánico aceptable una vez puesto en servicio: resistencia a la adhesión sobre soporte, resistencia a compresión, resistencia a flexotracción y rigidez.
- Obtener un CBPC reparador duradero a las agresiones ambientales.
- Obtener un CBPC reparador con buen aspecto visual.

1.3. Alcance

- Evaluación económica de la obtención del CBPC reparador y comparación con otros productos ya comercializados con este fin.
- Evaluación del impacto ambiental.
- El estudio se realiza a escala laboratorio, equiparable al amasado “in situ” del cemento.
- Se evalúa la adhesión del CBPC aplicado sobre el soporte por vertido en estado fresco, no se evalúan otras técnicas de aplicación.

2. CEMENTOS QUÍMICOS DE FOSFATO

A los cementos químicos de fosfato se les conoce con el acrónimo CBPC (Chemically Bonded Phosphate Ceramics). Presentan como característica principal un fraguado rápido a temperatura ambiente acompañado de un buen desarrollo de resistencia inicial. El estudio del presente proyecto se centra en los cementos de enlace químico magnesia-fosfato, conocidos también como MPC (Magnesia Phosphate Cement).

La facilidad de obtención de estos cerámicos y su bajo coste los hace muy atractivos para diversos tipos de aplicaciones, tradicionalmente como cementos dentales (cementos de fosfato de zinc) y actualmente como materiales para la contención de materiales nucleares, para la estabilización de residuos peligrosos y como materiales de construcción.

2.1. Introducción

La finalidad de este proyecto es la obtención de un cemento químico de fosfato enfocado a ser utilizado como material reparador de estructuras de hormigón. Es conveniente sin embargo, hacer previamente un breve repaso de los materiales relacionados: cementos, morteros y hormigones. Dado que este es un campo muy amplio, se realiza únicamente una visión global de las características de este tipo de materiales de naturaleza inorgánica.

2.1.1. Definiciones y características generales

Los cementos, morteros y hormigones mediante una transformación física y/o química son capaces de adherirse a otros y por tanto unir entre sí a otros materiales, para recubrirlos, para formar pastas que puedan ser extendidas o moldeadas o para formar conglomerados. Su precio es relativamente bajo en comparación con otros materiales y tienen unas propiedades muy adecuadas para las especificaciones que deben alcanzar.

Deben distinguirse dos etapas referentes a su estado físico, por lo que es preciso diferenciar diversas propiedades y exigencias en función del estado en el que se encuentren.

- Estado fresco: fase del material una vez mezclado y amasado. El material es plástico y trabajable lo que permite su puesta en obra. La duración de esta etapa varía de acuerdo con el tiempo de fraguado requerido por la mezcla, así como de la temperatura, humedad, etc.

- Estado endurecido: fase del material en el que éste se consolida alcanzando una solidez y una resistencia.

Los cementos son los conglomerantes hidráulicos más empleados en la construcción. Estos están formados básicamente por mezclas de caliza, arcilla y yeso que son todos ellos materiales muy abundantes en la naturaleza. Siendo conglomerantes hidráulicos, estos necesitan agua para su fragado, la cual se suministra como agua de amasado. Ésta debe ser añadida en exceso, dado que las pérdidas de agua por evaporación pueden hacer que el material tenga un fraguado prematuro que impida la consecución de sus propiedades óptimas, Así por ejemplo, una pérdida prematura de agua puede dar lugar a la retracción plástica, así como a la pérdida posterior de agua en el mortero u hormigón fraguado y endurecido, que a su vez puede dar lugar a una retracción hidráulica o de secado y en ambos casos a las correspondientes fisuras y agrietamiento del material (Galán, 1993). En el amasado la aportación de agua es limitada y se realiza de una sola vez. Para ello, se emplea la cantidad requerida para que la pasta adquiera la plasticidad adecuada y sea trabajable.

Se entiende por conglomerante a aquel producto capaz de unir fragmentos de uno o varios materiales y dar cohesión al conjunto por efecto de transformaciones químicas en su masa que origina nuevos compuestos. A su vez, los morteros se definen como mezclas de uno o más conglomerantes inorgánicos, arena, agua y a veces aditivos. Tienen su uso enfocado principalmente hacia la albañilería común, si bien pueden tener otras aplicaciones derivadas de las prestaciones específicas de los morteros especiales. Se denominan según sea el conglomerante por lo que se tienen morteros de yeso, de cal o de cemento. La formación de un hormigón es similar a la de un mortero, aunque difieren en el tamaño de los áridos empleados. En un mortero se emplean únicamente áridos finos de un radio inferior a 4 mm, mientras que un hormigón es una mezcla de grava, cemento y arena conteniendo así áridos finos y gruesos.

Por norma general, las propiedades mecánicas de los morteros son superiores a las de un cemento solo, aunque inferiores a las de los hormigones, siendo estos últimos los materiales con las prestaciones adecuadas para actuar como material estructural en edificación. Como se describirá en el punto 2.3.1, puede considerarse que los cementos de fosfato, objeto del presente estudio, formulados con óxido de magnesio de bajo contenido, se comportan como morteros puesto que el óxido de magnesio utilizado contiene cargas inertes que actúan como árido, confiriendo a estos cementos la estructura de un mortero.

2.1.2. Clasificación

Los morteros pueden clasificarse según su aplicación, según su prestación o composición y según su método de fabricación (Norma UNE-EN 998-2). Según su aplicación constructiva se diferencian: morteros para formación de fábricas, morteros de revestimiento, morteros para solados, morteros de reparación, morteros cola y morteros impermeabilizantes. Según el concepto de prestación se clasifican como morteros diseñados y según la composición como morteros de receta o preescritos. Los tres grandes grupos de morteros según su método de fabricación son: morteros hechos “in situ”, morteros industriales semiterminados (predosificados o premezclados) y morteros industriales (húmedos o secos).

Las formulaciones de cemento químico de fosfato preparadas en el presente proyecto, con variaciones en la composición, pueden considerarse como morteros de cemento preparados “in situ” y serán evaluados para su aplicación como morteros de reparación rápida de estructuras de hormigón.

2.2. Propiedades de los cementos químicos de fosfato

Los cementos químicos de fosfato resultan ser un producto intermedio entre un cemento hidráulico y un material cerámico, dado que se forman como cementos y presentan propiedades similares a los cerámicos. Se emplea agua en el amasado igual que en caso de los cementos hidráulicos y se forma una estructura altamente cristalina característica de los materiales cerámicos. Por este motivo, en la bibliografía también se les identifica como *ceramicrete*, vocablo formado por la unión de las palabras anglosajonas *ceramic* y *concrete* (cerámico y hormigón).

Desde un punto de vista estructural, se diferencian de los cementos hidráulicos por los enlaces entre partículas que los unen y proveen la dureza necesaria. Mientras los cementos hidráulicos se unen mediante enlaces van der Waals, los cementos de fosfato se unen mediante enlaces iónico-covalentes formando una estructura cristalina. Las propiedades mecánicas que les confiere este tipo de enlace (más rígido) hacen que éstas sean superiores a las de los cementos hidráulicos, pero muy inferiores a las cerámicas sinterizadas.

Un aspecto importante a considerar en las propiedades de un cemento es el porcentaje de porosidad. Por lo general se requiere que los cerámicos sean densos con un porcentaje de porosidad inferior al 1% en volumen, a excepción de si la aplicación requiere cierto grado de porosidad. En cambio, los cementos hidráulicos son inherentemente porosos con un porcentaje del 15-20% en volumen. A lo largo del presente proyecto se desarrolla la influencia de la porosidad en las diferentes propiedades del CBPC.

Mientras que los cementos hidráulicos se ven afectados por las elevadas temperaturas y a los medios ácidos, los cementos de fosfato toleran temperaturas muy elevadas y son resistentes a la corrosión en un gran rango de pH, aún así no dejan de ser vulnerables a la erosión como los cementos hidráulicos.

En general, cabe destacar algunas de las principales propiedades de los CBPC:

- Son cementos totalmente inorgánicos y no tóxicos.
- Al obtenerse por reacción ácido-base son cementos neutros (el cemento Portland es por ejemplo alcalino).
- Son cementos estables en un amplio rango de valores de pH.
- Se forman a partir de materias primas accesibles.
- Son relativamente más baratos que otros cementos ácido-base, aunque no tanto como el cemento Portland.

2.3. Obtención de los cementos químicos de fosfato

Los cementos de fosfato se obtienen por endurecimiento químico, reaccionando un compuesto ácido de fosfato con un óxido metálico parcialmente soluble en medio acuoso. Wilson y Nicholson (1993) resumen las etapas necesarias para la formación de los cementos químicos.

1. Disolución de los óxidos metálicos en una solución ácida rica en aniones para formar los correspondientes cationes metálicos.

2. Interacción de los cationes metálicos y aniones de la solución para formar complejos neutros.

3. Gelificación de los complejos y saturación de la solución.

4. Precipitación de los sólidos a partir de la solución de gel saturada para formar una red interconectada cristalina, semicristalina o desordenada.

La reacción general ácido–base que tiene lugar para la formación de un cemento químico de fosfato, considerando un metal de valencia x/2, se escribe como *(2.1).*

$$MO_x + nH_3PO_4 + mH_2O \rightarrow MH_{3n-2x}(PO_4)_n + (m+x)H_2O \qquad (2.1)$$

donde: - x: corresponde a la mitad de la valencia del metal M.

- n ≥ (2/3)x

- m: valor arbitrario que define la cantidad de agua añadida en la reacción.

La disolución del ácido fosfórico en agua da lugar a aniones de fosfato formando una solución ácida de bajo pH. En esta solución se disuelve gradualmente el óxido metálico, formando los correspondientes cationes metálicos, que a su vez, reaccionan con los aniones de fosfato. El producto de la reacción es inicialmente un gel de fosfatos de los cationes metálicos hidratados que posteriormente cristalizan parcialmente como fosfatos insolubles.

Es posible obtener un CBPC con diferentes materiales de partida y de ellos dependerá la velocidad de la reacción, el pH de la solución y las propiedades finales del cemento. Los fosfatos ácidos más empleados son los hidrogenofosfatos de amonio, calcio, sodio, potasio y aluminio. Por otro lado, los óxidos con propiedades más adecuadas para la formación del CBPC son aquellos que tengan baja solubilidad, siendo los óxidos de magnesio (MgO) y zinc (ZnO) los más empleados. Destacar en este sentido los estudios llevados a cabo por Wagh (2004), en los que se realiza un análisis exhaustivo de la química implicada en las etapas de obtención de los cementos de fosfato.

2.3.1. Obtención de CBPC con subproductos de magnesio

En el presente proyecto se estudiará el comportamiento como material reparador de los cementos de fosfato de magnesio formulados con un subproducto de óxido de magnesio y dihidrogenofosfato de potasio. En el apartado 3.1 se detalla la caracterización de los materiales empleados. Sustituyendo estos componentes en la reacción general de formación de los CBPC, la reacción *(2.1)* puede expresarse como *(2.2)*:

$$MgO + KH_2PO_4 + 5H_2O \rightarrow KMg(PO_4) \cdot 6H_2O \qquad (2.2)$$

La utilización del KH_2PO_4 para formar un CBPC es muy adecuada dado que la constante de disociación del ácido es baja y tiene baja solubilidad, lo que retarda el tiempo de fraguado. Por norma general, el fraguado de los cementos químicos de fosfato es muy rápido y el endurecimiento casi instantáneo, lo que no permite en muchos casos que el cemento sea manipulado. En estos casos, la velocidad de fraguado depende en gran medida de la proporción de los materiales de partida y de la cantidad de agua de amasado. El producto resultante de la reacción es una sal de fosfato de magnesio y potasio con 6 aguas de hidratación, conocido con el nombre de *K-struvite*, por su similitud con la estruvita, un fosfato de magnesio y amonio –$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$–.

Como continuación del estudio previo, se evalúa la adición de pequeñas proporciones de ácido bórico como retardante del fraguado del cemento, aumentado el periodo en el que el mortero pasa del estado plástico al estado sólido. Con la adición de ácido bórico (H_3BO_3) en la mezcla se obtiene la siguiente reacción química en el fraguado *(2.3):*

$$3MgO + 2H_3PO_4 + 2H_3BO_3 \rightarrow Mg_3B_2(PO_4)_2 \cdot (OH)_6 \cdot 6H_2O \qquad (2.3)$$

El producto resultante de la adición de ácido bórico en la mezcla de la solución de fosfato y MgO es un compuesto hidratado denominado *Lüneburgite* el cual se forma sobre la superficie de las partículas de MgO generando un recubrimiento sobre éstas. Este compuesto menos soluble limita la disolución del MgO en la solución ácida. Posteriormente, a medida que aumenta el pH de la solución, el recubrimiento se disuelve lentamente en la solución y las partículas de MgO quedan nuevamente expuestas en la solución ácida. En consecuencia, la presencia de H_3BO_3 prolonga la disolución del MgO y disminuye la velocidad de la reacción ácido-base. Como referencia, la adición de 1% en peso de ácido bórico respecto al sólido (MgO puro) puede llegar a incrementar el tiempo de fraguado de 1.5 a 4.5 horas (Wagh, 2004).

Al emplear óxido de magnesio procedente de un subproducto industrial, óxido de magnesio de bajo contenido (LG-MgO), en el CBPC formulado se encuentran también otros compuestos contenidos en el subproducto, como por ejemplo carbonatos de procedencia natural. Mediante caracterización por fluorescencia de rayos X (FRX) del LG-MgO empleado en las formulaciones del presente proyecto, se ha determinado que éste contiene un 63% de MgO (apartado 3.1.1). Sin embargo, no todo el porcentaje de MgO contenido en el subproducto es reactivo y la estequiometría variará en función del LG-MgO empleado, pudiendo dar lugar a una ligera variación de las propiedades finales.

Una ventaja al emplear este subproducto procedente de la calcinación de magnesita natural es que puede ser utilizado para amasar sin ningún tratamiento previo. De hecho, el MgO puro de elevada reactividad debe ser calcinado previamente a 1300 ºC para disminuir su reactividad en medio ácido y evitar que la reacción sea excesivamente rápida y exotérmica. Desde un punto de vista económico, Sakar (1990) concluyó que es mejor emplear un aditivo como retardante del fraguado en lugar de MgO precalcinado. Además, al amasar un CBPC a partir de MgO puro es necesaria más cantidad de agua en detrimento de las propiedades mecánicas finales (Formosa, 2008).

Por lo general los cementos químicos de fosfato-magnesio presentan un exceso de MgO que actúa como relleno, resultando un producto en el que las partículas de óxido no reaccionadas son embebidas en una matriz de fosfatos. El porcentaje no reactivo del LG-MgO permanece inerte en el CBPC y actúa como agregado en el cemento, es decir, actúa como refuerzo. Por este motivo, puede considerarse que las formulaciones de CBPC de este estudio se comportan como un mortero en lugar de un cemento en el que no hay agentes de relleno.

Cabe mencionar la exotermia de la reacción de hidratación del CBPC, de forma que a mayor velocidad de hidratación corresponde también mayor velocidad de desprendimiento de calor y mayor facilidad de acumulación de éste en la masa del mortero, con la consiguiente elevación de la temperatura del mismo si el calor engendrado no se disipa a un ritmo adecuado. Si en las piezas se establece un fuerte gradiente de temperatura entre su superficie y el interior de su masa, por causa de un considerable choque térmico con el ambiente, se puede producir una fisuración superficial, más o menos profunda, por retracción térmica (Galán, 1993). Las reacciones de hidratación pueden ser controladas por la reactividad del MgO, la concentración de fosfato, la relación óxido/fosfato y por el uso de diversos tipos y cantidades de retardadores y rellenos.

2.3.2. Cristalografía de los CBPC

Una característica por la que los cementos de fosfato son considerados materiales cerámicos es la formación de una estructura cristalina mediante enlaces iónico-covalentes. En la reacción de obtención del CBPC del presente proyecto a partir de LG-MgO y KH_2PO_4, reacción *(2.2)*, se forma la sal hidratada $KMg(PO_4)\cdot 6H_2O$ conocida como *K-struvite.* La estructura cristalina de la *K-struvite* es una isoestructura de la estructura ortorrómbica piramidal de la *Struvite*, de fórmula química $NH_4Mg(PO_4)\cdot 6H_2O$, por sustitución de los iones amonio (NH_4^+) por iones de potasio (K^+) de menor tamaño con mínimos cambios en la estructura. La estructura cristalina de la *K-struvite* se muestra en la figura 2.1.

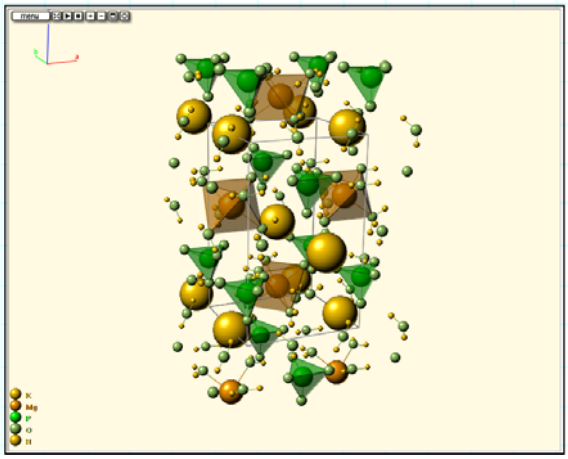
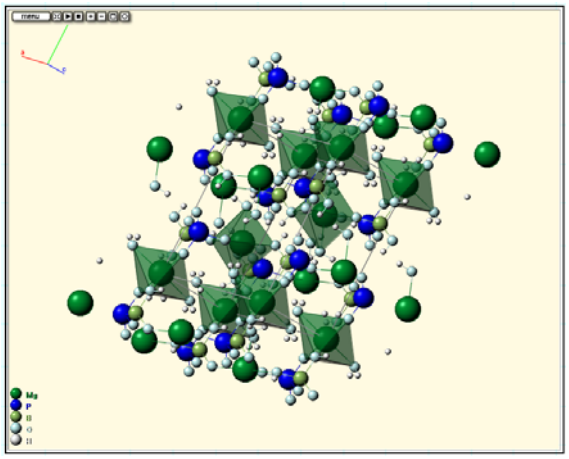


Figura 2.1. Estructura cristalina de la *K-struvite*.

La estructura cristalina de la *K-struvite* se compone de tetraedros de PO_4^{3-}, octaedros de $Mg(H_2O)_6^{2+}$, de iones K^+ y H^+. Los tetraedros de PO_4^{3-} tienen como átomo central P^{5+} unido a tres iones O^{2-} con enlaces sencillos y al cuarto O^{2-} con doble enlace. Los octaedros de $Mg(H_2O)_6^{2+}$, tienen al Mg^{2+} como átomo central unido con enlace Mg-O a 6 moléculas de H_2O. El ión K^+ se coordina a cuatro moléculas de agua en la base y con más fuerza a un oxígeno del vértice de la pirámide tetragonal de PO_4^{3-}.

En caso de añadir H_3BO_3 en la obtención de CBPC con MgO y KH_2PO_4, reacción *(2.3)*, se obtiene la sal hidratada *Lüneburgite* de fórmula química $Mg_3B_2(PO_4)_2\cdot(OH)_6\cdot 6H_2O$. Es un mineral híbrido fosfato-magnesio-boro con estructura cristalina triclínica, en la figura 2.2 se muestra la estructura cristalina de la *Lüneburgite*.



La estructura de la *Lüneburgite* se compone de octaedros de $Mg(H_2O)_6^{2+}$ que tienen al ión Mg^{2+} como átomo central unido con enlace Mg-O a 6 moléculas de H_2O. Los oxígenos de los vértices de los octaedros también se unen a tetraedros de PO_4^{3-} y a tetraedros de BO_3^{3-}.

2.4. Aplicaciones de los cementos químicos de fosfato

Los CBPC fueron principalmente desarrollados para dar respuesta a una creciente necesidad y demanda de nuevos materiales para ser utilizados en pequeña escala en aquellas aplicaciones donde los materiales basados en cementos convencionales presentaban limitaciones. En el diagrama de la figura 2.3 se muestra una relación de las diferentes aplicaciones posibles de los cementos químicos de fosfato según el campo de aplicación (Wagh, 2004).

En los últimos años los cementos químicos de fosfato están siendo utilizados para inmovilizar residuos de alta peligrosidad, previniendo la liberación de radiaciones al medio ambiente como así también en sustratos para electrónica y en la transformación de grandes cantidades de residuos industriales no tóxicos (cenizas volantes, lodos, etc.) en valiosos materiales de construcción. Además, los cementos de magnesia-fosfato se emplean en odontología para la cementación de coronas y puentes, en la restauración de piezas, para proteger la pulpa dental del ataque químico y sensibilidad térmica y para rellenar cavidades.

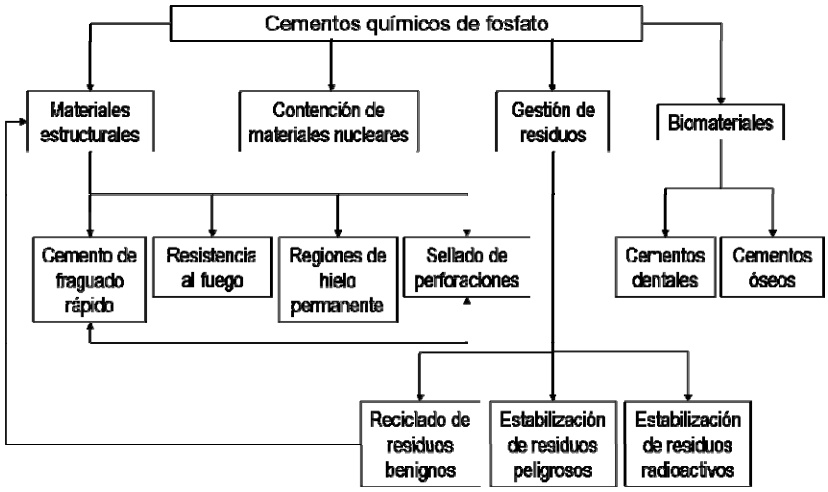


Figura 2.3. Aplicaciones de los cementos químicos de fosfato.

Han sido exitosamente utilizados para reparaciones rápidas y durables de estructuras de hormigón tales como reparaciones de carreteras, puentes, muelles, pistas de aterrizaje, pisos industriales, tanques de agua, pozos petroleros, diques, sellado de perforaciones, etc., es decir, donde importa que el tiempo fuera de servicio sea el menor posible (minutos u horas en vez de días). Muchas veces, los costes provocados por el desvío del tránsito o la interrupción de la producción son considerablemente superiores a los de la reparación misma.

2.5. Cementos químicos de fosfato como mortero reparador

En primer lugar, se realiza una visión global de algunos de los materiales que pueden ser empleados como reparadores de estructuras de hormigón. A continuación, se detallan las propiedades que requiere el CBPC para utilizarlo con esta finalidad. La aplicación de estas formulaciones de CBPC como mortero resistente al fuego ha sido objeto de estudio por parte de otros autores dentro del mismo grupo de investigación (Fauria, 2010).

2.5.1. Materiales reparadores de hormigón

En la actualidad, la mayoría de los materiales usados en reparaciones rápidas de estructuras de hormigón se encuentran dentro de alguna de las siguientes categorías:

- Cementos inorgánicos (cemento Portland acelerado y/o modificado, cemento de alta alúmina modificado, cemento de magnesia-fosfato, etc.).

- Materiales termofraguables (resinas epoxi, resinas de poliuretano y poliéster).

- Materiales poliméricos (metilmetacrilato).

Si se utilizan cementos tradicionales como el cemento Portland (aún el modificado), el lento desarrollo de resistencia demora considerablemente la puesta en servicio. Si bien se logra un fraguado rápido (30 minutos) y resistencia inicial relativamente alta con cemento Portland Tipo I modificado, estos tienen la desventaja de requerir agua en el curado, además de ser susceptibles al ataque por sulfatos.

Los cementos de alta alúmina fueron originalmente desarrollados como cementos resistentes a los sulfatos. Presentan la desventaja de que los hidratos formados son metaestables y su conversión puede causar pérdida significativa de resistencia, limitando las aplicaciones de este material. Si se mezcla cemento Portland con cemento de alta alúmina se logra un fraguado acelerado pero la resistencia final es baja y acompañada de gran contracción.

Los cementos de oxicloruro de magnesio (MOC), conocidos como cemento Sorel, y los cementos de oxisulfato de magnesio (MOS) tienen muy buenas propiedades. Sin embargo, cuando está en contacto prolongado con agua en estado endurecido, la resistencia disminuye marcadamente a causa de la inestabilidad de sus fases. Otro inconveniente de los MOC es que son dañados por los ácidos y tienden a corroer al acero y al aluminio.

Los cementos sílico-fosfáticos han sido valorados como material de reparación de autopistas ya que fraguan rápidamente y desarrollan elevada resistencia a la compresión, pero la resistencia a la tracción es muy baja comparada con la de un hormigón de cemento Portland normal. Además, tienen la desventaja de ser un sistema de dos componentes con los inconvenientes y riesgos de transportar y manipular un ácido.

Las resinas termofraguables (epoxi y poliéster) son un grupo de materiales totalmente diferentes de los cementos inorgánicos. Alcanzan resistencias a la compresión muy elevadas y generalmente son curados por calentamiento. Aunque también pueden sufrir deformaciones por calentamiento, ya que el coeficiente de expansión térmica de un mortero epoxi es dos veces el de un hormigón o mortero de cemento Portland. Al igual que cualquier otro material polimérico empleado, estas resinas son mucho más caras que cualquiera de los cementos inorgánicos anteriormente mencionados.

Entre estos distintos tipos de cementos, los CBPC han despertado gran interés debido a sus propiedades especiales, tales como tiempo corto de fraguado pero suficiente para la colocación, alta resistencia (inicial y a mayor edad), buena adhesión al hormigón (tanto nuevo como viejo) y al acero, además de una excelente durabilidad a los agentes externos.

2.5.2. Requerimientos de los morteros reparadores

El mortero tiene la peculiaridad de ser empleado en muy distintas aplicaciones en edificación debido a que ofrece algunas de las siguientes posibilidades, tal como indica la Asociación Nacional de Fabricantes de Mortero (AFAM, 2003):

- Adaptabilidad normal: el mortero se puede adaptar a cualquier superficie y volumen, forma e intersticio. Tampoco requiere tolerancias dimensionales.

- Facilidad de aplicación: a diferencia de otros materiales, los morteros no requieren especial aparamenta o sotisficación para su puesta en obra.

- Prestaciones diseñables: el mortero ofrece la posibilidad de adaptar sus propiedades a las exigencias que se deseen conforme a la composición y dosificación precisas.

Se destacan las principales propiedades que debe cumplir un material reparador:

- Tiempo de fraguado óptimo y buena trabajabilidad.

- Buena resistencia mecánica una vez endurecido: compresión, flexotracción y adhesión sobre el soporte.

- Material duradero a las agresiones ambientales: humedad, infiltración de agua líquida, cristalización de sales solubles, exposición a temperaturas extremas.

Una de las prestaciones del CBPC es la rapidez con la que estos fraguan y endurecen. Interesa que el fraguado sea rápido, dentro de un tiempo razonable, para poder ser aplicado sobre la zona a reparar sin perder tiempo en la puesta en servicio. También se requiere que la fluidez que adquiere en estado fresco sea suficiente para que permita una buena trabajabilidad al ser amasado y al ser aplicado.

El mortero reparador debe adquirir buenas propiedades mecánicas, tanto inicialmente después de su aplicación como a largos periodos de tiempo. Aunque la finalidad del mortero reparador no sea la de actuar como material estructural y soportar las cargas de la construcción, debe garantizar buena resistencia mecánica acorde con el conjunto. El caso ideal es que la resistencia mecánica del mortero reparador sea igual o superior que la del hormigón a reparar.

Otra propiedad que requiere un material de reparación es que tenga buena adhesión al material a reparar. La adherencia depende de tres aspectos fundamentales: el mortero, el soporte y la forma de aplicación. La aplicación del mortero se realiza en estado plástico sobre la superficie limpia del soporte, que debe ser porosa y rugosa para favorecer que el mortero penetre y se produzca la adhesión física por anclaje mecánico. Al irse completando el proceso de fraguado, se van formando agujas de cemento hidratado, creándose nuevos puntos de anclaje entre el mortero y la pieza sobre la que se une (figura 2.4). Es fundamental que el soporte se encuentre humedecido para que no capture el agua de amasado retenida por el mortero, de este modo se reduce la succión que el soporte realiza sobre el mortero en estado fresco.

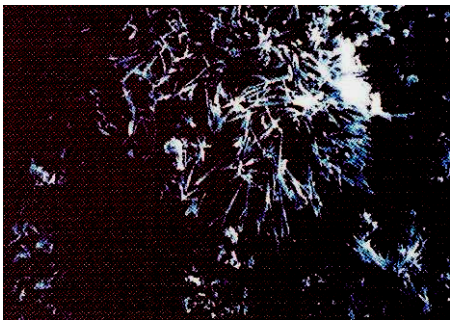


Figura 2.4. Adherencia mecánica mediante unión por cristalización del cemento, (AFAM, 2003).

Es cualidad indispensable que el mortero de cemento de fosfato una vez puesto en servicio garantice que es un material lo suficientemente duradero a las agresiones físico-químicas causadas por agentes externos. El agua, probablemente, contribuye al deterioro más que ningún otro medio cuando se localiza en los huecos accesibles del mortero endurecido (poros o cavidades), lo que se conoce como estructura capilar.

La facilidad con que el agua ocupe los poros del mortero depende de su distribución (que debe ser homogénea), de sus tamaños (que deben estar comprendidos en un estrecho margen) y de su conectividad (que debe ser lo mayor posible). El potencial de absorción de agua según la porosidad del material se muestra en la figura 2.5. Cuanto más saturado de agua esté el mortero, con más facilidad se producirá una acción destructiva. El agua en estado líquido puede provenir del agua de amasado sobrante de la hidratación del conglomerante o provenir del exterior.

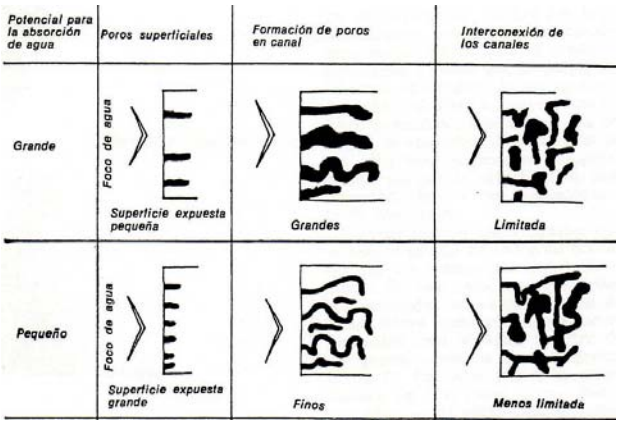


Figura 2.5. Potencial de la absorción de agua en un material poroso, (Addleson, 2001).

Así mismo, es conveniente que el mortero sea permeable y permita el paso del vapor de agua a través de su estructura capilar. Un alto grado de difusión de vapor de agua favorece su traspiración y evita la aparición de condensaciones en el interior del mortero por causas higrotérmicas.

Las infiltraciones de agua en el interior del mortero pueden acarrear diversos deterioros según las condiciones ambientales a las que esté expuesto. El agua en estado líquido contenida en la estructura capilar del mortero puede pasar al estado sólido cuando desciende la temperatura. Al congelarse el agua experimenta un incremento de volumen del orden del 9% lo que genera tensiones internas que pueden dar lugar a la descohesión del material.

Las soluciones acuosas salinas son reconocidas como uno de los agentes de deterioro más agresivo y frecuente que afectan a todo tipo de materiales de construcción. La cristalización de sales en el interior de un material poroso (subeflorescencias) genera tensiones sobre las paredes de los poros pudiendo dar lugar a la fracturación y pérdida de cohesión del material. Por el contrario, cuando las sales cristalizan en la superficie exterior (eflorescencias), las presiones dirigidas son nulas y no suelen producirse daños mayores excepto por lo que respecta a la estética. No obstante, la detección de eflorescencias superficiales es indicativo de la presencia de soluciones salinas dañinas en el interior del material y ofrece una idea del alcance de la migración de agua en los sistemas porosos.

Es posible que en el interior del mortero haya huecos de suficiente tamaño como para que el aumento de volumen (hielo o cristales) se disipe, de tal forma que no se generará presión ni disgregación.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales y métodos empleados en la realización de los ensayos experimentales del presente proyecto. En primer lugar, se detalla la caracterización físico-química de las materias primas que componen las formulaciones del CBPC. A continuación, se describe la metodología empleada para el estudio de diversas propiedades del mortero de cemento de fosfato. Se agrupan los ensayos por categorías según las propiedades a evaluar. Todos los ensayos del mortero se realizan en estado endurecido a excepción del ensayo para la determinación del tiempo de fraguado, ensayo Vicat, que se realiza sobre el mortero fresco.

3.1. Caracterización de los materiales

Las formulaciones del cemento de fosfato de magnesio de este proyecto parten de las relaciones óxido/fosfato y la relación agua/sólido seleccionadas en el estudio de Formosa et al. (2008) como óptimas. El porcentaje de la cantidad de MgO de bajo contenido (LG-MgO) empleado en las formulaciones del CBPC se encuentra dentro del intervalo del 50-70%. Para esta proporción de sólido, la relación agua/sólido (A/S) necesaria para conseguir la consistencia normal es de 0.24. Así mismo, como se ha comentado anteriormente, el proyecto evaluará también la adición de pequeñas proporciones de ácido bórico como retardante del fraguado del cemento. La relación de la proporción de cada componente de las 22 formulaciones de CBPC estudiadas en el presente proyecto se indica en el capítulo de resultados y discusiones (ver tabla 4.1).

3.1.1. Óxido de magnesio de bajo contenido (LG-MgO)

El LG-MgO empleado en las formulaciones del CBPC objeto de estudio fue proporcionado por la empresa Magnesitas Navarras S.A. Éste se presenta en forma de polvo fino de color marrón pardo. Es un subproducto generado durante el proceso de calcinación en un horno rotatorio a 1100ºC de la magnesita natural ($MgCO_3$) para la obtención de magnesia (MgO), ampliamente utilizada en el sector siderúrgico y agropecuario. Concretamente, el subproducto empleado se corresponde con las partículas volantes generadas durante el proceso de calcinación y arrastradas por el flujo de gases. Éstas son recogidas en los sistemas de depuración de gases, mediante ciclones y filtros de mangas.

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso de obtención de la magnesia cáustica y del óxido de magnesio de baja ley que corresponde al segundo subproducto de magnesio obtenido de este proceso.

Al emplear óxido de magnesio de bajo contenido se consigue abaratar los costes en la formulación del CBPC, aunque ello implica que las propiedades sean diferentes al uso de MgO puro de eleveda reactividad.

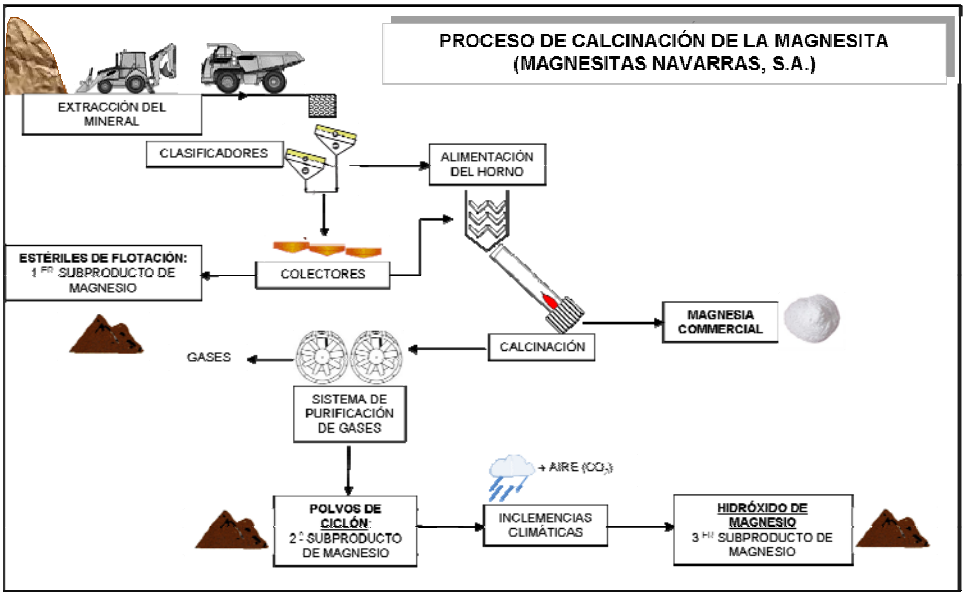


Figura 3.1. Proceso de obtención de magnesia. Magnesitas Navarras S.A.

Para determinar semicuantitativamente la presencia de los elementos mayoritarios contenidos en el LG-MgO empleado, se realiza un estudio de fluorescencia de rayos X (FRX) con un espectrofotómetro secuencial de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDXRF) Philips PW2400. En la tabla 3.1 se indican los porcentajes en peso de los elementos identificados, todos ellos expresados como óxidos de la valencia más estable.

Tabla 3.1. FRX del MgO-LG.

Óxido	% en peso
MgO	63.66
CaO	9.91
SiO_2	2.04
Fe_2O_3	2.42
SO_3	4.10
Al_2O_3	0.22
K_2O	0.27
V_2O_5	0.15
MnO	0.13
Cl	0

El componente mayoritario es el óxido de magnesio (MgO) con un 63,7% de pureza, el otro componente mayoritario es la cal (CaO) presente en un 9,9%. Otro 9% lo componen óxidos de silicio, azufre, hierro, aluminio, potasio, vanadio y manganeso. El 12.8% restante corresponde a la pérdida por volatilización de agua y dióxido de carbono procedentes de las aguas de hidratación y de la descomposición de los carbonatos presentes en el subproducto.

Para conocer las fases cristalinas presentes en el sólido, se realiza una caracterización estructural mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) haciendo uso de un difractómetro de polvo de geometría Bragg-Brentano Φ/2Φ Siemens D-500. El difractograma obtenido se muestra en la figura 3.2. En la figura 3.3 se detalla el listado de las fases cristalinas determinadas.

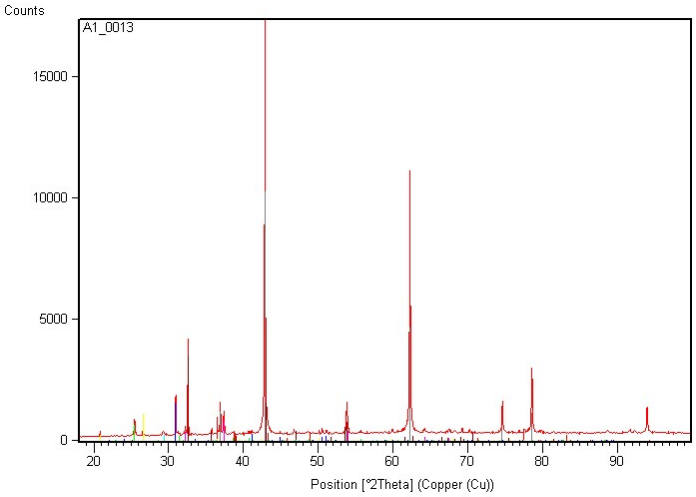


Figura 3.2. DRX del MgO de baja ley (LG-MgO).

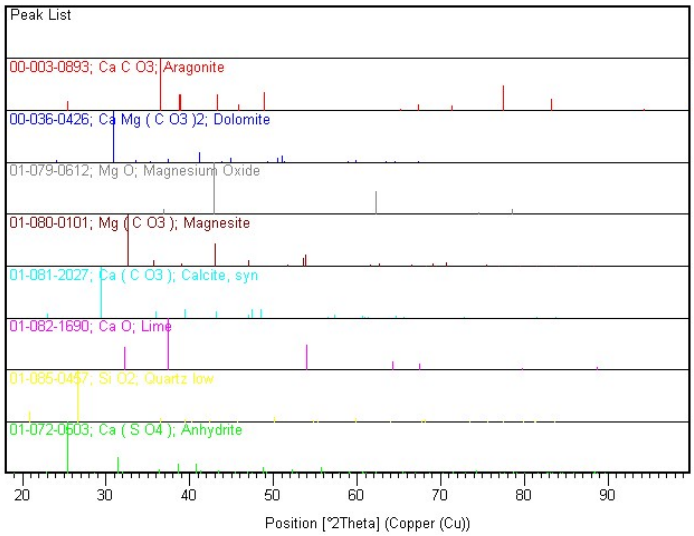


Figura 3.3 Fases cristalinas determinadas en el LG-MgO caracterizado por DRX.

Con el análisis de DRX se justifican los resultados obtenidos mediante la técnica FRX. Se identifican diversas fases cristalinas: periclasa (MgO), magnesita ($MgCO_3$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), calcita ($CaCO_3$), cal (CaO) y cuarzo (SiO_2), entre otras. A continuación se muestran las distribuciones del tamaño de partícula del LG-MgO en volumen (figura 3.4). El tamaño medio de partícula, en volumen, es de 44.5 μm de diámetro.

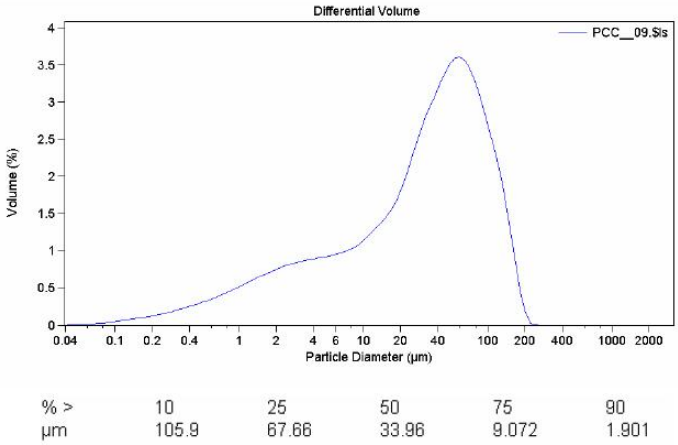


Figura 3.4. Distribución granulométrica del LG-MgO en volumen.

3.1.2. Dihidrogenofosfato de potasio

Como fuente de fosfato para preparar las formulaciones de CBPC se emplea dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4). Se presenta en forma de polvo cristalino blanco y es una sal soluble en agua. Se emplea un KH_2PO_4 de bajo coste comercializado como fertilizante agrícola por la empresa (ICL Fertilizers), ver ficha técnica adjunta en el Anexo B. Se determina la densidad del KH_2PO_4 empleado con un picnómetro de helio y se obtiene un valor de 2.33 g/cm^3.

La caracterización estructural del dihidrogenofosfato empleado obtenida por DRX se muestra en la figura 3.5. Se puede observar que la única fase cristalina presente en el sólido es la llamada arquerita (KH_2PO_4). En la figura siguiente se presenta la distribución granulométrica del tamaño de partícula del KH_2PO_4 en volumen (figura 3.6).

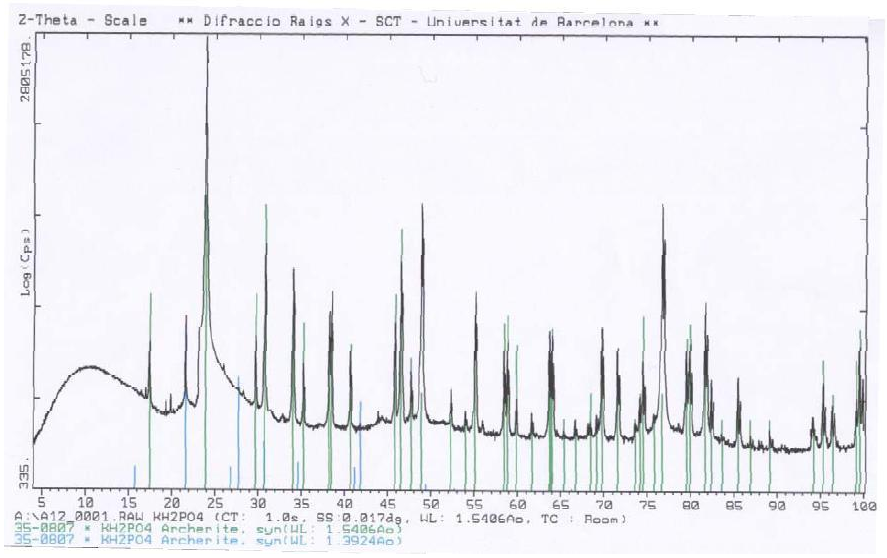
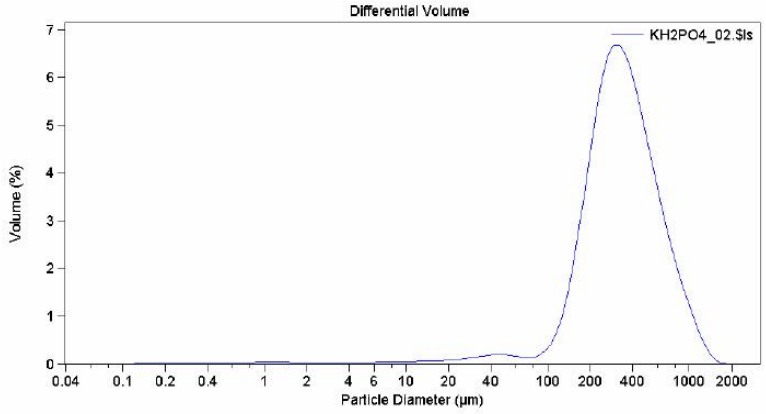


Figura 3.5. DRX del KH_2PO_4.



% >	10	25	50	75	90
µm	707.0	489.5	330.8	229.5	162.7

Figura 3.6. Distribución granulométrica del KH_2PO_4 en volumen.

El tamaño medio de partícula en volumen es de 312.5 µm de diámetro. Como puede observarse, el tamaño medio difiere mucho del determinado para el LG-MgO. Sin embargo debe tenerse en cuenta que, mientras que el KH_2PO_4 es soluble en medio acuoso, el subproducto de magnesio es ligeramente soluble.

3.1.3. Ácido bórico (H)

Se presenta en forma de polvo cristalino blanco soluble en agua. El ácido bórico (H_3BO_3) empleado es Optibor® comercializado por la empresa Borax, ver ficha técnica en el Anexo B. El objeto de añadir ácido bórico en el cemento es como retardante del fraguado, al mismo tiempo que fluidifica la pasta lo que facilita su trabajabilidad en el amasado y el vertido.

3.2. Mortero fresco

3.2.1. Obtención del mortero fresco: amasado

Para las amasadas se necesita un recipiente de plástico con la capacidad adecuada del volumen a amasar y agitador de hélice apropiado para mezclar la pasta de mortero como el que se muestra en la figura 3.9. Se sigue siempre el mismo protocolo de amasado con la finalidad de que las diferentes amasadas sean reproducibles. Las etapas para la obtención de la pasta de mortero de cemento de fosfato son las siguientes:

1. Pesar la cantidad adecuada de todos los componentes de la formulación a amasar (figura 3.7).

2. Mezclado de los componentes secos en el recipiente de la amasada.

3. Adición de la cantidad de agua al recipiente. En este momento se empieza a amasar y se empieza a contar el tiempo transcurrido.

4. Se amasa durante 3 minutos a velocidad constante en el sentido de las agujas del reloj (figura 3.8).

5. Una vez amasado se rellena por vertido los moldes propios de cada ensayo a realizar posteriormente.

Figura 3.7. Componentes de una amasada de CBPC (de izq. a dcha.): LG-MgO, KH_2PO_4 y H_3BO_3.

Figura 3.8. Amasado del CBPC. Figura 3.9. Agitador con hélice incorporada para el amasado del CBPC.

Para conseguir que la pasta quede repartida homogéneamente dentro del molde, se hace vibrar éste en sentido vertical con ayuda de una mesa de sacudidas o manualmente. En caso de no poder realizar vibración, por estar el molde en contacto con un soporte, se remueve manualmente con una espátula. Dado que es una reacción exotérmica y genera vapores de agua, la pasta llega a inflarse dentro del molde de modo que finalmente se ha de enrasar con una espátula para eliminar el mortero que sobresale. Según el ensayo a realizar se emplea un tipo u otro de molde, en cada apartado de ensayo se indica el molde específico empleado.

3.2.2. Determinación del tiempo de fraguado: ensayo Vicat

Se entiende como fraguado al proceso de solidificación y pérdida de plasticidad inicial que tiene lugar en el cemento, mortero, hormigón, etc. por la desecación y cristalización de la pasta fresca. Se sigue la metodología que indica la Norma UNE-EN 196-3 en la que se describe el ensayo Vicat para la determinación del tiempo inicial y final de fraguado del mortero de cemento de fosfato.

El tiempo inicial del fraguado es el que transcurre desde la adición de agua al sólido. Se determina con la aguja que se indica en la figura 3.11 como aguja Vicat de inicio de fraguado, ésta se coloca en el dispositivo que se muestra en la figura 3.10. La aguja se deja caer para que penetre en el mortero fresco hasta que se consigue que se detenga a 4±1 mm del fondo, es entonces cuando se considera que el fraguado ha iniciado, se anota el tiempo transcurrido desde el inicio del amasado.

Figura 3.10. Dispositivo empleado para el ensayo Vicat.

Figura 3.11. Agujas empleadas en el ensayo Vicat.

Una vez determinado el tiempo inicial de fraguado, se da la vuelta al molde y se coloca la otra aguja en el dispositivo, aguja de fin de fraguado de la figura 3.11. Se considera que el fraguado finaliza cuando en el mortero sólo es visible la marca de la punta de la aguja, sin dejar marca de la circunferencia exterior, es decir, la aguja penetra 0.5 mm en la pasta y se anota el tiempo.

3.3. Determinación de las propiedades mecánicas

Se realiza una evaluación exhaustiva de la resistencia a tracción y a compresión de las 23 formulaciones de CBPC en estudio a la edad de 1 día, 7 días y 28 días. Las probetas se conservan, desde el día de amasado hasta el día de ser ensayadas, en cámara húmeda a una temperatura de 20 ± 2 ºC y una humedad relativa del 95 ± 5 %. Se extraen las probetas de los moldes a las 24 horas de haber amasado. Para el ensayo deben estar exentas de humedad, por lo que se secan en estufa a 60 ºC durante 4 horas y se dejan enfriar 2 horas a temperatura y humedad ambiente antes de la realización del ensayo.

La determinación del módulo de elasticidad y de la resistencia a la adhesión sobre soportes se realiza únicamente en las formulaciones candidatas a actuar como mortero reparador. El módulo de elasticidad se determina a la edad de 1, 7 y 28 días y la resistencia a la adhesión a la edad de 2 y 7 días. Para estas determinaciones las probetas se conservan en cámara húmeda durante 24 horas desde el amasado, se extraen de los moldes y se dejan a temperatura y humedad ambiente.

3.3.1. Determinación de la resistencia a flexotracción

De cada formulación se amasa un lote de 9 probetas prismáticas normalizadas RILEM de 40x40x160 mm para destinar 3 de ellas a cada tanda de ensayo. El ensayo se realiza según la Norma UNE-EN 196-1 haciendo uso de la máquina MULTI-R1 de Incotecnic (figura 3.12) a la que se le coloca un dispositivo de flexotracción a 3 puntos como el que se muestra en la figura 3.13.

El dispositivo está compuesto por una parte inferior fija con dos barras rígidas separadas entre sí 100 mm sobre las que se apoya la probeta a ensayar. En la parte superior hay un brazo con movimiento vertical libre acabado en una pieza circular basculante con una barra rígida encargada de transmitir la carga a la probeta. En la parte inferior hay además dos pivotes metálicos que sirven de ayuda para alinear la probeta y evitar que ésta esté desplazada durante el ensayo.

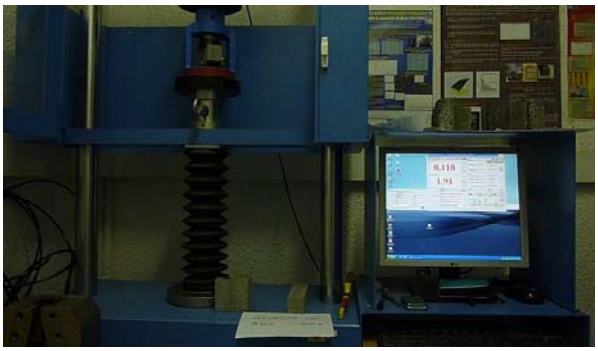


Figura 3.12. Equipo empleado para los ensayos de flexotracción y compresión.

Figura 3.13. Dispositivo para la realización del ensayo de flexotracción a 3 puntos.

Para la recogida de datos, la prensa está gobernada por un software que recoge los valores fuerza realizada y la posición al software mediante el cual se procesan los datos de fuerza y deformación para cada segundo registrado durante el ensayo, así como la resistencia final. Las probetas se someten a esfuerzos de flexotracción aplicando sobre ellas una carga de 50 ± 10 N/s hasta rotura de la probeta en dos mitades.

3.3.2. Determinación de la resistencia a compresión

La resistencia a compresión se determina en las 6 mitades resultantes del ensayo de flexotracción a 3 puntos, del día de ensayo correspondiente, siguiendo los parámetros de ensayo destructivo de la Norma UNE-EN 196-1.

Se opera con el mismo equipo que para el ensayo de flexotracción (figura 3.12) pero cambiando el dispositivo por uno de compresión como el que se muestra en la figura 3.14. Este dispositivo está formado por dos bases opuestas de 40x40 mm situadas en el centro, entre las que se sitúa la probeta a ensayar. Al igual que en el dispositivo anterior, éste dispone de dos pivotes metálicos que sirven de ayuda para alinear la probeta y evitar que esté desplazada durante el ensayo.

Figura 3.14. Dispositivo para realización del ensayo de compresión.

Se ajustan los parámetros de ensayo a compresión aplicando sobre la probeta una carga de 2000 ± 200 N/s hasta fracturarla. Se recogen los datos con ayuda del software.

3.3.3. Determinación del módulo de elasticidad

La medición del Módulo de Young (módulo de elasticidad) es indirecta y se realiza por métodos que pueden ser estáticos o dinámicos. En el presente estudio se ha optado por realizar la medición mediante dos ensayos no destructivos (END) para obtener el valor del Módulo de Young dinámico (MOE) de las formulaciones de CBPC. Ambos consisten en la aplicación de ondas acústicas en la dirección longitudinal de probetas prismáticas normalizadas RILEM de 40x40x160 mm.

Al tratarse de ensayos no destructivos, la determinación del MOE se realiza sobre las 3 mismas probetas de cada formulación lo que permite evaluar tanto las posibles variaciones del MOE en función de la edad, como comparar los resultados obtenidos por las dos técnicas. Cada día de ensayo se pesan y se miden las 12 aristas de las probetas para afinar los resultados.

3.3.3.1. Ensayo por excitación de la vibración por impulso

Los ensayos se realizan siguiendo la metodología propuesta por Rosell y Cantalapiedra [2010] que adapta el ensayo regido por la Norma UNE-EN ISO 12680-1, aplicada a materiales refractarios, a morteros de cal y cemento.

La probeta se coloca sobre 2 soportes de EPS a una distancia de 0.224·L de los extremos. Se aplica un impulso estático por golpeo con un martillo normalizado en uno de los extremos de la probeta en la dirección longitudinal. Se recoge la señal de la frecuencia de vibración con un micrófono situado en el lado opuesto y conectado al PC. Con el software adecuado se analiza la señal mediante la transformada rápida de Fourier (FFT) que proporciona el valor de la velocidad de frecuencia longitudinal de la vibración. El equipo empleado para la medición del MOE por esta técnica se muestra en la figura 3.15.

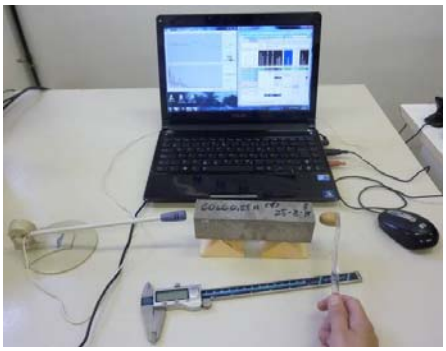


Figura 3.15. Equipo de medición del MOE por excitación de la vibración por impulso.

3.3.3.2. Ensayo de pulsos ultrasónicos

Se realizan los ensayos siguiendo la Norma UNE-EN 12504-4. Es una técnica en la que se emplean ultrasonidos, ondas acústicas de alta frecuencia. Se miden los tiempos de retardo en la propagación de pulsos ultrasónicos al recorrer la distancia entre un transductor emisor T_x y un transductor receptor R_x a través de un espécimen de longitud finita, ambos acoplados en los extremos de la probeta.

Conocida la longitud recorrida y el tiempo empleado, se puede hallar con precisión la velocidad de propagación de paso de los impulsos ultrasónicos en el modo longitudinal. Se realizan las lecturas de tiempo de paso con un equipo de emisión-recepción de ultrasonidos C368 de Matest provisto de palpadores de contacto emisor-receptor de 55 kHz. En la figura 3.16 se muestra el equipo empleado.

Figura 3.16. Equipo de medición del MOE por ultrasonidos.

3.3.4. Determinación de la resistencia a la adhesión sobre soporte

Un aspecto trabajado en el presente estudio es el tipo y textura del soporte al que se adhieren las formulaciones de CBPC candidatas a actuar como mortero reparador. Los soportes empleados en el estudio son hormigón y terrazo.

Para la evaluación de la resistencia a la adhesión se ha empleado dos métodos que consisten en someter la zona de unión a esfuerzos de tracción. El día del amasado se preparan las probetas específicas para cada ensayo, se vierte el CBPC en estado plástico en el molde con el soporte previamente humedecido durante 3 minutos y escurrido con un paño húmedo.

3.3.4.1. Ensayo de tracción directa

Se sigue la metodología de ensayo que indica la Norma UNE-EN 1015-12. El soporte empleado para evaluar la adhesión mediante esta técnica es de piezas de terrazo a las que se ha aplicado un chorreado de sílice. El texturizado del reverso de las piezas de terrazo lo ha llevado a cabo la casa MPA, S.L., industrial especialista en materiales y equipos de abrasión. El tratamiento se ha realizado mediante el chorreado de silicato de aluminio granulado a una presión de 3 bares y un ángulo de incidencia de 90°, obteniendo la rugosidad requerida para favorecer la adhesión.

El día de amasado se preparan las probetas a ensayar vertiendo el mortero fresco en moldes cilíndricos de PVC, de Ø= 43 mm y 12 mm de altura, colocados sobre el terrazo húmedo. Tras 8 horas de haber sacado el terrazo de la cámara húmeda (24 horas después del amasado) se enganchan sufrideras de aluminio de Ø= 50 mm con adhesivo Nural 21 sobre cada probeta previamente pulida, ver figura 3.17.

Figura 3.17. Muestras de CBPC adheridas al terrazo con las sufrideras enganchadas.

Figura 3.18. Ensayo de tracción con medidor de adherencia electrónico.

Se emplea un medidor de adherencia electrónico modelo KN-10 de NEURTEK colocado sobre un soporte que se nivela a la inclinación de la superficie de la sufridera, ésta lleva un perno enroscado al que se adapta el medidor. Se gira manualmente la maneta de la parte superior del medidor para arrancar las muestras por esfuerzos de tracción. Se anota el valor de resistencia a la adhesión y el tipo de rotura para la valoración de los resultados. La figura 3.18 muestra la disposición de los elementos empleados para la realización del ensayo.

3.3.4.2. Ensayo de flexotracción a 4 puntos

La metodología de este ensayo no está normalizada, pero viene inspirada por el estudio realizado por Yang et al. [2000] sobre cemento de fosfato como reparador rápido de hormigón.

Se preparan probetas prismáticas RILEM normalizadas de 40x40x160 mm mixtas: microhormigón y CBPC. Las probetas RILEM de microhormigón se parten por la mitad manualmente con un golpe de martillo y escarpa y no con sierra radial con tal de conseguir una superficie rugosa no uniforme que proporcione una buena base adherente para el mortero de cemento de fosfato, simulando así un caso más real de reparación de una estructura de hormigón. Se coloca en el molde de EPS la mitad del microhormigón humedecido previamente y se vierte el mortero fresco hasta rellenar la cavidad del molde tal como se muestra en la figura 3.19.

El microhormigón empleado consiste en un mortero de cemento Portland con una relación de agua/cemento de 0.55 y una relación de cemento/árido de 1/3. La proporción de áridos naturales de origen silícico se detalla en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Proporción de áridos para la formulación del mortero de cemento Portland.

Áridos	% en peso
Arena ZF VGR 12 S	40
Arena ZF L 105-115 S	35
Arena ZF V 2040 S	10
Quarfin	10
Lordaroig 20	5

Para realizar el ensayo se emplea la máquina MULTI-R1 de Incotecnic adaptada con un dispositivo de flexotracción a 4 puntos. Se somete a la probeta mixta a esfuerzos de flexotracción por 4 puntos de manera que la carga no se ejerce sobre la junta de unión y se reparta a ambas partes de la probeta de manera equitativa. El dispositivo está diseñado para ensayar probetas de 40x40x160 mm y consta de dos apoyos inferiores formados por rodillos separados 115 mm entre sí, siendo uno de ellos fijo y el otro basculante para poder ajustarse a la superficie de la probeta. La parte superior del dispositivo consta de otros dos rodillos, ambos basculantes, separados entre sí 40 mm quedando fuera de la zona de unión. El dispositivo empleado se muestra en la figura 3.20.

Se aplica sobre la probeta mixta una carga de 50 ± 10 N/s hasta rotura de la probeta. Se recoge el valor de resistencia máxima con ayuda del software adecuado y se observa el tipo de rotura para la posterior evaluación de los resultados.

Figura 3.19. Preparación de las probetas mixtas para el ensayo de resistencia a la adhesión.

Figura 3.20. Ensayo de resistencia a la adhesión por flexotracción a 4 puntos.

3.4. Estudio de la durabilidad y otras propiedades físicas

Es posible evaluar la durabilidad del mortero de cemento de fosfato a condiciones climáticas prolongadas sometiéndolo a lo que se conoce como un envejecimiento artificial acelerado. El objetivo es determinar la resistencia del CBPC a las heladas y a la cristalización de sales solubles.

Antes y después de realizar cada envejecimiento, se comprueba el porcentaje de porosidad de las muestras y la capacidad de absorción de agua por capilaridad para así poder evaluar la posible alteración de la estructura capilar del mortero al estar sometido a estas agresiones.

Otro aspecto a considerar en un mortero es el que sea capaz de transpirar y permitir el paso de vapor a través de la estructura capilar. De este modo se evita que por causas higrotérmicas se retengan condensaciones en el interior que pudieran degradar al material. Esta propiedad se evalúa mediante el ensayo de determinación de la permeabilidad al vapor de agua.

Los ensayos se realizan en probetas de 28 días de edad las cuales han permanecido durante 24 h después del amasado en cámara húmeda a una temperatura de 20 ± 2 ºC y una humedad relativa del 95 ± 5 % y posteriormente a temperatura y humedad ambiente. Las probetas que se someten a envejecimiento artificial acelerado miden 40x40x80 mm (mitades de probetas RILEM) y las probetas a las que se evalúa la permeabilidad al vapor de agua miden 40x40x30 mm. Se cortan las probetas con ayuda de una sierra radial adecuada para materiales cerámicos.

3.4.1. Determinación del porcentaje de porosidad

Se determina el índice de porosidad de las formulaciones según las indicaciones de la Norma UNE-EN 1015-10.

En primer lugar es necesario conocer el peso seco de las probetas por lo que previamente se secan en estufa 3 días a 60 ºC, se dejan enfriar al aire 24 horas y se pesan antes de la realización del ensayo. Las probetas secas se introducen en una campana de vacío y se activa la bomba de vacío. Se emplea una bomba de vacío del modelo RZ 2.5 de Vacuumbrand provista de captador de humedad de nitrógeno líquido GKF 100i que se debe rellenar con 2 litros de N_2 a las 2 horas de empezar la succión. En la figura 3.22 se muestra los elementos que componen el equipo de ensayo.

Figura 3.21. Equipo para la determinación del porcentaje de porosidad.

Una vez conseguido el vacío, se activa el sistema de llenado de agua de manera que gota a gota (figura 3.22) se llene el recipiente hasta cubrir unos 15 mm la altura de las muestras. Entonces se cierra la alimentación de agua y se deja haciendo el vacío durante 2 horas. Transcurrido este tiempo se procede a pesar las probetas para obtener el peso hidrostático (figura 3.23) y el peso de la probeta saturada.

Figura 3.22. Detalle del goteo dentro de la campana de vacío.

Figura 3.23. Peso hidrostático de las probetas saturadas.

3.4.2. Determinación de la absorción de agua por capilaridad

La determinación de la capacidad de absorción de agua por capilaridad se realiza en base a lo indicado por la norma UNE-EN 1015-18 pero con mayor volumen de datos con el fin de afinar el resultado final.

Antes de la realización del ensayo se secan las probetas en estufa a 60 ºC durante 3 días y se dejan enfriar al aire 24 horas. Se toman medidas de la cara de la probeta que estará en contacto con el agua para determinar el área de succión (nunca se elige la cara de la probeta que haya estado en contacto con el molde de EPS). Las probetas se colocan en un recipiente con una superficie absorbente en la base para mantener un nivel de 15-20 mm de agua (desionizada) en contacto con las probetas, tal como se muestra en la figura 3.24.

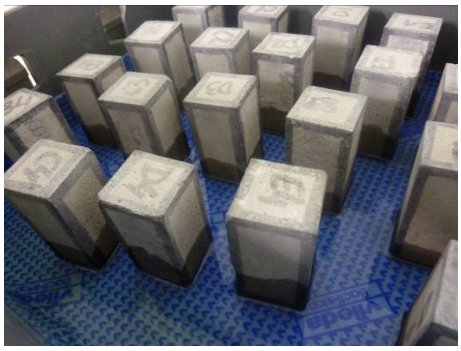


Figura 3.24. Disposición del ensayo de absorción de agua por capilaridad.

El ensayo comienza pesando cada una de las probetas en seco e introduciéndola en el recipiente con agua, consecutivamente. A partir del momento en que la probeta está en contacto con el agua se empieza a contar el tiempo de succión hasta llegar a las 24 horas. Se realiza un control del incremento de peso de las probetas a ciertos intervalos de tiempo; antes de pesar se escurre el agua con un paño humedecido.

3.4.3. Determinación de la resistencia a las heladas

La metodología se basa en las pautas que indica la Norma UNE-EN 12371 aunque con ligeras variaciones que se adecuan a los requerimientos de este estudio, con la obtención de resultados óptimos para la evaluación de esta propiedad.

Se pintan las aristas con rotulador indeleble como referencia visual para detectar las alteraciones sufridas durante los ciclos hielo/deshielo. Antes de la realización de los ciclos hielo/deshielo se secan las probetas en estufa a 60 ºC durante 3 días y se dejan enfriar al aire 24 horas para luego pesarlas en seco. Posteriormente se sumergen en agua a 20 ºC durante 2

días para tomar el valor del peso saturado e hidrostático de cada una de ellas. La marcha de un ciclo hielo/deshielo dura 24 horas y consta de las siguientes etapas:

1. Congelación a -20 ºC de las probetas saturadas de agua durante 4 horas (figura 3.25). Las probetas se escurren con un paño húmedo antes de introducirlas en el congelador.

2. Deshielo por inmersión de las probetas en agua a 20 ºC durante las 20 horas restantes (figura 3.26).

Figura 3.25. Congelación de las probetas.

Figura 3.26. Deshielo de las probetas en baño de agua.

El número de ciclos es opcional por lo que se determina realizar 30 ciclos. Cada 10 ciclos se pesan las probetas saturadas para obtener el peso saturado e hidrostático y poder determinar el incremento del volumen aparente.

Al finalizar los ciclos, se secan las probetas en estufa en las mismas condiciones que el inicio y se vuelven a pesar. A partir de los pesos en seco se determina el módulo de resistencia a las heladas.

3.4.4. Determinación de la resistencia a la cristalización de sales

Para evaluar el deterioro causado por el ataque de sales solubles en el mortero de cemento de fosfato, se realiza un envejecimiento artificial acelerado mediante la cristalización de sales con una solución de sulfato sódico anhidro (Na_2SO_4). La metodología sigue las pautas que indica la Norma UNE-EN 12370.

Se realiza el ataque por sales solubles mediante 12 ciclos de inmersión en solución salina, a no ser que se desmorone antes. Antes de poner en marcha los ciclos se secan las probetas 3 días en estufa a 60 ºC y se dejan enfriar 24 horas al aire, posteriormente se pesan.

Se prepara un volumen de 17.28 litros de solución con 1067 g de Na_2SO_4 disuelto, el equivalente a 5 volúmenes de solución por volumen de muestra. Se prepara la solución con mezclado continuo y en caliente para favorecer la disolución de la sal (figura 3.27). El baño se renueva cada 2 ciclos.

Figura 3.27. Preparación de la solución salina de Na_2SO_4.

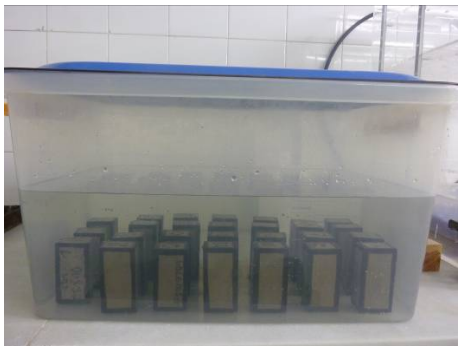
La marcha de un ciclo, de 24 horas de duración, comprende las siguientes etapas:

1. Inmersión de las probetas en la solución salina durante 2 horas (figura 3.28).

2. Secado de las probetas en estufa a 60 ºC durante 16 horas, hasta obtener masa constante.

3. Enfriamiento a temperatura y humedad constante durante 6 horas.

4. Una vez frías, se pesan las probetas y se anota cualquier tipo de alteración que hayan sufrido.



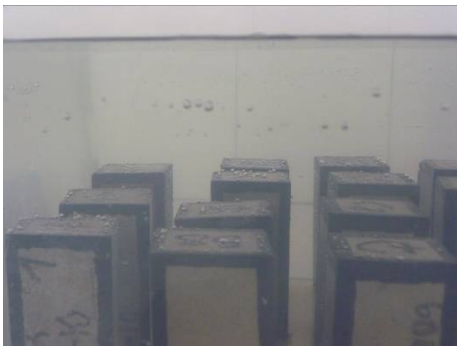


Figura 3.28. Probetas sumergidas en solución salina.

Figura 3.29. Detalle de la efervescencia en el momento de sumergir las probetas en la solución salina.

Al finalizar el último ciclo, se lavan las probetas hasta retirar toda la sal que haya quedado retenida. Para ello se sumergen las probetas en agua y con ayuda de un conductivímetro se controla la salinidad del baño (figura 3.30), el baño de agua se renueva cada 24 horas.

Al finalizar la desalación de las probetas, se secan en estufa a 60 ºC hasta obtener masa constante. Se realiza un control fotográfico de las probetas al inicio y al final del ensayo para valorar visualmente las posibles alteraciones superficiales originadas por la agresión. A modo de referencia visual, se pintan las aristas con rotulador indeleble. Las probetas miden 40x40x80 mm, cuando la Norma indica 40x40x40 mm.

Figura 3.30. Limpieza de las probetas de sales y control de la salinidad con conductivímetro.

Figura 3.31. Detalle de la salida de la sal del interior de las probetas.

3.4.5. Determinación de la permeabilidad al vapor de agua

Se sigue la metodología indicada por la norma UNE-EN 1015-19 con ligeras variaciones en cuanto a la disolución salina empleada y a las cubetas de ensayo, aún así los resultados que se consiguen son adecuados para la evaluación de esta propiedad.

Las probetas a ensayar se colocan en recipientes sellados conteniendo una disolución saturada salina, que mantiene constante la presión de vapor a niveles adecuados, con una separación de 1 cm sin estar en contacto directo, tal como se muestra en la figura 3.33.

Figura 3.33 Cubetas de ensayo de permeabilidad al vapor de agua.

Figura 3.34. Detalle de una cubeta de ensayo de permeabilidad al vapor de agua.

La disolución salina empleada para la realización del ensayo consiste en una disolución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) que proporciona una humedad relativa del 28% a una temperatura de 20ºC.

Los recipientes se conservan a una temperatura ambiente de 20 ± 2 ºC y una humedad relativa del 50 ± 5 % que proporciona una presión de vapor de agua constante, diferente de la presión establecida en el interior de los mismos. Los gráficos de control de las condiciones de humedad y temperatura de la disolución (muestra colocada en un recipiente aislado del exterior) y del ambiente se adjuntan al final del Anexo A. La velocidad de transferencia de humedad se determina por la variación de peso de los recipientes en condiciones de régimen permanente, se pesan las cubetas diariamente durante una semana.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se realiza un estudio de diferentes propiedades del mortero de cemento de fosfato para poder escoger la formulación de CBPC más adecuada para su uso como mortero reparador de estructuras de hormigón. En primer lugar, se realiza una optimización de las formulaciones basada en las propiedades de fraguado y de resistencia mecánica obtenida en los ensayos de flexotracción a 3 puntos y a compresión, así como su aspecto visual. Posteriormente, las formulaciones seleccionadas se someten a una serie de ensayos para evaluar las propiedades que requieren para actuar como mortero reparador: adhesión al soporte, rigidez y durabilidad a condiciones ambientales prolongadas.

Hay que tener en consideración que los CBPC son materiales porosos que forman una red tridimensional muy compleja en el proceso de fraguado, al evaporar el agua del mortero. Es muy importante tener en cuenta la estructura capilar ya que de ella dependen la mayoría de las propiedades, como se determinará a lo largo de este capítulo.

4.1. Optimización de las formulaciones de CBPC

Como se ha mencionado en el punto 3.1, la cantidad de agua es fija para todas las formulaciones y se emplea una relación de 0.24 respecto a la cantidad de sólido formado por la mezcla de LG-MgO y de KH_2PO_4. Además, como retardante de fraguado se emplea H_3BO_3, expresando la dosificación de éste como el tanto por ciento (w/w) añadido en referencia a la cantidad de la mezcla sólida de LG-MgO y KH_2PO_4.

En la identificación de las formulaciones de CBPC se empleará la nomenclatura *LG* para indicar la proporción de LG-MgO en relación a la proporción de KH_2PO_4 y *H* para indicar el contenido de H_3BO_3 adicionado. En la tabla 4.1 se detalla el listado de las formulaciones de CBPC objeto de estudio indicando la relación de proporciones de cada componente en la mezcla.

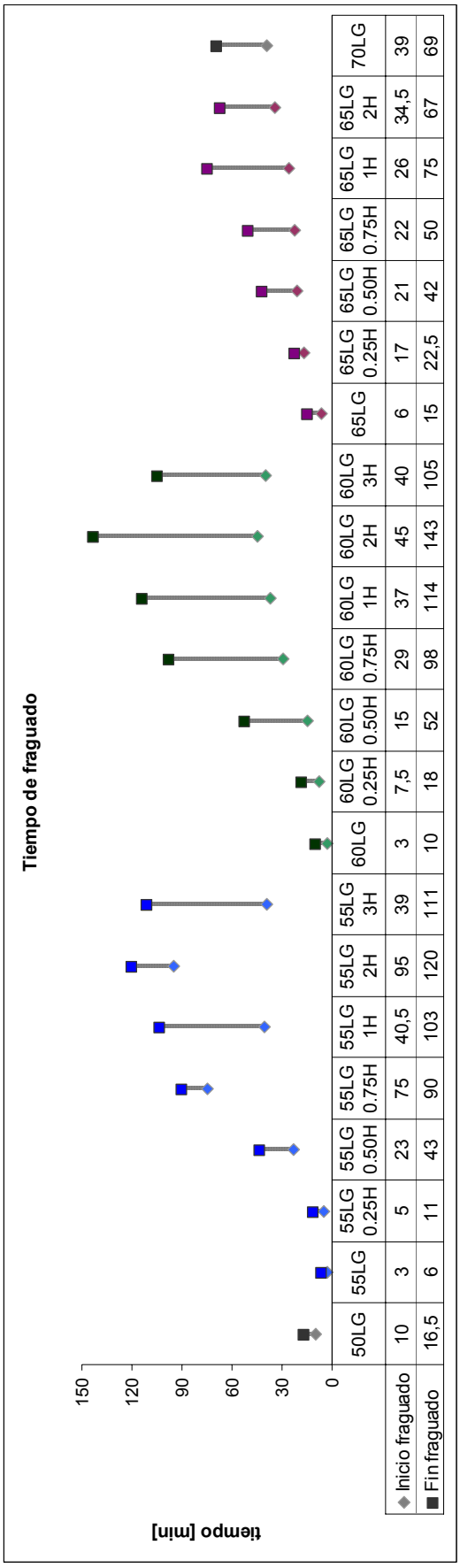
En las representaciones gráficas de los resultados experimentales se adopta un criterio de colores con el fin de facilitar la identificación de las formulaciones en función del contenido de LG-MgO. Las formulaciones con un contenido del 55% de LG-MgO se identifican con el color azul, las del 60% con el verde y las del 65% con el morado. Las formulaciones 50LG y 70LG se consideran los extremos del rango de estudio y se identifican con el color gris.

Tabla 4.1. Composición de las formulaciones de CBPC en estudio.

Formulación	% LG-MgO (1)	% KH_2PO_4 (2)	% H_3BO_3 (añadido respecto 1 y 2)
50LG	50	50	-
55LG	55	45	-
55LG0.25H	55	45	0.25
55LG0.50H	55	45	0.50
55LG0.75H	55	45	0.75
55LG1H	55	45	1
55LG2H	55	45	2
55LG3H	55	45	3
60LG	60	40	-
60LG0.25H	60	40	0.25
60LG0.50H	60	40	0.50
60LG0.75H	60	40	0.75
60LG1H	60	40	1
60LG2H	60	40	2
60LG3H	60	40	3
65LG	65	35	-
65LG0.25H	65	35	0.25
65LG0.50H	65	35	0.50
65LG0.75H	65	35	0.75
65LG1H	65	35	1
65LG2H	65	35	2
70LG	70	30	-

4.1.1. Tiempo de fraguado

La medición del tiempo inicial y final de fraguado se determina a partir del ensayo Vicat explicado en el apartado 3.2.2. La representación de las horquillas de tiempo inicial y final se muestra en la figura 4.1.



	50LG	55LG	55LG 0.25H	55LG 0.50H	55LG 0.75H	55LG 1H	55LG 2H	55LG 3H	60LG	60LG 0.25H	60LG 0.50H	60LG 0.75H	60LG 1H	60LG 2H	60LG 3H	65LG	65LG 0.25H	65LG 0.50H	65LG 0.75H	65LG 1H	65LG 2H	70LG
Inicio fraguado	10	3	5	23	75	40,5	95	39	3	7,5	15	29	37	45	40	6	17	21	22	26	34,5	39
Fin fraguado	16,5	6	11	43	90	103	120	111	10	18	52	98	114	143	105	15	22,5	42	50	75	67	69

Figura 4.1. Tiempo de fraguado inicial y final.

Se observa en la figura 4.1 que en cada grupo de formulaciones, según el contenido de LG-MgO, hay una tendencia de incremento del tiempo del fraguado al aumentar la cantidad del retardante, hasta una cierta cantidad en la que se observa una inflexión. Esta inflexión puede deberse a que el ácido bórico se encuentra en exceso, no recubriendo las partículas de MgO provenientes del LG-MgO, disminuyendo así el pH de la disolución haciendo que ésta sea más rápida. En el caso de las formulaciones con un 55 y 60% se detecta este cambio de comportamiento con un contenido del 3% de bórico, mientras que en las del 65% sucede con un 2% de bórico (por este motivo no se estudió la formulación 65LG3H). Sin embargo, sería necesario hacer un estudio más exhaustivo de este rango para determinar con qué cantidad de retardante se alcanza este máximo.

Destacan los máximos de tiempo final de fraguado de las formulaciones 55LG2H y 60LG2H, donde el fraguado no finaliza hasta las 2h de haber amasado. Las formulaciones con un contenido de LG-MgO del 55 y del 60% presentan, a igual porcentaje de H, tiempos finales de fraguado muy similares, siendo los de las formulaciones del 60% algo superiores a las del 55%.

Podría decirse que el retardante tiene mayor efecto al aumentar la proporción del subproducto de Mg, pero esto no sucede como puede observase en los tiempos obtenidos en las formulaciones con un 65% de LG-MgO. Probablemente esto es debido a que las proporciones más cercanas a las estequiométricas (en cuanto a la cantidad real de óxido de magnesio) son las formulaciones del 55 y 60%, por lo que en éstas el recubrimiento de las partículas por parte del retardante es más efectivo. Este efecto también se observa al comparar las formulaciones sin adición de bórico, a excepción de la formulación 50LG que tarda más en fraguar que la 55LG. Así se puede establecer que las formulaciones con porcentajes comprendidos entre 55% de LG-MgO y 65% de LG-MgO al adicionarles ácido bórico se puede retardar su fraguado, pudiendo aumentar así el tiempo en que las pastas son trabajables, siendo este control más significativo para los porcentajes en LG-MgO del 55% y del 60%.

4.1.2. Resistencia a flexotracción

En el ensayo de flexotracción a 3 puntos, el esfuerzo nominal se expresa normalmente como el correspondiente al máximo valor de esfuerzo en el punto medio de la superficie sometida a tensión. Se realiza el cálculo de la resistencia a flexotracción a 3 puntos según la expresión *(4.1)*. Siguiendo las indicaciones de la norma UNE-EN 196-1, se desprecian los resultados de cada serie que superen un error del 10% del valor promedio.

$$f = 1.5 \cdot \frac{F \cdot l}{b \cdot d^2} \qquad (4.1)$$

- F: carga máxima aplicada, [N].

- l: distancia entre los 2 ejes de apoyo, l = 102 mm.

- b: ancho de la probeta, b = 40 mm.

- d: alto de la probeta, d = 40 mm.

En la figura 4.2 se representa el gráfico con los valores promedio del ensayo de tres probetas de resistencia a flexotracción a 3 puntos de todas las formulaciones estudiadas a la edad de 1, 7 y 28 días.

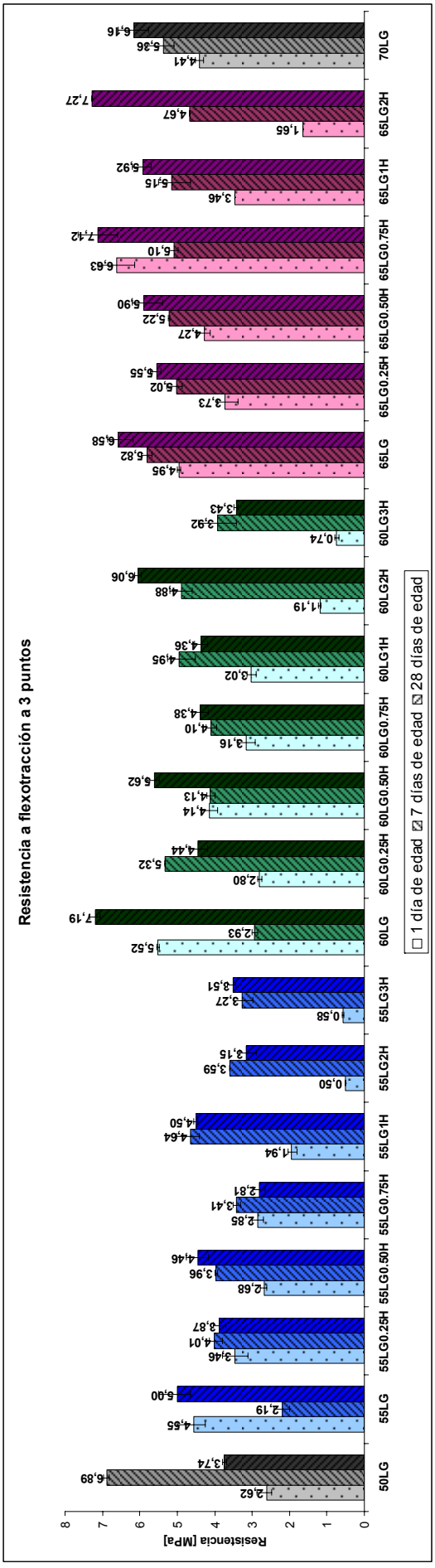


Figura 4.2. Resistencia a flexotracción a 3 puntos a la edad de 1, 7 y 28 días.

Por norma general, la tendencia de los CBPC es la de incrementar la resistencia a la flexotracción con el tiempo. Esto se debe principalmente a que el CBPC entra en la fase de endurecimiento, posterior al fraguado, donde se producen distintos procesos físicos, como la difusión, la disminución de la porosidad, etc., lo que aumenta la compacidad del material, haciéndose éste más resistente. Hay que destacar que en este ensayo, debido a la posible presencia de defectos (poros o grietas) en el material a lo largo de la línea de aplicación de la carga, se pueden obtener resultados que distorsionen el comportamiento real del CBPC. Estos defectos son concentradores de tensiones sometidos a esfuerzos de tracción que favorecen la propagación de las grietas provocando que la fractura sea más rápida de este material cerámico (fractura frágil), por lo que se obtienen resultados inferiores a los esperados.

Cabe destacar que la resistencia a flexotracción de las formulaciones que contienen más de 1% de ácido bórico es muy baja un día después de haber amasado, debido al efecto retardante de este aditivo. Tal y como se observa en la figura 4.2, las formulaciones 55LG2H, 55LG3H, 60LG2H, 60LG3H y 65LG2H no alcanzan buena resistencia hasta los 7 días de edad, aunque probablemente la hubieran adquirido unos días antes. Este hecho es un gran inconveniente considerando que una de las prestaciones que deben ofrecer los CBPC es una buena consolidación de las propiedades a corto plazo.

En muchos casos la resistencia a flexotracción no difiere demasiado entre los 7 y 28 días, alcanzando las propiedades finales en un corto periodo de tiempo, a diferencia de los morteros de cemento Portland que no alcanzan las propiedades finales pasados los 28 días de madurez. A continuación se representa en la figura 4.3 los valores de resistencia a flexotracción obtenidos a los 28 días de edad de las formulaciones de CBPC en función de la cantidad de ácido bórico añadido al sólido.

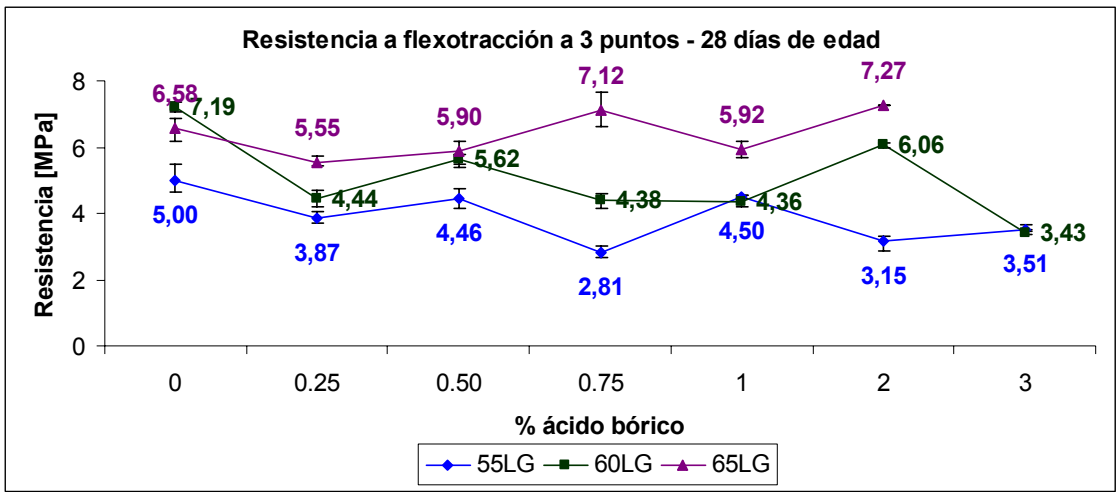


Figura 4.3. Resistencia a flexotracción a los 28 días de edad en función del contenido de ácido bórico.

En la figura 4.3 se aprecia claramente que al aumentar el contenido de LG-MgO mejora la resistencia a flexotracción a 3 puntos, siendo las formulaciones con un 65% las que tienen mejores propiedades. En cuanto al incremento del contenido de ácido bórico para una misma adición de LG-MgO, la tendencia no es lineal aunque los valores se mantienen dentro de un estrecho intervalo de valores con una cierta tendencia a disminuir la resistencia al aumentar el porcentaje de éste.

4.1.3. Resistencia a compresión

La resistencia a compresión es la relación entre la carga máxima y la sección transversal que la soporta (1600 mm^2). Del ensayo de flexotracción a 3 puntos se obtienen seis mitades de probeta para cada formulación. Éstas se ensayan a compresión, también a la edad de 1, 7 y 28 días. De cada tanda de resultados, se descartan aquellos valores que superen el 10% de error del promedio, ajustándose el resultado final (UNE-EN 196-1).

En el caso de someter a un material poroso a esfuerzos de compresión, se favorece el cierre de las cavidades disminuyendo la velocidad de propagación de las grietas, por lo que se obtendrán valores de resistencia superiores que al someter a las probetas a esfuerzos de flexotracción. Es por este motivo que los cementos, morteros y hormigones son materiales más adecuados a trabajar a compresión que no a tracción y su principal uso en edificación es como material estructural. Aún así, la porosidad tiene un efecto negativo en el material ya que todo lo que sean cavidades no es material que aguante esfuerzo, además de ser zonas donde se pueden producir agresiones por agentes externos. Se grafican los resultados promedio de resistencia a compresión de las formulaciones de CBPC a la edad de 1, 7 y 28 días en la figura 4.4.

Igual que en el caso de resistencia a la flexotracción, hay una tendencia a incrementar la resistencia a compresión con el tiempo. Se observa que se adquieren valores de resistencias a compresión superiores a los 20 MPa desde el primer día, a excepción de aquellas formulaciones con un porcentaje de ácido bórico superior al 1% además de la formulación 55LG1H. Estas formulaciones no adquieren buena resistencia hasta los 7 días de curado, pudiendo haber alcanzado esta resistencia algún día antes.

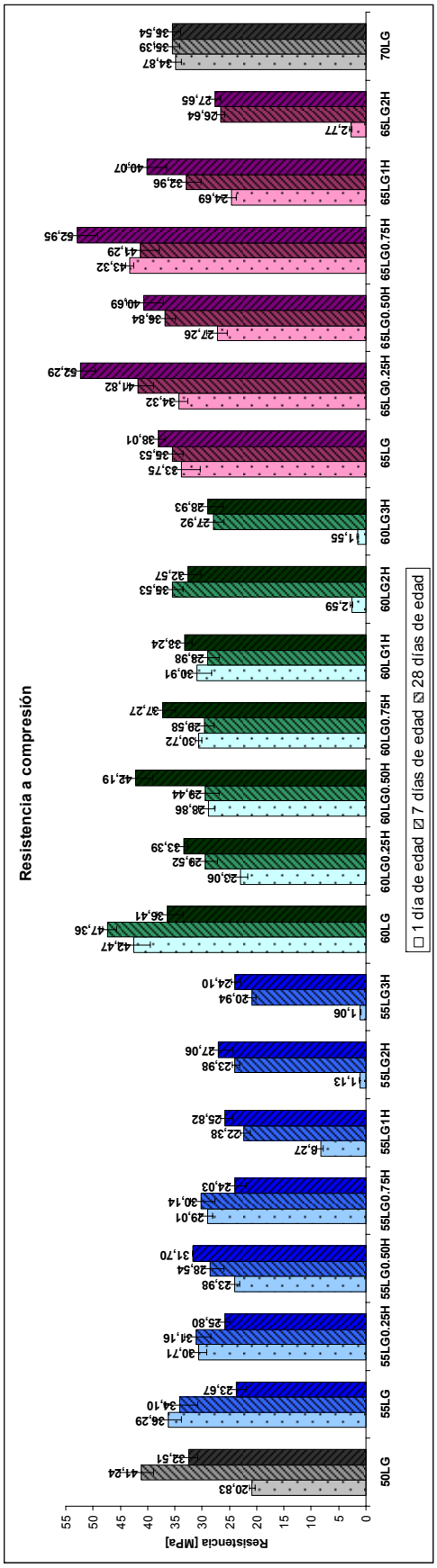


Figura 4.4. Resistencia a compresión a la edad de 1, 7 y 28 días.

Como valor de referencia de una resistencia a compresión óptima, se conoce que un mortero de cemento Portland estándar tiene una resistencia a compresión entre 25 y 35 MPa, considerando morteros de alta resistencia aquéllos que superan los 40 MPa. Todas las formulaciones de CBPC estudiadas superan los 25 MPa a los 28 días, a excepción de: 55LG, 55LG0.75H y 55LG3H. Hay 4 formulaciones que superan los 40 MPa y éstas son: 60LG0.50H, 65LG0.25H, 65LG0.75H y 65LG1H. En la siguiente figura (4.5) se representan los valores promedio de resistencia a compresión alcanzados a los 28 días de edad en función de la cantidad de bórico añadido al sólido.

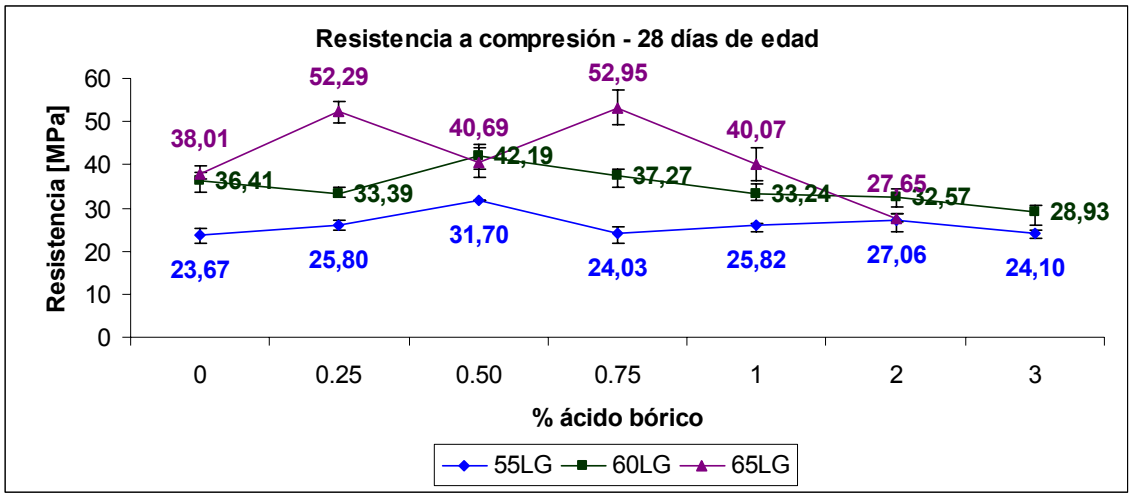


Figura 4.5. Resistencia a compresión a los 28 días de edad en función del contenido de ácido bórico.

De nuevo son las formulaciones con un 55% de LG-MgO las que presentan peores propiedades respecto a las formulaciones con un contenido del 60% y 65%, pudiendo afirmar que el incremento del contenido de LG-MgO favorece a la mejora de las propiedades mecánicas tanto a flexotracción como a compresión en este rango de estudio. En cuanto al contenido de ácido bórico, la tendencia no es tan clara, pero se puede observar que en general un aumento del contenido de éste hace disminuir las propiedades.

Un aspecto importante a destacar es que en el amasado se observaba que la pasta vertida en los moldes de las formulaciones con mayor contenido de bórico sufría mucho inflamiento al fraguar. Esto es un indicativo de que había más cantidad de gases retenidos en las probetas, lo que implica mayor porosidad y, por tanto, mayor cantidad de defectos en detrimento de las propiedades mecánicas, tanto a flexotracción como a compresión.

4.1.4. Selección de las formulaciones de CBPC óptimas objeto de estudio

La finalidad es escoger 7 formulaciones candidatas (entre las 22 estudiadas) para realizar una estudio de su uso como mortero reparador. La selección se basa en 2 criterios:

- Criterio 1: Tiempo de fraguado vs. Resistencia a la compresión (28 días de edad)

En base a los resultados obtenidos de tiempo de fraguado y de propiedades mecánicas se realiza una selección de aquellas formulaciones con un buen compromiso entre estas 2 propiedades. Se hace una representación gráfica (figura 4.6) en la que se combinan los resultados obtenidos de los valores promedio de la resistencia a la compresión a los 28 días de edad y del tiempo de fraguado de las 22 formulaciones de CBPC estudiadas.

En el gráfico de la figura 4.6 se pone de manifiesto que las formulaciones con un 55% de LG-MgO no destacan por tener buena resistencia mecánica en comparación al resto de formulaciones pero sí por unos tiempos de fraguado muy óptimos, sobretodo las que contienen mayor cantidad de ácido bórico. Se observa que las formulaciones con un 60% de LG-MgO tienen un buen compromiso entre la resistencia mecánica y el fraguado, mientras que las del 65% LG-MgO son las que destacan por la gran resistencia a la compresión que presentan, pero el efecto de la adición de ácido bórico es menos significativo. Los extremos del intervalo de estudio, formulaciones 50LG y 70LG, no se tienen en cuenta dado que, aun teniendo buena resistencia, los tiempos de fraguado no son buenos.

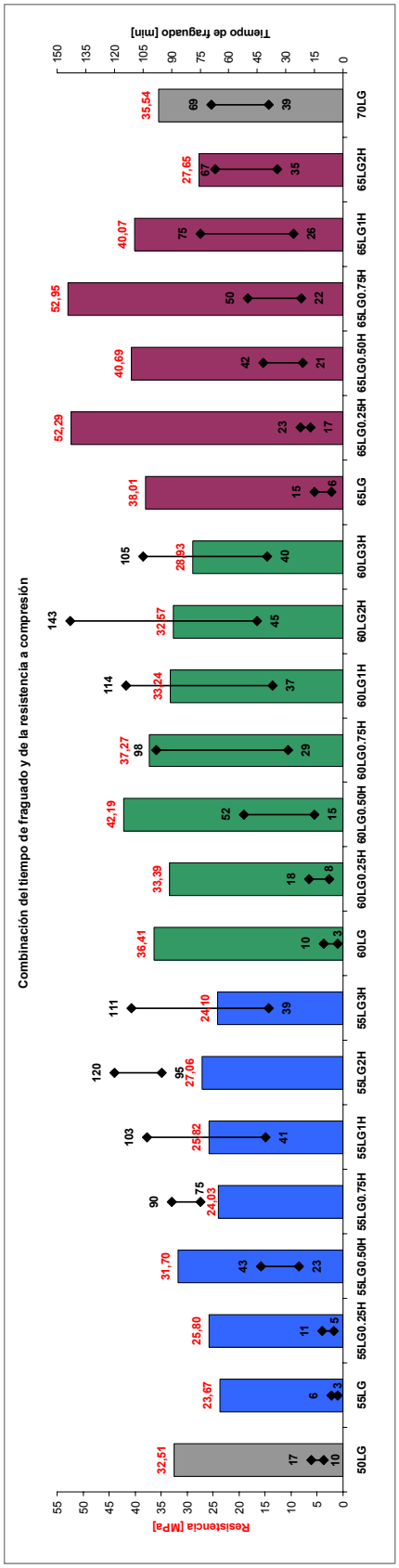


Figura 4.6. Combinación del tiempo de fraguado y de la resistencia a la compresión.

En definitiva, se plantean las siguientes formulaciones como óptimas:

- 55LG2H: de las 22 estudiadas, es la formulación que empieza más tarde a fraguar, 1 hora y media después de haber amasado, tiempo más que suficiente para manipularlo en obra con margen de 25 min de fraguado, determinado por la horquilla de inicio y fin del fraguado. Además, tiene una resistencia a la compresión más que aceptable.

- 60LG0.25H: a pesar de que el tiempo de fraguado no es el más óptimo, presenta buena resistencia a la compresión y el hecho de sólo contener un 0.25% de ácido bórico respecto al sólido la hace muy atractiva por abaratar costes.

- 60LG0.50H: es la formulación del grupo del 60% de LG-MgO que presenta mejor resistencia a la compresión.

- 60LG1H: esta formulación adquiere muy buen compromiso entre fraguado y resistencia sin emplear una excesiva cantidad de retardante de fraguado.

- 60LG2H: de las 22 formulaciones de CBPC, ésta es la que adquiere el mejor compromiso entre fraguado y resistencia, siendo la formulación con un 60% de LG-MgO que tiene mayor tiempo de fraguado.

- 65LG0.25H: a pesar de que el tiempo de fraguado no es del todo óptimo, presenta una resistencia a la compresión muy elevada y como sólo se le adiciona el 0.25% de ácido bórico resulta muy atractiva en cuanto a costes.

- 65LG0.75H: se selecciona fundamentalmente por ser la formulación entre las 22 estudiadas con mejor resistencia mecánica.

<u>- Criterio 2: Evaluación visual de la porosidad, grietas y aspecto</u>

El aspecto visual que ofrezca el mortero una vez puesto en servicio es importante pues debe dar la imagen de que se trata de un material homogéneo y resistente. Se evalúa visualmente la superficie de las probetas con el fin de evitar que se detecte la mínima porosidad y agrietamiento, aunque ello no signifique que el material sea de buena calidad en cuanto a propiedades mecánicas. Cabe mencionar que la formulación que destaca por presentar mejor aspecto superficial es la 60LG0.25H.

La valoración de la porosidad (tabla 4.2) es cualitativa y se realiza visualmente comparando todas las probetas entre sí para evaluar la cantidad y el grupo de tamaños observables a escala macroscópica en el exterior e interior de las probetas de las 22 formulaciones después de haber sido ensayadas a flexotracción a 3 puntos, (seguimiento fotográfico adjunto en el anexo). La cantidad de poros de cada grupo de tamaños se indican como: (+++) mucha cantidad, (++) cantidad moderada y (+) poca cantidad, (-) no observable.

Tabla 4.2. Porosidad según el tamaño y la cantidad observada.

Formulación	Poros pequeños (Ø ≤ 1 mm)	Poros medianos (Ø = 1-3 mm)	Poros grandes (Ø ≥ 3 mm)
50LG	++	++	+
55LG	+	++	+
55LG0.25H	+++	++	+
55LG0.50H	++	+	-
55LG0.75H	+	+++	+
55LG1H	+	+++	++
55LG2H	+	+++	+
55LG3H	+	+++	+
60LG	+	+	-
60LG0.25H	+++	+	-
60LG0.50H	+	+	-
60LG0.75H	+++	+	-
60LG1H	+	+++	+(+)
60LG2H	+	+++	++
60LG3H	++	++	-
65LG	+	+	-
65LG0.25H	++	+	+
65LG0.50H	+	++(+)	-
65LG0.75H	+	++	-
65LG1H	+	++	++
65LG2H	++	++	-
70LG	++	+	-

Esta valoración cualitativa debe servir simplemente de guía. En el estudio posterior del CBPC como material reparador se determina el porcentaje de porosidad de una forma más precisa para aquellas formulaciones seleccionadas como candidatas. Del mismo modo, en la tabla 4.3, se procede también a evaluar la formación de grietas, mostrándose una relación de la cantidad de grietas observables a escala macroscópica. En la página 102 del Anexo se adjunta una tabla con imágenes de las 22 formulaciones después de haber sido ensayadas a flexotracción a 3 puntos.

Tabla 4.3. Cantidad de grietas según el largo y el ancho.

Formulación	Grietas cortas (l ≤ 2 cm)		Grietas largas (l > 2 cm)	
	Estrechas (a ≤ 2 mm)	Anchas (a > 2 mm)	Estrechas (a ≤ 2 mm)	Anchas (a > 2 mm)
50LG	-	-	-	-
55LG	+	-	-	-
55LG0.25H	++	-	-	-
55LG0.50H	-	-	+	++
55LG0.75H	+	++	+	++
55LG1H	+	+	+	+
55LG2H	++	++	+	-
55LG3H	-	+++	-	++
60LG	+	-	-	-
60LG0.25H	+	-	-	-
60LG0.50H	+	-	-	-
60LG0.75H	+	-	+++	-
60LG1H	+	-	-	-
60LG2H	-	-	-	-
60LG3H	++	-	+	+
65LG	-	-	-	-
65LG0.25H	-	-	-	-
65LG0.50H	-	+	-	+
65LG0.75H	-	-	-	-
65LG1H	-	-	-	-
65LG2H	+	-	-	-
70LG	-	-	-	-

La selección de las formulaciones óptimas a ser evaluadas como mortero reparador se detalla en la tabla 4.4 donde se indica con una X las características por las que destacan positivamente en comparación al resto de formulaciones según los criterios seleccionados. El criterio 1 prevalece sobre el criterio 2 puesto que el 1 es cuantitativo y el 2 únicamente cualitativo.

Tabla 4.4. Formulaciones de CBPC seleccionadas para actuar como mortero reparador.

Formulación	CRITERIO 1: PROPIEDADES		CRITERIO 2: ASPECTO	
	Tiempo de fraguado	Resistencia a la compresión	Poros	Grietas
55LG2H	X	-	-	-
60LG0.25H	-	X	X	X
60LG0.50H	-	X	X	X
60LG1H	X	X	-	X
60LG2H	X	X	-	X
65LG0.25H	-	X	X	X
65LG0.75H	-	X	X	X

4.2. Propiedades del CBPC como mortero reparador

Las 7 formulaciones de CBPC seleccionadas se someten a una serie de ensayos para evaluar otras propiedades requeridas para actuar como mortero rápido de reparación de hormigón. Así, a parte de la resistencia a compresión y a flexotracción, de la trabajabilidad y del aspecto visual, un mortero reparador debe tener también un buena adhesión al soporte a reparar y ser rígido, por lo que se determinará la resistencia a la adhesión de CBPC a dos soportes (hormigón y terrazo, ambos de base silícea) y se realizará la medición del módulo de rigidez elástica (módulo de Young). Así mismo, se determinará el porcentaje de porosidad y la capacidad de absorción de agua por capilaridad, con el fin de evaluar mejor las propiedades mecánicas de adhesión y rigidez del material, así como la resistencia a condiciones ambientales prolongadas.

Las probetas de las diferentes formulaciones de CBPC serán sometidas a envejecimientos artificiales acelerados para evaluar la resistencia a ataques ambientales agresivos como son las heladas y la cristalización de sales solubles. Tanto el agua congelada como el crecimiento de cristales solubles por evaporación de agua retenida en el interior de la estructura capilar, son sólidos que aumentan de volumen y ejercen presión en las paredes de las cavidades, generando tensiones internas en el material, pudiéndolo fracturar y llegar a destruirlo. Después de cada envejecimiento se determinará de nuevo el porcentaje de porosidad y la absorción capilar de aquellas probetas que no se hayan desmoronado y así evaluar los posibles daños sufridos en la estructura capilar a consecuencia de estas agresiones. Por último, se expondrá otra condición de durabilidad que es la permeabilidad al vapor de agua y así comprobar que el mortero es transpirable y no forma condensaciones en el interior.

4.2.1. Porosidad

Muchas de las propiedades de los morteros dependen en mayor grado de la distribución, tamaño y forma de los poros. La porosidad de cualquier material es la proporción del volumen de las cavidades en el material y se expresa en porcentaje, se calcula mediante la relación *(4.2).* En la figura 4.7 se muestra la relación del porcentaje de porosidad de las formulaciones de CBPC estudiadas.

$$\%\,poros = \frac{peso\ saturado - peso\ \sec o}{peso\ hidrostático} \qquad (4.2)$$

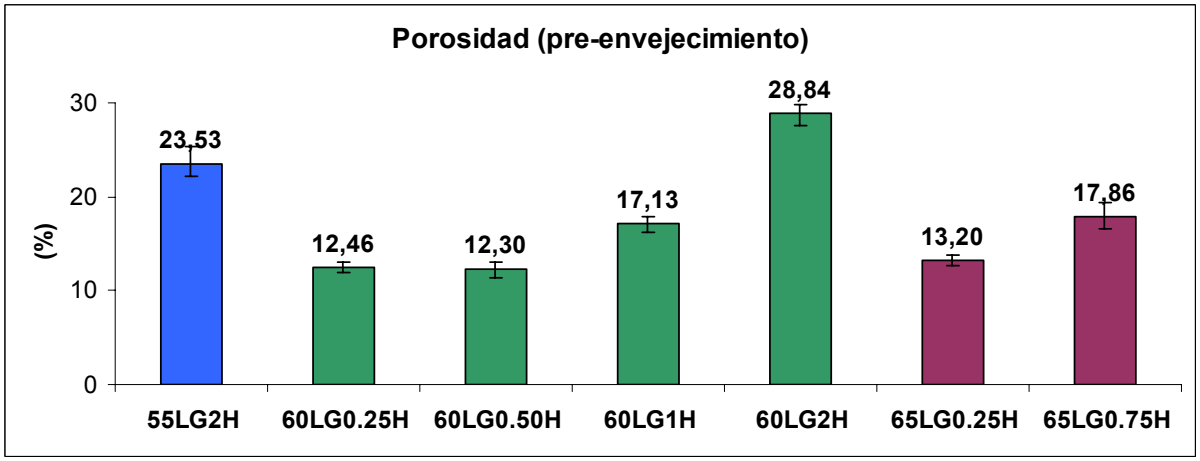


Figura 4.7. Porosidad de las formulaciones de CBPC a ser evaluadas como mortero reparador.

Se observa que el porcentaje de porosidad incrementa al aumentar la adición de ácido bórico, tanto en las formulaciones que contienen un 60% de LG-MgO como las del 65%. Se confirma, por tanto, lo predicho en la evaluación visual previa en cuanto a que las formulaciones 55LG2H, 60LG1H y 60LG2H eran las que mayor cantidad de poros presentaban, siendo éstas las formulaciones a las que se les ha adicionado mayor cantidad del retardante del fraguado. Era predecible que la porosidad de las formulaciones 60LG0.25H y 60LG0.50H fuera moderada y se encuentra en torno al 12%.

Respecto al contenido del subproducto de Mg, se observa un incremento de la porosidad al aumentar la cantidad de éste, observable al comparar entre sí formulaciones con igual contenido de bórico como la 55LG2H con la 60LG2H y la 60LG.25H con la 65LG0.25H. Este comportamiento también se justifica al ser la formulación 65LG0.75H más porosa que la 60LG1H.

4.2.2. Absorción de agua por capilaridad

Se define la absorción de agua por capilaridad como la capacidad que posee un líquido para ascender a través del material venciendo la fuerza de la gravedad. Se determina mediante la representación gráfica de la relación del aumento de peso que adquieren las probetas a medida que van absorbiendo agua con el tiempo, donde el coeficiente de capilaridad corresponde a la pendiente de esta curva según la ecuación *(4.3)*. En la figura 4.8 se representan las curvas de absorción de las formulaciones obtenidas a partir del promedio de las curvas de cada probeta. Todos los resultados obtenidos de absorción de agua por capilaridad previos y posteriores a los envejecimientos artificiales acelerados se adjuntan en el Anexo A desde la página 55 hasta la 90.

$$m = C \cdot \sqrt{t} \qquad (4.3)$$

- m: cantidad de agua absorbida, [kg].

- t: tiempo, [s].

- C: coeficiente de absorción de agua por capilaridad (constante de proporcionalidad), [kg·m^{-2}·min$^{-1/2}$].

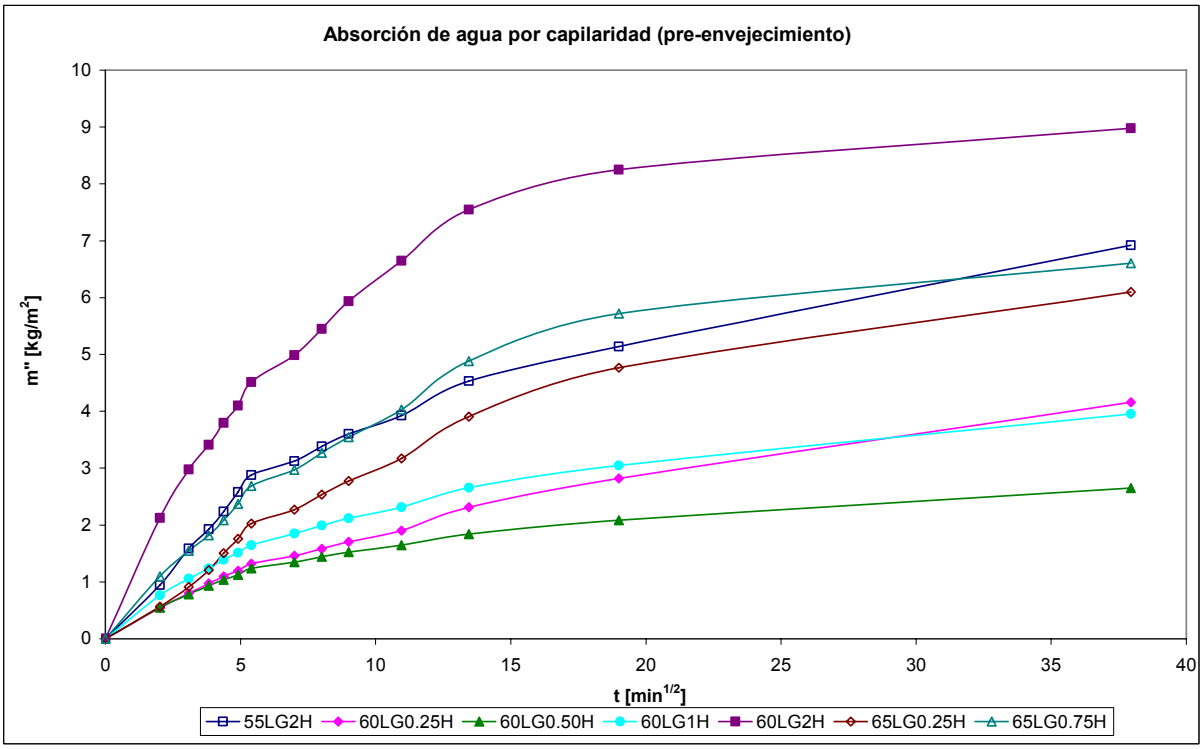


Figura 4.8. Absorción de agua por capilaridad (previo al envejecimiento artificial).

Las curvas de la figura 4.8 indican que la saturación de agua de las probetas es directamente proporcional al porcentaje de porosidad de las formulaciones, siendo la formulación 60LG2H la más capaz de saturarse de agua (porosidad del 29%) y las menos porosas, 60LG0.25H y 60LG0.50H (12%), son las que les menos se saturan. Por el contrario, y como ejemplo de lo comentado, cabría esperar que la 65LG0.25H con un 13% de porosidad fuera la siguiente, pero no sucede ya que se trata de la 60LG1H con un 17% de porosidad. Este hecho es atribuible a que la porosidad de los cementos es de tipo abierto (conectados con el exterior) e interconectada.

Para cada curva representada, el momento en el que no se aprecia una variación significativa de la absorción de agua es indicativo de que las probetas ya están llegando a saturarse completamente. Este hecho no implica que todas las cavidades se hayan llenado de agua, ya que es imposible que ésta penetre en los poros cerrados.

En la figura 4.9 se representa el coeficiente de capilaridad promedio de las diferentes formulaciones, donde se han despreciado las probetas que dan un error superior al 10% respecto al promedio.

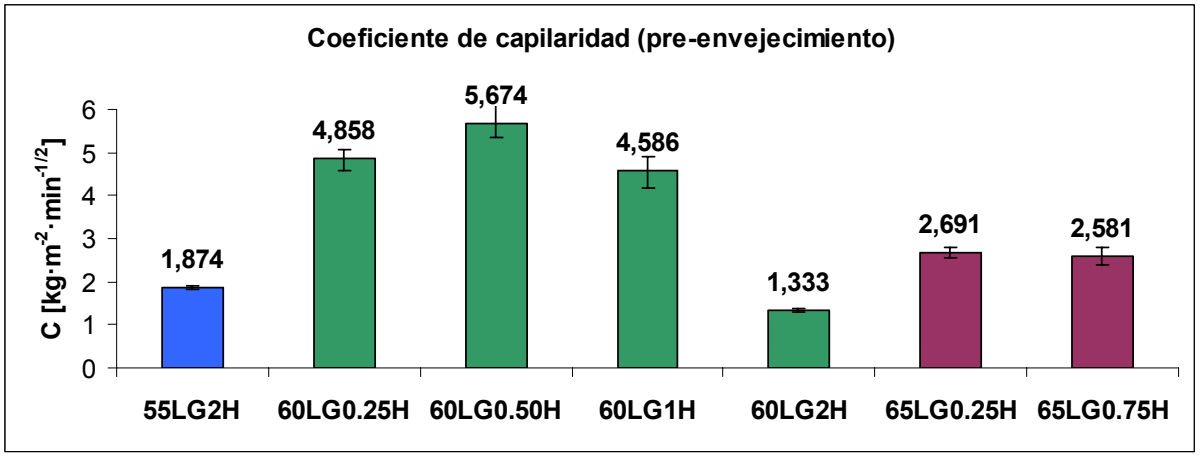


Figura 4.9. Coeficiente de absorción de agua por capilaridad (previo al envejecimiento artificial acelerado).

En realidad este coeficiente es el que define la capacidad de absorción, considerando que cuanto mayor es el coeficiente, más facilidad tiene el material de succionar agua por capilaridad. En una primera instancia se puede interpretar que aquellas formulaciones más porosas sean las que tengan mayor capacidad de absorción de agua, pero no tiene porqué dado que la capacidad de absorción de agua por capilaridad es indicativa del tamaño de las cavidades y capilares y de su interconexión.

Hay que tener en cuenta que el agua succionada por capilaridad toma como caminos preferenciales los canales más estrechos y luego rellena los canales y cavidades de mayor amplitud, debido a la tensión superficial del fluido, en este caso el agua.

Dicho esto, y observando la figura 4.9, se deduce que las formulaciones 60LG0.25H y 60LG0.50H con mayor coeficiente de capilaridad son las que tienen una estructura más interconectada formada por capilares y poros de pequeño tamaño, además de ser estos capilares abiertos. Las dos formulaciones más porosas, 60LG2H y 55LG2H, presentan los menores coeficientes de capilaridad, lo que da a entender que su estructura capilar está formada por cavidades de gran tamaño. La siguiente formulación más porosa es la 60LG1H y su coeficiente de capilaridad se aproxima más a las formulaciones menos porosas, probablemente porque contiene gran cantidad de poros de pequeño tamaño, o bien ha formado una red capilar muy interconectada de canales estrechos.

4.2.3. Módulo de Young

El módulo de elasticidad de las probetas prismáticas se determinó mediante dos técnicas que se fundamentan en la medición del módulo de Young dinámico (MOE) de la propagación de ondas sonoras a través del material de longitud conocida. Cuanto más denso sea el material, la propagación de las ondas será más rápida, presentando entonces más rigidez. La determinación del MOE por vibración longitudinal se calcula a partir de la expresión *(4.4).*

$$MOE = \rho \cdot V^2 \qquad (4.4)$$

- ρ: densidad, [kg/m^3].

- V: velocidad de paso longitudinal, [m/s].

La determinación de la velocidad de paso longitudinal de la vibración se obtiene a partir del valor de la frecuencia fundamental de resonancia, correspondiente a la longitud de onda del primer armónico, ecuación *(4.5)*.

$$V = 2 \cdot L \cdot f \qquad (4.5)$$

- L: longitud de la barra prismática, [m].

- f: frecuencia de vibración longitudinal, [Hz].

A continuación se muestran las representaciones gráficas de los valores promedio del MOE de cada formulación obtenido por dos técnicas diferentes, mediante la excitación de la vibración por impulso (figura 4.10) a la edad de 1, 7 y 28 días y por velocidad de paso de ultrasonidos (figura 4.11) a la edad de 1 y 7 días.

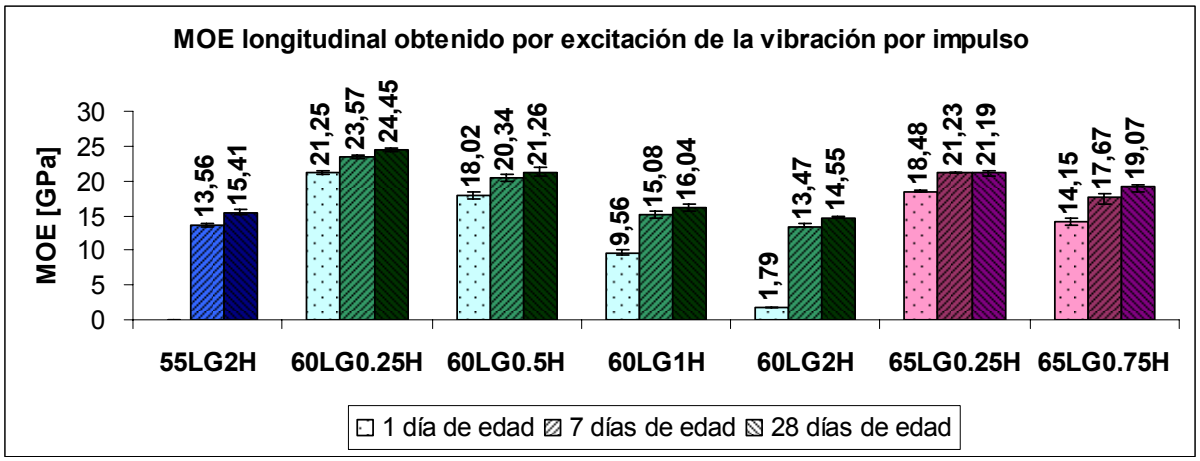


Figura 4.10. Módulo de Young obtenido por excitación de la vibración por impulso a la edad de 1, 7 y 28 días.

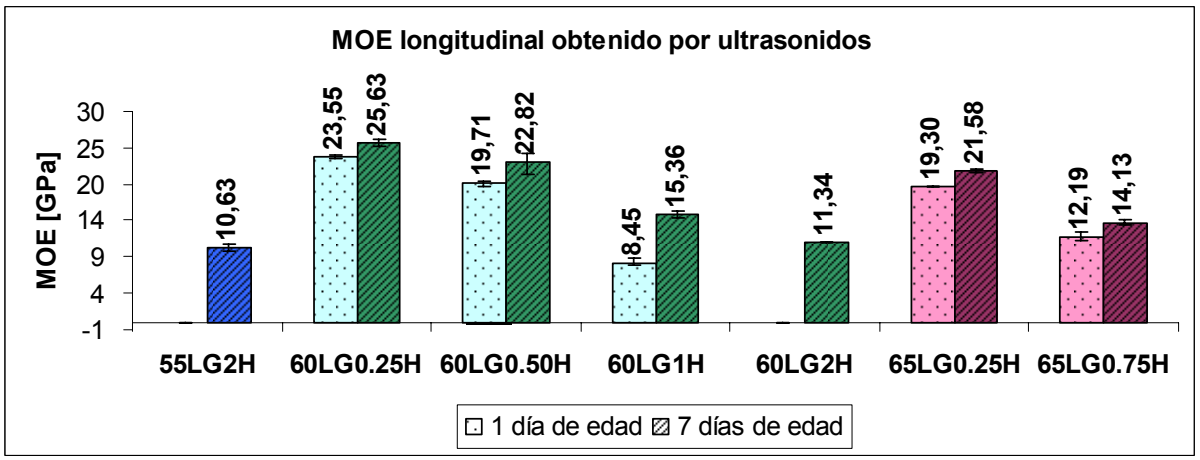


Figura 4.11. Módulo de Young obtenido por ultrasonidos a la edad de 1 y 7 días.

No fue posible realizar la medición del MOE a la edad de 1 día por el método de ultrasonidos de aquellas formulaciones con un contenido del 2% de ácido bórico, posiblemente por estar aún algo húmedas haciendo que esta humedad no permitiera la propagación de las ondas. Lo mismo sucedió con la formulación 55LG2H que tampoco pudo ser medida por el método de excitación de la vibración por impulso a la edad de 1 día.

Ambas técnicas dan valores de módulo de Young muy similares. Tanto los resultados del MOE obtenidos por excitación de la vibración por impulso como por ultrasonidos indican que el CBPC se vuelve más rígido con el tiempo.

El aumento de rigidez es más acusado en la primera semana de maduración, detectándose un aumento ligero de los 7 a los 28 días, confirmándose que el CBPC adquiere rigidez en poco tiempo. La rigidez va aumentando debido a que el material va cristalizando, cerrando porosidades, aumentando la densidad y por tanto, aumentando la compacidad del material. Comparando el MOE obtenido con el porcentaje de porosidad (figura 4.7), se confirma en cada formulación que cuanta más porosidad presenta el CBPC, menor es su rigidez. Se aprecia tanto en las formulaciones con un 60% de LG-MgO como las del 65% que la adición de ácido bórico disminuye la rigidez del CBPC. Se llega a esta misma conclusión en cuanto a la tendencia del incremento de la porosidad en las formulaciones de CBPC.

Como referencia, el valor del módulo de Young de un CBPC de elevada densidad oscila entre los 35-105 GPa (Waugh, 2004, p.247); en el caso del presente proyecto, al tratarse de formulaciones de CBPC con un alto grado de porosidad, la rigidez que presentan es obviamente inferior. En la ficha técnica de MAXREST, un mortero de reparación estructural de fraguado rápido comercial (DRIZORO Construction Products), indica que el módulo de elasticidad es ≥ 20 GPa, ver ficha adjunta en el Anexo B. Este valor de rigidez elástica lo cumplen las formulaciones 60LG0.25H, 60LG0.50H y 65LG0.25H, siendo la 60LG0.25H la más rígida con un valor del MOE en torno a los 25 GPa. Este valor de rigidez es importante que sea elevado, puesto que cuando se emplee como mortero reparador se le solicitará que presente una rigidez superior al material que se desee reparar, para que así sea capaz de absorber las posibles cargas que se demanden, disminuyendo la tensión a soportar por el material dañado.

4.2.4. Resistencia a la adhesión del CBPC sobre soporte

La determinación de la resistencia a la adhesión sobre terrazo se realiza a partir del ensayo de tracción directa, donde la resistencia es la relación entre la carga de rotura y el área de la superficie de ensayo, ecuación *(4.6)*.

$$f_u = \frac{F_u}{A} \qquad (4.6)$$

- f_u: resistencia a la adhesión, [N/mm^2].

- F_u: carga de rotura, [N].

- A: área de la superficie de ensayo de la probeta cilíndrica, A = 1452.2 mm^2

En las tres figuras siguientes (UNE-EN 1015-12) se muestran los tipos de rotura que pueden tener lugar en el ensayo de tracción, donde: (1) sufridera para tracción, (2) capa de adhesivo, (3) mortero (CBPC) y (4) soporte (terrazo).

Rotura a – Rotura adhesiva: rotura en la interfase entre el mortero y el soporte. El valor del ensayo es igual a la resistencia a la adhesión.

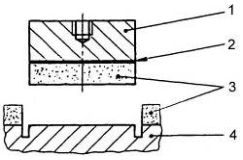


Figura 4.12. Rotura a.

Rotura b – Rotura cohesiva: rotura en el mortero. La resistencia a la adhesión es mayor que el valor del ensayo.

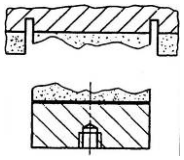


Figura 4.13. Rotura b.

Rotura c – Rotura cohesiva: rotura en el soporte. La resistencia a la adhesión es mayor que el valor del ensayo.

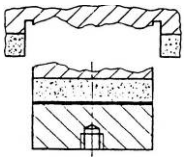


Figura 4.14. Rotura

Se descartan los valores donde la rotura se ha producido en el nivel de la capa de adhesivo entre la sufridera y el mortero (atribuido como tipo de *rotura d*), además de los resultados con mayor error de cada serie. En el Anexo se muestran las imágenes del ensayo de la resistencia a la adhesión al terrazo y la tabla de resultados experimentales se muestra en el Anexo A en el tomo aparte de Anexos.

Los valores promedio de la resistencia a la adhesión de las diferentes formulaciones de CBPC sobre terrazo se representan en la figura 4.15. No se pudo realizar la resistencia a la adhesión de la formulación 55LG2H ya que en el momento de retirar el molde, un día después de haber amasado, se desengancharon las probetas, por lo que se descarta esta formulación a actuar como reparador ya que no es capaz de adherirse al soporte en un corto periodo de tiempo.

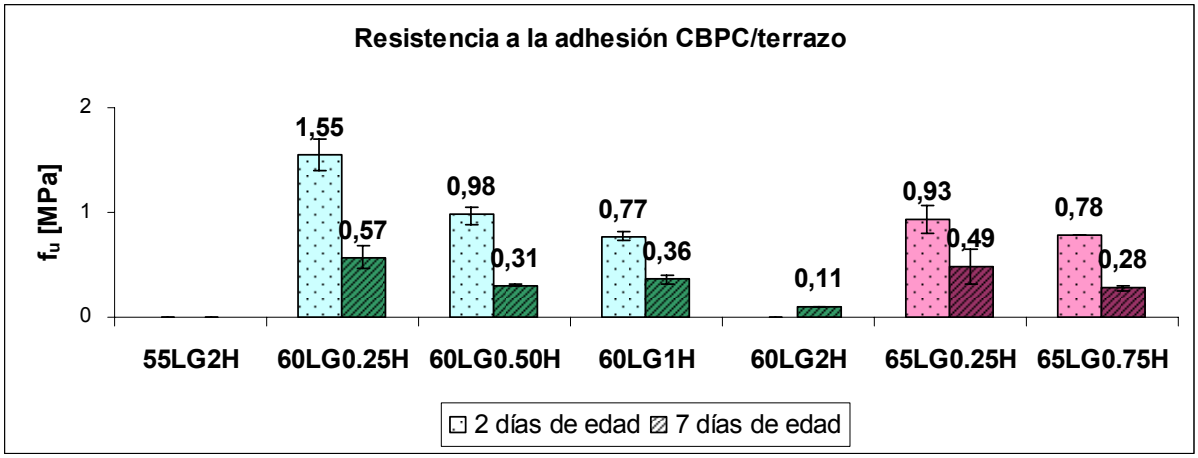


Figura 4.15. Resistencia a la adhesión CBPC/terrazo obtenido por tracción a la edad de 2 y 7 días.

Observando la figura 4.15, la resistencia la adhesión sobre terrazo que se obtiene de todas las formulaciones es muy pobre, considerándose una resistencia a la adhesión aceptable cuando se superan los 2 MPa. Destaca la mala adhesión de las formulaciones más fluidas, aquéllas con mayor cantidad de ácido bórico, como son la 60LG1H y 2H o incluso la 65LG0.75H. Cabía esperar una adhesión más efectiva de las formulaciones más fluidas por la capacidad de rellenar los poros del soporte con más facilidad, favoreciendo el anclaje mecánico. Sin embargo, coincide también que estas formulaciones son las más porosas en estado endurecido y probablemente muchos de los poros se localicen en la superficie de la zona de unión, por lo que hay menor contacto superficial con el soporte y por tanto menor adhesión.

Para la evaluación de la resistencia a la adhesión de las formulaciones de CBPC sobre hormigón se emplea la técnica de flexotracción a 4 puntos de probetas mixtas y se calcula a partir de la ecuación *(4.7)*. Se representa en la figura 4.16 los valores promedio de la resistencia a la adhesión sobre hormigón de las formulaciones de CBPC a la edad de 2 y 7 días.

$$f_u = 1.5 \cdot \left(\frac{F_u \cdot (L - l)}{b \cdot d^2} \right) \qquad (4.7)$$

- f_u: resistencia a la adhesión, [N/mm^2] = [MPa].

- F_u: carga de rotura, [N].

- L: distancia de los rodillos inferiores, L = 115 mm.

- l: distancia de los rodillos superiores, l = 40 mm.

- b: ancho de la probeta, b = 40 mm.

- d: alto de la probeta, d = 40 mm.

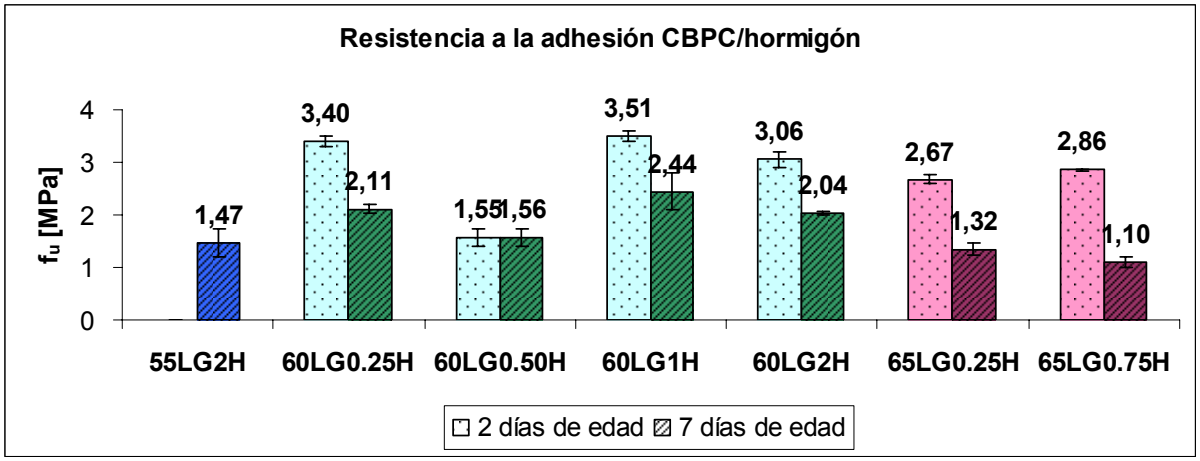


Figura 4.16. Resistencia a la adhesión del CBPC/hormigón por flexotracción a 4 puntos a la edad de 2 y 7 días.

Se observa que la adherencia al hormigón es aceptable en las formulaciones 60LG0.25H, 60LG1H y 60LG2H ya que a los 7 días de edad superan los 2 MPa de resistencia a la adhesión. El mortero de reparación MAXREST presenta una adhesión al hormigón ≥ 2 MPa. Estas 3 formulaciones también lo cumplen, lo cual las hace muy adecuadas para reparar hormigón en cuanto a lo que se refiere a la adhesión sobre este soporte. Los resultados obtenidos por esta misma técnica en el estudio de un mortero epoxídico modificado (Castillo y Milla, 2010) demuestran que todas sus formulaciones superan los 3 MPa de resistencia, alcanzando algunas hasta los 10 MPa, resistencias muy superiores. En el Anexo se muestran las imágenes de las probetas de CBPC después de haber sido ensayadas a flexotracción a 4 puntos, donde se observa la zona de rotura de cada una.

Se puede observar que la resistencia a la adhesión disminuye a los 7 días, tanto en la adhesión al terrazo como al hormigón. Este comportamiento se puede atribuir a la expansión del material reparador, cuyo efecto se traduce en una disminución de la cohesión con el soporte. Cabe esperar que el confinamiento permanente entre el material a reparar minimizaran este efecto y la propia expansión favoreciera el anclaje en la superficie a reparar.

Se evidencia una adhesión más efectiva del CBPC sobre hormigón que sobre terrazo. Cabe mencionar que las técnicas de tracción directa y de flexotracción a 4 puntos no son del todo comparables al no realizar el mismo esfuerzo sobre la superficie de unión; aún así se considera oportuna la comparación para valorar el comportamiento sobre cada uno de los soportes. La adhesión se produce por anclaje mecánico del mortero fresco el cual penetra en los poros del soporte creciendo cristales al endurecerse. En este sentido, cuanto más poroso es el soporte, más se favorece el anclaje. El hormigón presenta una mayor porosidad que el terrazo, el cual ha sido prensado y cocido durante el proceso de fabricación, lo que provoca que se cierre la porosidad.

4.3. Estudio de la durabilidad de las formulaciones de CBPC

4.3.1. Resistencia a las heladas

Se realizaron un total de 30 ciclos hielo/deshielo, los cuales se consideraron suficientes para observar la agresión del agua congelada en el interior del CBPC. Se determinó la resistencia a las heladas, calculando el módulo de resistencia a partir de la expresión *(4.8)*. La figura 4.17 muestra los resultados obtenidos de las diferentes formulaciones.

$$H(\%) = \frac{M_0 - M_i}{M_0} \cdot 100 \qquad (4.8)$$

- M_0: masa inicial en seco, [g].

- M_i: masa final tras secar la probeta, [g].

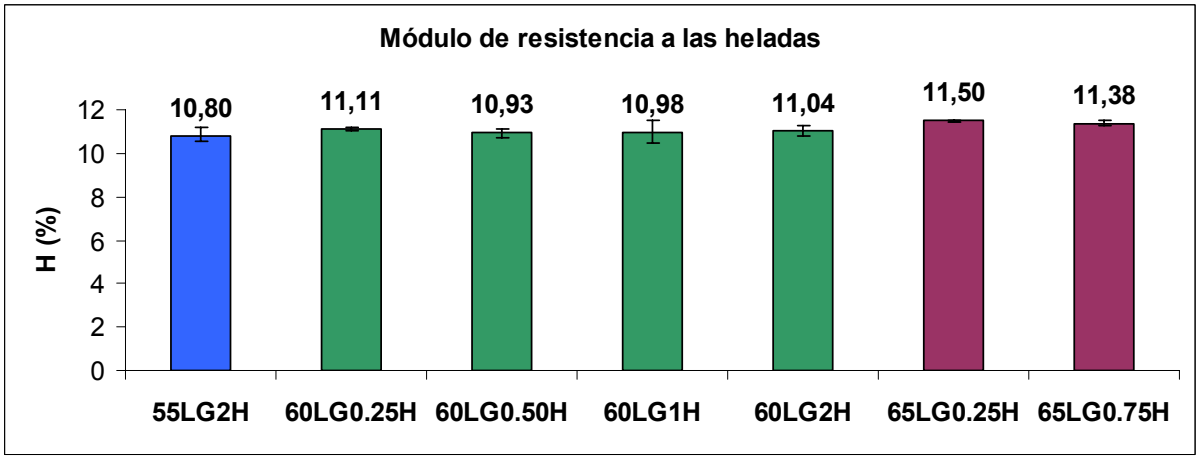


Figura 4.17. Módulo de resistencia a las heladas.

Se observa que en las diferentes formulaciones se obtienen módulos de resistencia a las heladas muy bajos y similares, en torno al 11%, lo que significa que prácticamente no se han deteriorado. De hecho, no se aprecia deterioro superficial relevante en ninguna de las probetas, como se puede observar en el seguimiento fotográfico adjunto en el anexo de la evolución del aspecto de las probetas cada 10 ciclos a lo largo del envejecimiento. Cada 10 ciclos hielo/deshielo se controló el incremento del volumen aparente, calculado mediante la expresión *(4.9)*. En la figura 4.18 se representan los resultados obtenidos al cabo de 10, 20 y 30 ciclos.

$$\Delta V_b(\%) = \frac{V_{b,0} - V_{b,n}}{V_{b,0}} \cdot 100 = \frac{\left(M_{s,0} - M_{h,0}\right) - \left(M_{s,n} - M_{h,n}\right)}{\left(M_{s,0} - M_{h,0}\right)} \cdot 100 \qquad (4.9)$$

- $V_{b,0}$: volumen aparente antes de la congelación, [ml].

- $V_{b,n}$: volumen aparente después de n ciclos, [ml].

- $M_{s,0}$: probeta saturada después de la inmersión y antes de la congelación, [g].

- $M_{h,0}$: masa aparente después de la inmersión y antes de la congelación, [g].

- $M_{s,n}$: probeta saturada después de n ciclos, [g].

- $M_{h,n}$: masa aparente después de n ciclos, [g].

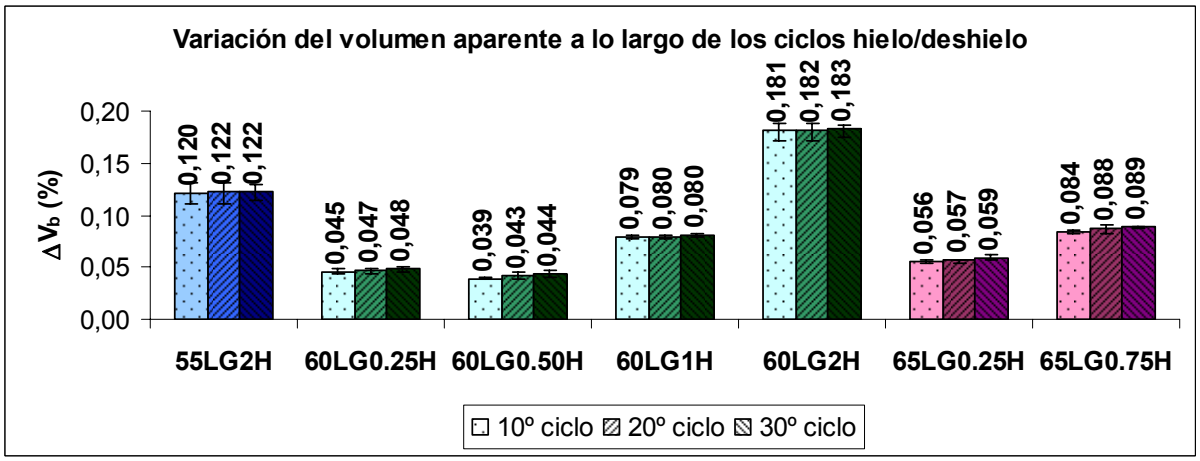


Figura 4.18. Variación del volumen aparente a lo largo de los ciclos hielo/deshielo.

En la figura 4.18 se observa que, en todas las formulaciones, el incremento que sufren es muy pequeño, sin apreciar prácticamente ningún cambio a lo largo de los ciclos de hielo/deshielo. La tendencia del incremento del volumen aparente está íntimamente relacionada con el porcentaje de porosidad de las formulaciones, donde las formulaciones con mayor contenido de ácido bórico son las más afectadas. Tanto la figura 4.17 como la 4.18 muestran cierta diferencia del comportamiento entre las diferentes formulaciones (más acusada en el incremento del volumen aparente); aún así se puede asegurar que todas y cada una de ellas son muy resistentes a las heladas. Los hormigones que han de resistir al hielo/deshielo en condiciones severas, o incluso moderadas, se les exige haber alcanzado unas resistencias mínimas de unos 28 ó 21 MPa, respectivamente, (Galán, 1993) y todas las formulaciones de CBPC estudiadas en cuanto a durabilidad presentan una resistencia inicial >20 MPa.

La Norma UNE-EN 12371 indica una clasificación según la inspección visual realizada en las probetas que comprende una escala del 0 al 5, siendo la clasificación 3 a partir de la cual se considera el ensayo por finalizado. En ningún caso se alcanza la clasificación 3 que correspondería a la observación de una o varias grietas >0.1mm de ancho o rotura en fragmentos >10 mm^2 por fragmento.

Se puede concluir con respecto a este ensayo que las formulaciones estudiadas presentan un buen comportamiento en cuanto a su durabilidad a ambientes muy fríos, obteniéndose unos resultados alentadores en este sentido.

4.3.2. Resistencia a la cristalización de sales solubles

La agresión por envejecimiento de ciclos de inmersión en solución salina (Na_2SO_4) se fundamenta en la penetración de sal en la estructura capilar de las probetas cada vez que se sumergen en la solución. Al secar las probetas esta sal se deshidrata y al volver a hacer la inmersión, la sal presente en la red capilar, se hidrata de nuevo incrementando su volumen. El incremento de volumen por hidratación a lo largo de los ciclos queda representado en la figura 4.19.

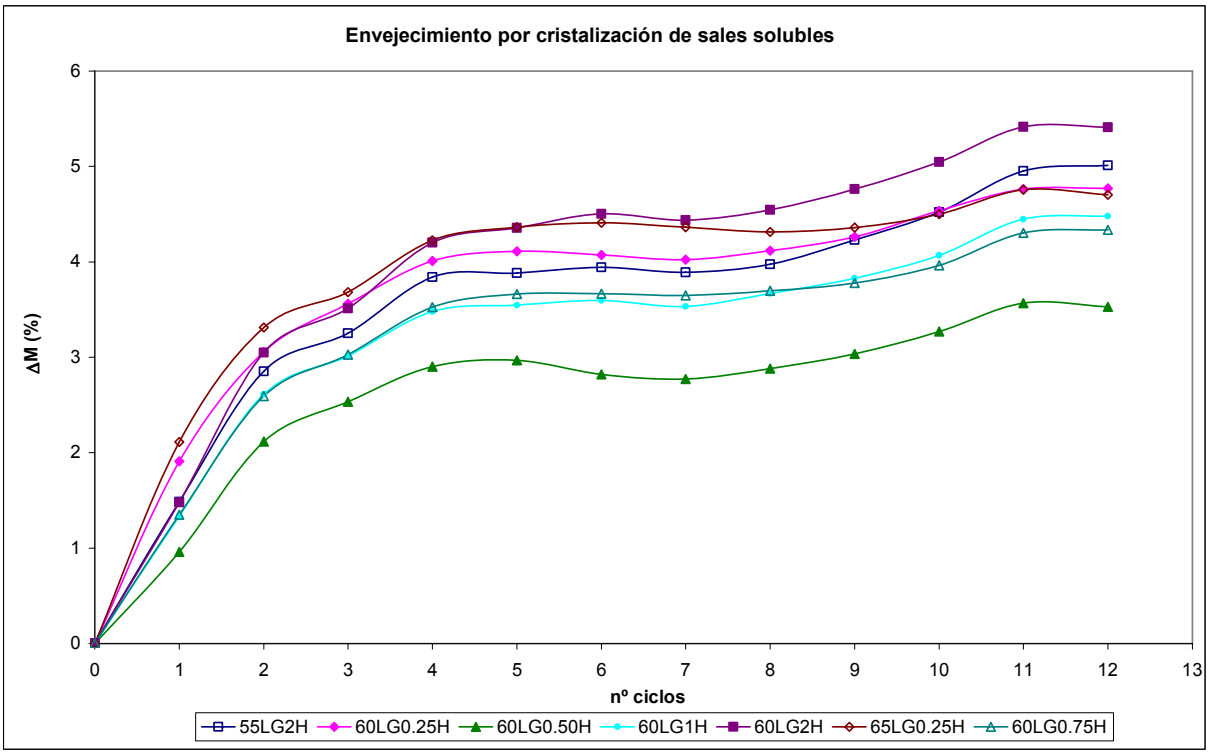


Figura 4.19. Ganancia de peso por acumulación de cristales en el envejecimiento por cristalización de sales solubles.

Después de haber realizado un envejecimiento artificial acelerado de 12 ciclos de inmersión, se determina la resistencia a la cristalización de sales, calculando el porcentaje de pérdida de masa que han sufrido a consecuencia del envejecimiento a partir de la ecuación *(4.10).*

$$\Delta M\,(\%) = \frac{M_f - M_0}{M_o} \cdot 100 \qquad (4.10)$$

- M_o: masa de la probeta seca, [g].

- M_f: masa final, tras lavar la probeta y secarla, [g].

En la figura 4.20 queda representada esta pérdida de masa respecto a la masa inicial de las probetas exentas de sales, de ahí que los valores sean negativos. Este aumento de volumen de los cristales a lo largo de los ciclos de inmersión genera tensiones que pueden llegar a romper la estructura capilar aumentando la porosidad de la probeta y produciendo la pérdida progresiva de masa por agrietamiento y desprendimiento de material. Ninguna de las probetas ensayadas llegó a desmoronarse y la mayoría se mantuvieron intactas tal como se puede ver en el seguimiento fotográfico adjunto en el Anexo.

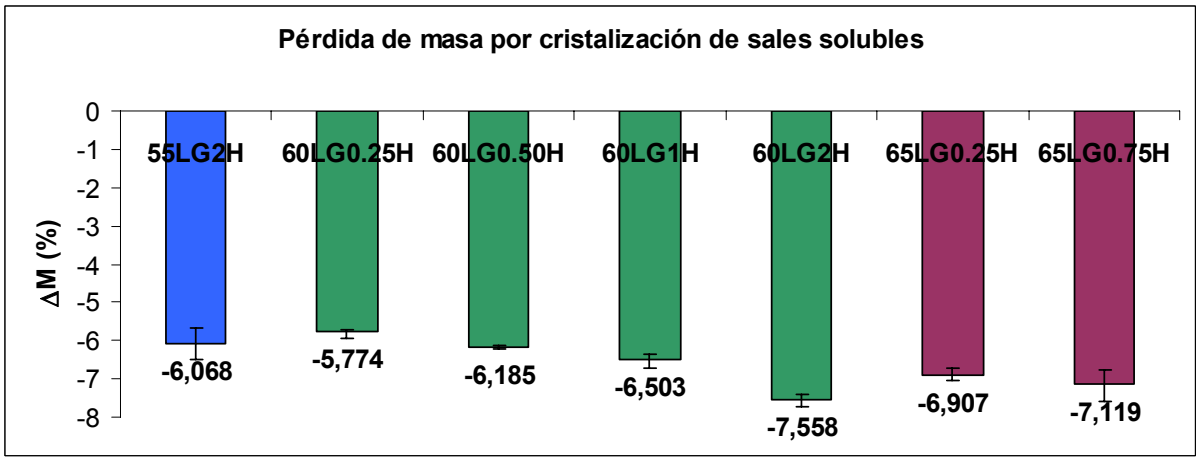


Figura 4.20. Pérdida de masa por envejecimiento artificial de cristalización de sales solubles.

Se observa en la figura 4.20 que la formulación 60LG2H es la más afectada de todas, siendo ésta, además, la que se corresponde a la formulación más porosa. Cabría esperar que la siguiente formulación más afectada fuera la siguiente más porosa (55LG2H) y así sucesivamente. Sin embargo, no hay correspondencia en cuanto al porcentaje de porosidad, ni tampoco por el comportamiento de aumento de volumen por la hidratación de las sales a lo largo de los ciclos (figura 4.19).

La interpretación de que no haya una tendencia clara en cuanto a la resistencia a la cristalización de sales puede estar relacionada con el tamaño de los poros y su distribución, pero del estudio de porosidad realizado en el presente trabajo no se puede obtener esta información. Hay que considerar que la formación de la red porosa es al azar y muy compleja siendo cada una de las probetas ensayadas un caso particular, pudiéndose dar el caso que muchos de los poros de una probeta en concreto sean poros aislados a los que no llegue la solución salina. Cabe esperar que las formulaciones más afectadas sean aquellas con mayor cantidad de poros de tamaño pequeño, donde el aumento de volumen de los cristales producirá una tensión interna que podría llegar a romper el material. Mientras que las menos afectadas sean aquéllas que presenten poros con un tamaño lo suficientemente grande para que el aumento de volumen no llegue a ejercer tensión sobre las paredes del mismo.

En el seguimiento fotográfico adjunto en el Anexo se confirma el buen aspecto que conservan las probetas después de haberles realizado este envejecimiento, considerado muy agresivo para los materiales porosos. El único desprendimiento lo sufrió una probeta de la formulación 60LG2H (probeta E7). Valorando que la pérdida de masa de las formulaciones de CBPC estudiadas está entre el 6-7% y que sólo una de las probetas ensayadas, de un total de 27, tuvo un desprendimiento, se considera una resistencia a la cristalización considerablemente buena.

4.3.3. Evaluación de la variación de la estructura capilar consecuencia de los envejecimientos artificiales

Una vez realizados los envejecimientos artificiales acelerados se determina de nuevo el porcentaje de porosidad y la capacidad de absorción de agua por capilaridad y así poder observar el deterioro debido a estas agresiones. En la figura 4.22 se representa la variación del porcentaje de porosidad posterior al hielo/deshielo y a la cristalización de sales solubles comparando los resultados obtenidos previamente a los envejecimientos.

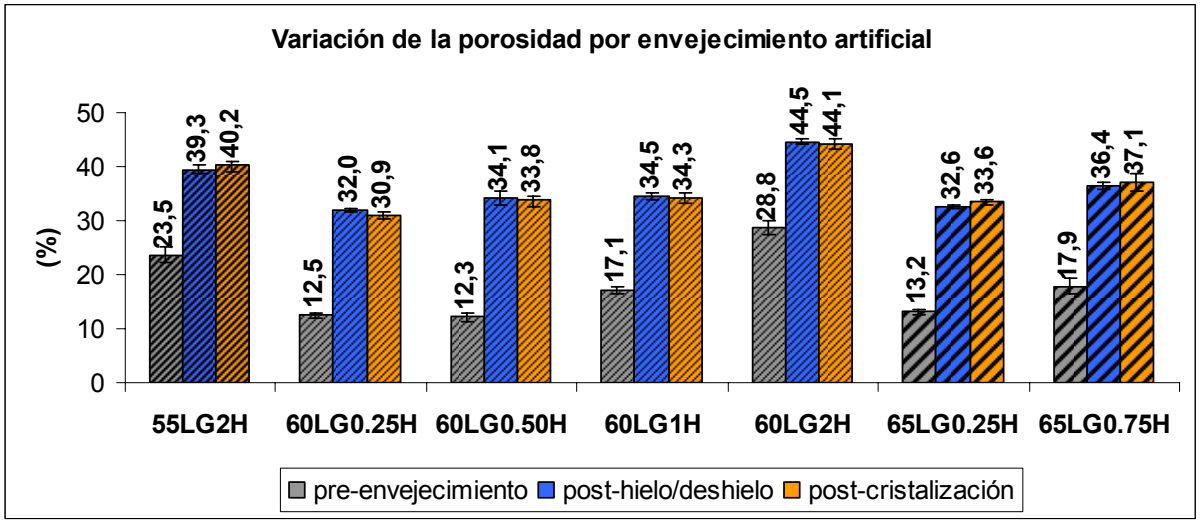


Figura 4.22. Variación de la porosidad a consecuencia del envejecimiento artificial.

Como era de predecir, hay un aumento de la porosidad a consecuencia de la agresión por los envejecimientos artificiales. Se observa en la figura 4.22 un efecto muy similar en ambas agresiones cuando cabría esperar un efecto más acusado en la cristalización de sales al ser esta agresión mucho más severa. El incremento de volumen que experimenta el agua al congelarse es del 9%, mientras que por cristalización de sales de sulfato de sodio (Na_2SO_4) es del 23%. En la tabla 4.5 se muestra el incremento de la porosidad sufrido por ambos envejecimientos.

Tabla 4.5. Incremento de la porosidad a consecuencia de los envejecimientos artificiales.

INCREMENTO POROSIDAD (%)		
Formulación	**post-hielo/deshielo**	**post-cristalización**
55LG2H	15,8	16,7
60LG0.25H	19,5	18,5
60LG0.50H	21,8	21,5
60LG1H	17,4	17,1
60LG2H	15,7	15,3
65LG0.25H	19,4	20,4
65LG0.75H	18,5	19,3

Todas las formulaciones presentan un incremento de la porosidad posterior a los envejecimientos muy similar, resultando las menos afectadas las formulaciones con un contenido de ácido bórico >1% que corresponden a las formulaciones con mayor porcentaje de porosidad inicial. Lógicamente, al haber más cavidades, y probablemente de mayor tamaño, es muy posible que algunas de ellas sean lo suficientemente grandes como para que ni el agua congelada, ni los cristales en su interior ejerzan presión ninguna en las cavidades sin alterarlos.

De lo que se deduce que en las formulaciones con menor porosidad, al haber menos cavidades y probablemente de menor tamaño, la ocupación del agua congelada o las sales es más efectiva y rellena los huecos en casi su totalidad, por lo que sufren mayor agresión ampliando la red porosa.

En la siguiente figura (4.23) se representa la variación de la capacidad de absorción de agua por capilaridad (coeficiente de capilaridad) posterior al hielo/deshielo y a la cristalización de sales solubles, comparando los resultados obtenidos previamente a los envejecimientos.

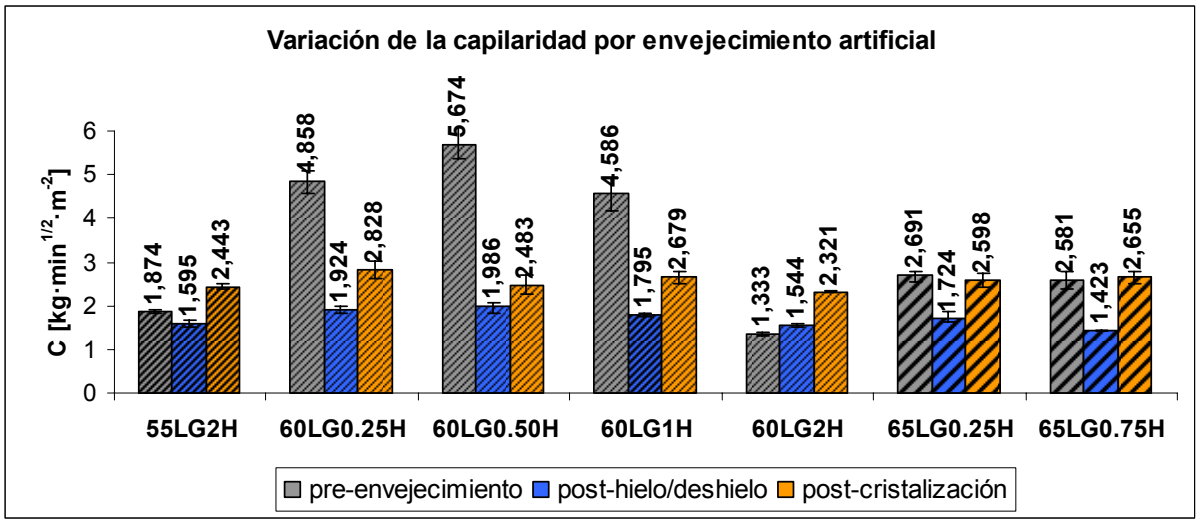


Figura 4.23. Variación de la capilaridad a consecuencia del envejecimiento artificial.

Se observa en la representación gráfica de la figura 4.23 que cada formulación tiene un comportamiento diferente dado que cada red porosa es un caso particular. Coincide que las formulaciones con menor incremento en la porosidad a consecuencia de los envejecimientos (55LG2H y 60LG2H) son las que también sufren menos variación de la capilaridad a consecuencia de los envejecimientos, como era de esperar debido a su porosidad inicial. Las demás formulaciones muestran una tendencia general de disminución de la capilaridad en consecuencia de los envejecimientos, muy marcado en las formulaciones 60LG0.25H, 60LG0.50H y 60LG1H. Este descenso es indicativo de la apertura de los capilares y de los poros, lo que dificulta la absorción de agua por capilaridad. La estructura capilar de la formulación 60LG0.50H resulta ser la más afectada por los envejecimientos artificiales.

4.3.4. Permeabilidad al vapor de agua

El grado de permeabilidad depende de los mismos factores que la absorción de agua por capilaridad, no depende sólo de la porosidad, sino también del tamaño, distribución e intercomunicación de los poros. La permeanza al vapor de agua (coeficiente de difusión del vapor de agua) se define como el flujo de vapor de agua que atraviesa una unidad de área bajo condiciones de equilibrio, por diferencia de la presión de vapor de agua entre las dos caras del material. Se determina el flujo de vapor de agua a partir de la gráfica correspondiente a cada intervalo higroscópico y con este valor se calcula la permeanza al vapor de agua por medio de la ecuación *(4.11)*

$$\Lambda = \frac{1}{\frac{S \cdot \Delta P}{\left(\Delta G / \Delta t\right)} - R_A} \qquad (4.11)$$

- Λ: permeanza al vapor de agua, [kg/(m^2·s·Pa)].

- S: superficie de la embocadura del recinto del ensayo, [m^2].

- Δp: Diferencia de la presión del vapor de agua entre el aire ambiente y la disolución salina, [Pa].

- ΔG/Δt: flujo del vapor de agua (pendiente), [kg/s].

- R_A: Resistencia a la difusión del vapor de agua de la lámina de aire que existe entre la probeta y la disolución salina, toma el valor de $0.048 \cdot 10^9$ Pa·m^2·s·kg^{-1} por 10 mm de lámina de aire.

La superficie de la embocadura del recinto del ensayo se determina a partir de la realización de imágenes a escala de la superficie de cada probeta. Estas imágenes se exportan al programa Autocad y mediante el dibujo del perímetro delimitado por el sellado de plastilina se realiza el cálculo del área delimitada (ver imágenes adjuntas en el Anexo). La permeabilidad al vapor de agua (W_{vp}) corresponde a la permeanza de agua multiplicada por el espesor de la probeta. Los resultados promedio de cada formulación se representan en la figura 4.24.

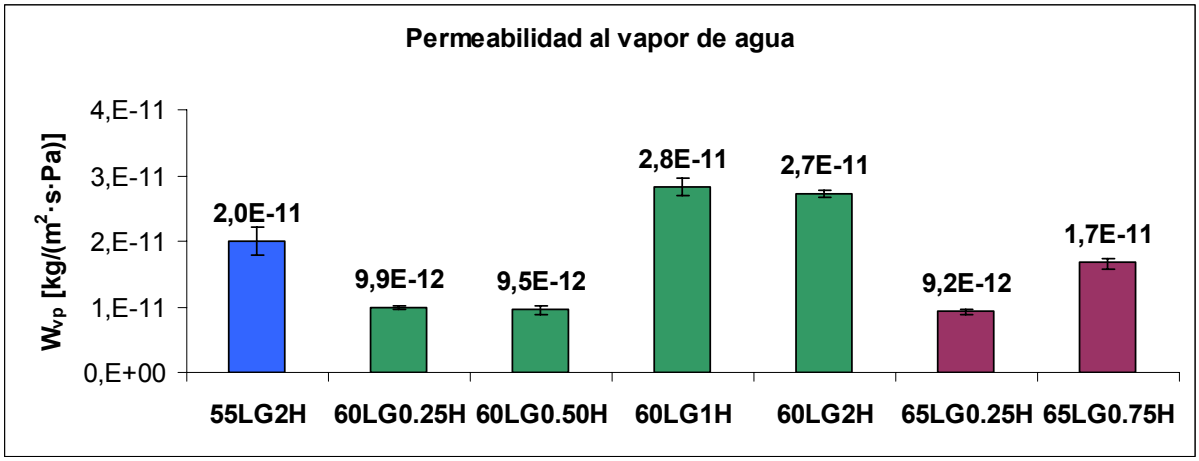


Figura 4.24. Permeabilidad al vapor de agua.

En la representación gráfica destacan las formulaciones 60LG1H y 60LG2H como las más permeables, seguida de la 55LG2H, siendo también las más porosas. Mientras que las menos permeables corresponden a las 60LG0.25H, 60LG0.50H y 65LG0.25H, obteniendo valores de permeabilidad muy similares. Estas 3 formulaciones tienen una porosidad muy similar del orden del 12-13%. Por lo tanto, tiene sentido que las formulaciones menos porosas sean las menos permeables.

La capacidad que tiene el CBPC de transpirar puede ser evaluada mediante la determinación del factor de resistencia a la difusión del vapor de agua (μ). Se obtiene a partir de la relación entre la permeabilidad del vapor de agua al aire y la permeabilidad del vapor de agua del material, queda representado en la figura 4.25.

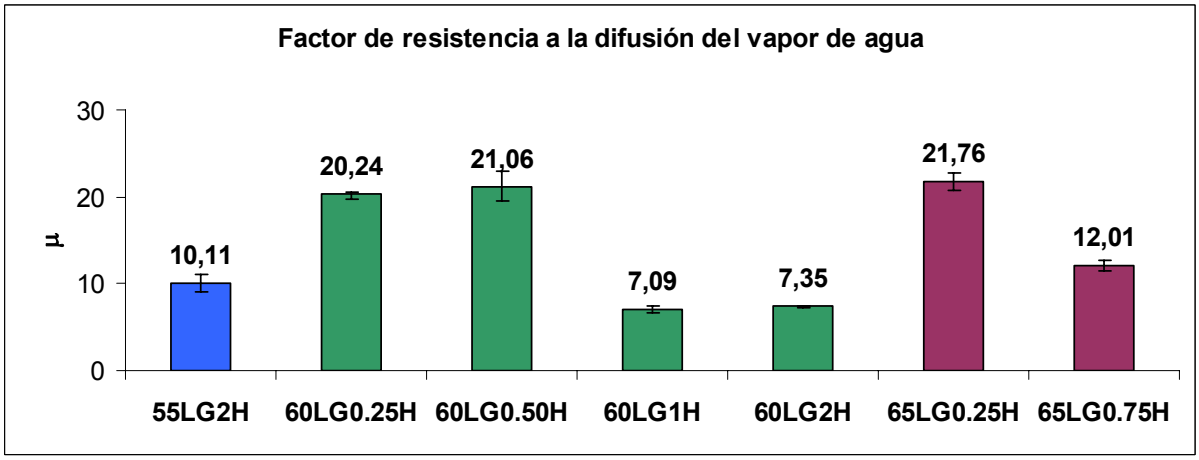


Figura 4.25. Resistencia a la difusión del vapor de agua.

Se observa que las formulaciones que ofrecen mayor resistencia a la difusión del vapor de agua son las menos porosas y corresponden a las formulaciones 60LG0.25H, 60LG0.50H y 65LG0.25H . No obstante, no se aprecia coincidencia con la capacidad de absorción de agua por capilaridad (figura 4.9). Esto es lógico dado que el vapor de agua traspasa el material recorriendo las cavidades de la estructura capilar y cuanto más abierta e interconectada sea, habrá difusión del vapor con mayor facilidad, lo que no sucede con la absorción de agua que toma como caminos preferenciales los más estrechos debido a que el agua líquida sube por la red capilar gracias a la tensión superficial.

Valorando los resultados obtenidos desde un punto de vista global, se puede afirmar que aun habiendo formulaciones con mayor resistencia a la difusión del vapor de agua, este valor no es demasiado elevado e indica que todas ellas son capaces de transpirar.

4.4. Selección de la formulación apta para actuar como mortero reparador de hormigón

Después del abanico de propiedades estudiadas ya es posible realizar una selección final de la formulación de CBPC con mejor compromiso entre todas las propiedades que se requieren para ser utilizado como mortero de rápida reparación de estructuras de hormigón. A modo de recordatorio, se representan de nuevo en la figura 4.26 las resistencias a compresión (28 días de edad) en combinación con el tiempo de fraguado inicial y final de las 7 formulaciones candidatas.

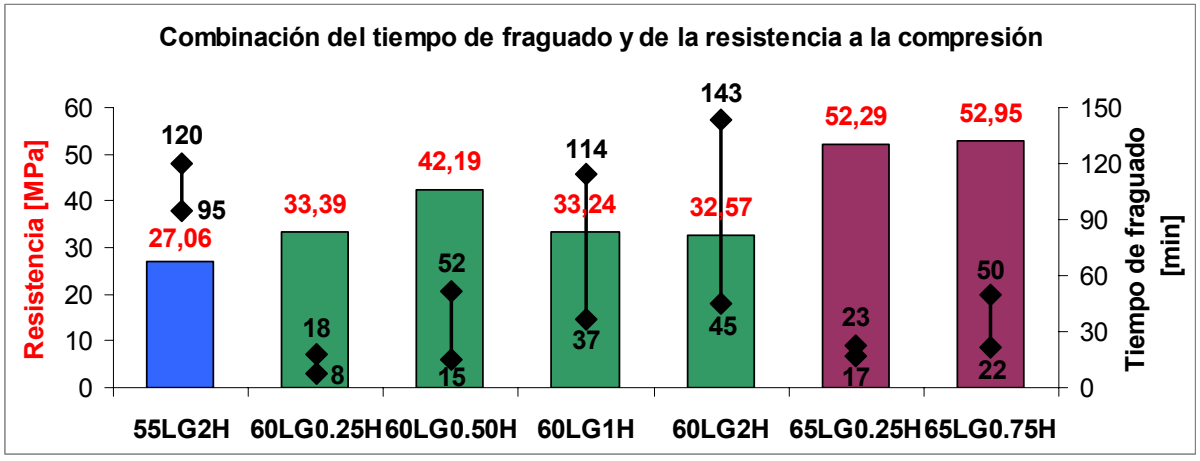


Figura 4.26. Combinación de las propiedades de fraguado y resistencia a compresión.

Se parte de la base de que las 7 formulaciones seleccionadas en el estudio preliminar cumplen una buena combinación de las propiedades de fraguado y de resistencia mecánica a flexotracción y a compresión, además de un aspecto visual aceptable. En la selección se toma como referencia las propiedades que presenta un mortero comercial de reparación estructural de fraguado rápido como es el MAXREST, con el fin de poder ser competitivo en el mercado (ver ficha técnica adjunta en el Anexo B). Se procede a realizar la selección final en base a dos criterios descritos a continuación:

- Criterio 1: Propiedades mecánicas

En este criterio se tiene en cuenta la resistencia a la adhesión al hormigón y el módulo de rigidez elástica del material (MOE). La condición indispensable que debe cumplir un mortero de reparación es una buena adherencia al soporte, considerándose una adherencia efectiva al hormigón si la resistencia a la adhesión es ≥ 2 MPa. En cuanto al módulo de elasticidad, éste debe ser ≥ 20 GPa.

Teniendo en cuenta la condición de adhesión al hormigón, hay 4 formulaciones que quedan totalmente descartadas por ofrecer una resistencia a la adhesión < 2 MPa y son: 55LG2H, 60LG0.50H, 65LG0.25H y 65LG0.75H. En cuanto al módulo de elasticidad, se descartan las siguientes formulaciones por no llegar a alcanzar los 20 GPa: 55LG2H, 60LG1H, 60LG2H y 65LG0.75H, aunque ésta última alcanza los 19 GPa.

La única formulación que cumple la resistencia a la adhesión y la rigidez requerida es la 60LG0.25H.

- Criterio 2: Durabilidad

En el estudio de la durabilidad de las formulaciones de CBPC se ha visto que todas las formulaciones presentan una buena resistencia a las heladas y a la cristalización de sales solubles, así como todas ellas son permeables.

Del mismo modo que en la selección preliminar, se representa en una tabla un resumen de las propiedades, donde se indica con una X aquéllas que cumple positivamente.

Tabla 4.6. Resumen de las propiedades de las formulaciones de CBPC candidatas a actuar como mortero reparador.

Formulación	CRITERIO 1: PROPIEDADES MECÁNICAS		CRITERIO 2: DURABILIDAD		
	Resistencia a la adhesión	Módulo de Young	Resistencia a las heladas	Resistencia a la cristalización	Permeabilidad
55LG2H	-	-	X	X	X
60LG0.25H	X	X	X	X	X
60LG0.50H	-	X	X	X	X
60LG1H	X	-	X	X	X
60LG2H	X	-	X	X	X
65LG0.25H	-	X	X	X	X
65LG0.75H	-	-	X	X	X

Al ser la formulación 60LG0.25H la única que cumple los requisitos indispensables de resistencia a la adhesión al hormigón y rigidez y además es duradera a las agresiones ambientales, es la formulación escogida como óptima para la reparación rápida de hormigón. Tiene una resistencia a la compresión de 33 MPa, a pesar de no haber añadido áridos como carga mineral inerte para mejorar las propiedades mecánicas, equiparable a la resistencia que pueda ofrecer un mortero de cemento Portland. En cuanto al fraguado, de las 7 formulaciones evaluadas, es la que fragua con mayor rapidez, dando un margen de aplicación de 18 minutos, un tiempo un poco ajustado pero más que suficiente para ser aplicado, además de tener buena trabajabilidad. Este fraguado tan rápido es muy adecuado en aquellos casos donde se solicitan acciones de tipo inmediato. Así mismo, cabe mencionar como valor añadido a esta formulación el buen aspecto visual que presenta, tal como se aprecia en la figura 4.27.

Figura 4.27. Probetas de la formulación 60LG0.25H, 7 días después de haber sido amasadas.

5. IMPACTO AMBIENTAL

El impacto ambiental se puede definir como “cualquier cambio en el medio ambiente, sea adverso o beneficioso, resultante en todo o en parte de las actividades, productos y servicios de una organización”. Está asociado, por tanto, directamente al medio ambiente global. La actuación del impacto ambiental es una herramienta preventiva en lo que se refiere a la gestión del medio ambiente.

5.1. Evaluación del impacto ambiental del proyecto

Una buena herramienta para evaluar cualitativamente el impacto ambiental asociado al presente proyecto es la matriz MET. Mediante la matriz MET se consigue tener una perspectiva general de los aspectos del producto/proceso que causen mayores impactos en el medioambiente y así identificar las prioridades en la realización de mejoras en la minimización del impacto. La matriz se divide en los siguientes aspectos: uso de Materiales (entradas en el ciclo de vida) – uso de Energía (entradas) – emisiones Tóxicas, vertidos (salidas). Los indicadores cualitativos son: (A) alto impacto, (M) impacto medio, (B) bajo impacto y (N/A) no aplica.

En la tabla 5.1 se representa la matriz MET del impacto ambiental asociado a la realización del proyecto. Se estima el impacto ambiental asociado a la fabricación y la distribución de las materias primas empleadas en la formulación del CBPC, al proceso de amasado para la obtención del CBPC, a la realización de ensayos experimentales y al uso y fin de vida del CBPC empleado como mortero reparador de hormigón. Los indicadores ambientales que se definen ayudan a la evaluación de los aspectos ambientales asociados con el ciclo de vida del proceso.

Como se observa en la tabla 5.1, el mayor impacto ambiental se produce en el consumo energético y en las emisiones al ambiente de los procesos de obtención de las materias primas empleadas en las formulaciones de CBPC y en los ensayos experimentales, la mayoría procedentes de la industria química con emisiones tóxicas al ambiente. Así mismo, también hay que tener en cuenta el gasto energético que supone el transporte de los materiales empleados y la emisión de gases tóxicos al ambiente debido a dicho transporte.

Tabla 5.1. Matriz MET asociada a los procesos/productos del proyecto.

	Uso de materiales (M)		**Uso de energía (E)**		**Emisiones tóxicas (T)**	
	Material / Indicador		**Energía / Indicador**		**Emisión / Indicador**	
FABRICACIÓN: MATERIAS PRIMAS (MMPP)	LG-MgO	M	Energía necesaria para el proceso de extracción/obtención de las MMPP	A	Emisiones contaminantes derivadas del procesamiento de obtención	A
	KH_2PO_4	M		A		A
	H_3BO_3	M		A		A
	H_2O (red)	M		A		M
DISTRIBUCIÓN MMPP	Embalajes	M	Energía contenida en los combustibles necesarios en los medios de transporte	M	Emisiones contaminantes derivadas de la combustión en el transporte	M
	Palets	M				
	Canalizaciones de la red de agua	M				
OBTENCIÓN CBPC (AMASADO-USO DE LAS MMPP)	LG-MgO	M	Energía eléctrica consumida en el amasado (mezclado de las MMPP)	B	Emisiones tóxicas al ambiente	B
	KH_2PO_4	M				
	H_3BO_3	B			Generación de residuos sólidos	B
	H_2O (red)	B				
ENSAYOS EXPERIMENTALES	Probetas CBPC	A	Energía eléctrica consumida por los dispositivos de ensayo y el soporte informático	M	Generación de residuos sólidos y líquidos	B
	Na_2SO_4	M				B
	NaOH	M				M
	Adhesivo Nural 21	B				B
	H_2O (desionizada)	A				B
USO DEL CBPC	CBPC empleado como reparador	A	-	N/A	-	N/A
FIN DE VIDA DEL CBPC	CBPC empleado como reparador	A	Energía consumida en los procesos de reciclaje	M	Emisiones al ambiente por el reciclaje del CBPC	B

Por lo que se refiere a la obtención del CBPC a escala laboratorio, se considera bajo impacto ambiental por el poco consumo eléctrico que requiere el amasado de sólo 3 minutos de duración, teniendo en cuenta que la generación de residuos en el amasado puede ser mínima si se estima con precisión la cantidad de CBPC a emplear. Lo mismo sucede en los ensayos realizados para la evaluación del CBPC como material reparador. Cabe destacar que la gran cantidad de ensayos realizados en el presente han generado un volumen considerable de residuos sólidos y líquidos con cierto impacto en el medio ambiente.

Cabe destacar también el impacto ambiental en la realización del presente proyecto en cuanto al consumo de material empleado en las entregas como el papel y las tintas utilizadas en la impresión de los documentos y el plástico utilizado en las grabaciones en soporte informático y el consumo energético que ello supone.

5.1.1. Minimización del impacto ambiental

Una vez conocidos los aspectos medioambientales derivados del proyecto llevado a cabo a escala laboratorio para la formulación del CBPC, deben idearse posibles estrategias de mejoras medioambientales. En un proyecto debe realizarse una selección de materiales de bajo impacto, procurando que sean materiales reciclados y que puedan ser reciclables. Referente a los procesos de producción en fábrica, se debe procurar emplear técnicas de producción alternativas, menos etapas de producción, menor consumo de energía y más limpia, menor producción de residuos y menos consumibles de producción y más limpios. Por lo que se refiere a la distribución de un producto, se deben seleccionar formas de distribución ambientalmente eficientes, empleando envases más ecológicos que sean reutilizables. Así como hacer uso de medios de transporte eficientes en energía.

También se debe tener en cuenta la reducción del uso de material, en peso y en volumen. Por último, debe optimizarse el ciclo de vida del producto, mortero de cemento de fosfato en este caso. Éste debe ser fiable en su aplicación y duradero, como así se ha demostrado en el estudio del presente proyecto.

5.1.2. Gestión de residuos

En la realización del presente proyecto a escala laboratoriose han generado residuos sólidos procedentes de los restos de probetas de CBPC después de haber sido ensayadas. La recogida de estas probetas de cemento se ha hecho en un contenedor de obra localizado en la EPSEB de la Universitat Politècnica de Catalunya. Este contenedor se gestiona como residuos de construcción por una empresa externa especializada en la recogida y gestión de este tipo de residuos.

En el proceso de amasado siempre quedaba un sobrante de la pasta de CBPC, esta pasta semisólida se gestionó en el contenedor de obra. Está completamente prohibido verter pastas de morteros, hormigón, etc. por la pila de desagüe de los laboratorios, ya que éstas pueden endurecerse obstruyendo e inutilizando las cañerías.

También se han generado residuos líquidos procedentes del uso de soluciones salinas en la realización de los ensayos de durabilidad en las instalaciones de la EPSEB. En cuanto a la solución de NaOH saturada empleada en el ensayo de permeabilidad, se recogieron todas las soluciones de las cubetas en un contenedor de residuos especiales cuya recogida la gestionó la propia universidad con un gestor de residuos especializado.

Los baños empleados en el ensayo de cristalización de sales solubles se consideraron que eran soluciones lo suficientemente diluidas y no perjudiciales como para verterlas en la pila de desagüe, previa dilución de las mismas durante el vertido, y ser tratadas como aguas residuales.

También hay que tener en cuenta el consumo de baterías de ciertos dispositivos empleados en los ensayos experimentales (pie de rey, conductivímetro, medidores de temperatura y humedad). Las baterías una vez consumidas fueron recogidas en contenedores especiales para este tipo de residuos.

5.2. Aspectos a destacar

En las formulaciones de CBPC del presente proyecto se emplea como MMPP un subproducto industrial (LG-MgO), del cual la empresa ya tiene establecido un proceso de revalorización. En el caso de emplearse como MMPP para la formulación de morteros la empresa abriría un nuevo nicho de mercado, disminuyendo el impacto ambiental, revalorizando el subproducto. La consecución del proyecto a nivel industrial aporta también la ventaja de un ahorro de materiales naturales y del consumo energético relacionado con los procesos de extracción de MgO de la magnesita natural, así como el ahorro de la etapa previa de calcinación (de elevado consumo energético) que requiere el MgO puro para minimizar la elevada reactividad que presenta en el fraguado. En definitiva, se tiende a un proceso más sostenible con el medio ambiente.

Otras de las posibles aplicaciones de los cementos químicos de fosfato consisten en utilizarlos para la inmovilización de residuos de alta peligrosidad, previniendo la liberación de contaminantes y tóxicos al medio ambiente.

Al finalizar su ciclo de vida, el CBPC formará parte de los residuos de construcción y demolición (RCD), los cuales deben ser gestionados siguiendo las directrices marcadas por el REAL DECRETO 105/2008. De acuerdo con la Normativa, los RCD tienen la alternativa de ser reutilizados en otras aplicaciones del sector de la construcción tales como materiales de relleno o agregados en hormigón nuevo.

6. EVALUACIÓN ECONÓMICA

En este capítulo se realiza una valoración económica del coste de las formulaciones de CBPC y la competitividad en el mercado de la formulación seleccionada, contrastando su coste y prestaciones con otros materiales comercializados como morteros de reparación rápida de hormigón. Por otro lado, se realiza una estimación del presupuesto que ha supuesto la realización a escala laboratorio del presente proyecto.

6.1. Evaluación económica del CBPC

El enfoque que se ha dado a lo largo del presente proyecto es de un estudio de investigación y desarrollo en el que se ha tenido en cuenta la optimización de diferentes propiedades que presenta un cemento de fosfato formulado con un subproducto industrial. El estudio de la industrialización del CBPC no se contempla en el alcance del proyecto, únicamente abordado desde el punto de vista de su realización a escala de laboratorio.

6.1.1. Coste formulaciones CBPC

En un proyecto de I+D debe tenerse muy en cuenta el coste de las materias primas, este coste se detalla en la tabla 6.1. Tanto el dihidrogenofosfato de potasio (MKP) adquirido a la empresa ICL Fertiliziers, como el ácido bórico (Optibor®) de la empresa Borax, son productos comerciales en el que está implícito el coste del transporte de distribución y el IVA. Se escogieron respectivos materiales de partida por el bajo coste que presentan al ser ambos de calidad industrial.

Tabla 6.1. Coste materias primas del CBPC.

MATERIAS PRIMAS	€/kg
Óxido de magnesio del 63% de riqueza (LG-MgO)	0,12
Óxido de magnesio del 100% de riqueza (MgO)	0,65
Dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4)	1,02
Ácido bórico (H_3BO_3)	0,60
H_2O (red)	0,000413

En la utilización del CBPC como mortero de reparación rápida de hormigón no necesariamente debe presentarse éste como un producto comercial, sino que pueden adquirirse las materias primas por separado y pesar la cantidad requerida de cada componente antes de ser amasado.

Con este criterio, se realiza una estimación en la tabla 6.2 del coste de 1 kg, 25 kg (posible cantidad a comercializar en sacos) y 1 Tm de las formulaciones de CBPC que han sido sometidas al estudio como mortero reparador.

Tabla 6.2. Coste de 1 kg, 25 kg y 1 Tm de las formulaciones de CBPC.

Formulación	Materia prima	Proporción (%)	Proporción (respecto el total)	Coste 1 kg [€]	Coste 25 kg [€]	Coste 1 Tm [€]
55LG2H	LG-MgO	55	0,437	0,05	1,31	52,38
	KH_2PO_4	45	0,357	0,36	9,08	363,21
	H_3BO_3	2	0,016	0,0095	0,24	9,52
	H_2O	24	0,190	0,000079	0,0020	0,08
	TOTAL	126	1	0,43	10,63	425,20
60LG0.25H	LG-MgO	60	0,476	0,06	1,43	57,14
	KH_2PO_4	40	0,317	0,32	8,07	322,86
	H_3BO_3	0,25	0,002	0,0012	0,03	1,19
	H_2O	24	0,190	0,000079	0,0020	0,08
	TOTAL	124,25	1	0,38	9,53	381,27
60LG0.50H	LG-MgO	60	0,476	0,06	1,43	57,14
	KH_2PO_4	40	0,317	0,32	8,07	322,86
	H_3BO_3	0,5	0,004	0,0024	0,06	2,38
	H_2O	24	0,190	0,000079	0,0020	0,08
	TOTAL	124,5	1	0,38	9,56	382,46
60LG1H	LG-MgO	60	0,476	0,06	1,43	57,14
	KH_2PO_4	40	0,317	0,32	8,07	322,86
	H_3BO_3	1	0,008	0,0048	0,12	4,76
	H_2O	24	0,190	0,000079	0,0020	0,08
	TOTAL	125	1	0,38	9,62	384,84
60LG2H	LG-MgO	60	0,476	0,06	1,43	57,14
	KH_2PO_4	40	0,317	0,32	8,07	322,86
	H_3BO_3	2	0,016	0,0095	0,24	9,52
	H_2O	24	0,190	0,000079	0,0020	0,08
	TOTAL	126	1	0,39	9,74	389,60
65LG0.25H	LG-MgO	65	0,516	0,06	1,55	61,90
	KH_2PO_4	35	0,278	0,28	7,06	282,50
	H_3BO_3	0,25	0,002	0,0012	0,03	1,19
	H_2O	24	0,190	0,000079	0,0020	0,08
	TOTAL	124,25	1	0,35	8,64	345,67
65LG0.75H	LG-MgO	65	0,516	0,06	1,55	61,90
	KH_2PO_4	35	0,278	0,28	7,06	282,50
	H_3BO_3	0,75	0,006	0,0036	0,09	3,57
	H_2O	24	0,190	0,000079	0,0020	0,08
	TOTAL	124,75	1	0,35	8,70	348,05

Contrastando los costes obtenidos, destaca que es el dihidrogenofosfato de potasio la materia prima que encarece el CBPC, por lo que las formulaciones con un contenido del 65% de LG-MGO resultan ser las más baratas. En cuanto a la adición de bórico apenas se aprecia diferencia entre adicionar un 0.25 ó un 2% en el sólido, como puede observarse al comparar los costes de las formulaciones con un contenido del 60% de LG-MgO.

6.1.2. Coste del CBPC según el óxido de magnesio empleado

Cabe realizar la comparación del coste que supondría emplear MgO puro en lugar de LG-MgO en la obtención del CBPC. Se contempla dicho coste en la formulación seleccionada (60LG0.25H), detallado en la tabla 6.3. Cabe destacar que el CBPC obtenido con MgO puro no tendrá las mismas propiedades que las conseguidas con LG-MgO, dado que el MgO puro no contiene material inerte que actúe como refuerzo en el cemento químico de fosfato.

Tabla 6.3. Coste de la formulación 60LG0.25H según el MgO empleado.

Formulación	Materia prima	Proporción (%)	Proporción (respecto el total)	Coste 1 kg [€]	Coste 25 kg [€]	Coste 1 Tm [€]
60LG0.25H MgO (63%)	LG-MgO	60	0,476	0,05	1,31	52,38
	KH_2PO_4	40	0,317	0,32	8,07	322,86
	H_3BO_3	0,25	0,002	0,0012	0,03	1,19
	H_2O	24	0,190	0,000079	0,0020	0,08
	TOTAL	124,25	1	0,38	9,41	376,51
60LG0.25H MgO (100%)	MgO	60	0,476	0,28	7,09	283,73
	KH_2PO_4	40	0,317	0,32	8,07	322,86
	H_3BO_3	0,25	0,002	0,0012	0,03	1,19
	H_2O	24	0,190	0,000079	0,0020	0,08
	TOTAL	124,25	1	0,61	15,20	607,86

El porcentaje de ahorro que supone la utilización del LG-MgO frente a MgO puro es del 39.8%, un ahorro considerable que justifica el uso del subproducto de Mg en la obtención del CBPC. También hay que tener en cuenta que al coste de la formulación con MgO puro debería añadírsele el coste energético que supondría la etapa de calcinación previa necesaria para reducir la elevada reactividad que presenta en el proceso de fraguado.

6.1.3. Competitividad de la formulación 60LG0.25H en el mercado

A continuación se realiza una comparativa de precios de productos comerciales para tener una visión de si la formulación de CBPC seleccionada es competitiva en el mercado en base al precio y las prestaciones que ofrece. Se toman como referencia otras familias de morteros de reparación, un mortero epoxídico (Sikadur® 42) de aplicación por vertido y un mortero de cemento (MAXREST®). El precio en el mercado de ambos fue consultado a los respectivos departamentos técnicos de las empresas Sika y DRIZORO. Las demás especificaciones técnicas pueden ser consultadas en las fichas que se adjuntan en el Anexo B.

Tabla 6.4. Comparación prestaciones y precios de morteros de reparación de hormigón.

		MORTEROS REPARADORES DE HORMIGÓN		
PROPIEDADES		**CBPC-60LG0.25H**	**MAXREST®**	**Sikadur® 42**
Tiempo de fraguado [min]	**Inicio**	8	20	45
	Fin	18	25	60
Resistencia a compresión [MPa]		34	≥ 45	80-90
Resistencia a flexotracción [MPa]		5	-	30-40
Adhesión a hormigón [MPa]		2	≥ 2	> 3
Módulo de Young [GPa]		21	≥ 20	19
PRECIO [€/kg]		**0,38**	**1,21**	**4,38**

Como se observa en la comparativa que se muestra en la tabla 6.4, el fraguado del CBPC es mucho más rápido que los otros dos morteros. Desde un punto de vista práctico, es un tiempo algo ajustado para su aplicación pero podría considerarse suficiente. En cuanto a la resistencia a compresión, el CBPC presenta una resistencia algo inferior al MAXREST, pero muy por debajo del mortero epoxídico. Lo mismo sucede al comparar la resistencia a flexotracción que ofrece el CBPC frente al Sikadur® 42 que resulta considerablemente superior debido a la respuesta de la resina epoxi de carácter polimérico bajo esfuerzos de flexotracción, la cual se deforma elásticamente antes de llegar a fracturarse. Cabe destacar que las propiedades mecánicas que presenta el mortero epoxi dependen de un intervalo de temperatura concreto que limita sus buenas prestaciones, sobretodo si se supera su temperatura de transición vítrea. Se desconoce la durabilidad de este mortero epoxi, pero se puede afirmar con total seguridad que resiste mucho menos a la intemperie que el CBPC por la posible degradación de la resina por efectos ambientales. Cabe decir a favor del CBPC que su rigidez elástica es muy óptima para actuar como mortero reparador, obteniendo resultados similares a los que ofrecen los otros dos morteros, incluso algo superior que el mortero epoxídico. En cuanto a la resistencia a la adhesión al hormigón que presenta el CBPC se considera aceptable, pero resulta algo baja respecto a los morteros comercializados con esta finalidad.

En el precio de 1 kg del CBPC no se contempla ni la industrialización de esta formulación en una presentación comercial en sacos (suministro del CBPC con los componentes mezclados, listo para ser amasado con la cantidad de agua necesaria), ni el coste de transporte del producto, como tampoco el margen de beneficio industrial de venta del producto en el mercado. Si se tuvieran en cuenta estos costes, probablemente sería posible competir con el mortero MAXREST de manera ajustada en cuanto a precio y prestaciones que ofrece. La empresa DRIZORO guardó confidencialidad en la formulación de su mortero de reparación.

Favorablemente, el CBPC resulta más competitivo en comparación con el Sikadur® 42, dando más margen a los costes no imputados en el precio del CBPC. Aun siendo las propiedades mecánicas del CBPC muy inferiores a las que presenta el mortero epoxídico y los tiempos de fraguado más cortos, resulta más eficaz en la durabilidad a condiciones ambientales extremas, presentando mayor fiabilidad en las propiedades mecánicas que el mortero de resina epoxi.

6.2. Presupuesto del proyecto

En las siguientes tablas se muestra una estimación del presupuesto que ha supuesto la realización del presente proyecto en cuanto a costes de los recursos humanos y de la compra del material necesario para llevarlo a cabo. El coste de los dispositivos de ensayo no se imputa directamente a su coste, ya que se amortizan en los diferentes proyectos de investigación llevados a cabo a lo largo de su vida útil, llegando incluso a utilizar equipos ya amortizados. En los costes se ha tenido en cuenta que en el primer semestre del año 2010 la cuota de IVA fue del 16% y a partir del 01/07/2010 se aplica el 18% debido a la entrada en vigor de la nueva ley de IVA. En julio de 2010 se iniciaron los ensayos específicos del estudio del CBPC como material reparador.

Tabla 6.5. Costes recursos humanos del proyecto.

ACTIVIDAD		nº de ensayos	Duración ensayo [min]	Tiempo invertido [h]	Personas	Coste unitario [€/h]	Coste total [€]
Realización experimental	(1) Análisis de muestras - DRX	2	-	-	1	33,49	66,98
	(1) Análisis de muestras - FRX	2	-	-	1	8,03	16,06
	(1) Amasadas	29	120	58	2	11,50	1.334,00
	(1) Tiempo de fraguado	22	(variable)	21	1	11,50	241,88
	(1) Resistencia flexión 3P	66	40	44	1	11,50	506,00
	(1) Resistencia compresión	66	60	66	1	11,50	759,00
	(2) Resistencia adhesión (tracción)	14	180	42	1	11,50	483,00
	(2) Resistencia adhesión (flexión 4P)	14	40	9	1	11,50	107,33
	(2) Módulo de Young (2 técnicas)	21	60	21	1	11,50	241,50
	(2) Porosidad	4	540	36	1	11,50	414,00
	(2) Absorción de agua	3	975	49	1	11,50	560,63
	(2) Envejecimiento cristalización	1	5670	95	1	11,50	1.086,75
	(2) Envejecimiento hielo/deshielo	1	3000	50	1	11,50	575,00
	(2) Permeabilidad	1	1110	19	1	11,50	212,75
Confección de la memoria	(1) Búsqueda bibliográfica	-	-	20	1	11,50	230,00
	(2) Análisis resultados y consultas	-	-	40	1	11,50	460,00
	(2) Confección gráficas resultados	-	-	180	1	11,50	2.070,00
	(2) Redacción memoria	-	-	250	1	11,50	2.875,00
SUBTOTAL BASE IMPONIBLE							**12.239,88**
(1) BASE IMPONIBLE 16%							3.153,92
(2) BASE IMPONIBLE 18%							9.085,96
CUOTA 16%							504,63
CUOTA 18%							1.635,47
TOTAL A PAGAR							**14.379,98**

El sueldo recomendado por la ETSEIB que debe cobrar un estudiante en prácticas está entre los 8 y los 15 €/h, en el cálculo de costes de los recursos humanos se ha considerado la media de este sueldo recomendado, resultando ser de 11.50 €/h. Se ha invertido alrededor de 1000 h en la realización del presente proyecto.

Tabla 6.6. Costes materiales comprados para la realización del proyecto.

MATERIAL	Cantidad	Unidad	Coste unitario [€/ud.]	Coste total [€]
(1) LG-MgO	96,4	kg	0,12	11,57
(1) KH_2PO_4	63,5	kg	1,02	64,77
(1) H_3BO_3	1,165	kg	0,60	0,70
(2) Na_2SO_4	7	kg	20,50	143,50
(2) NaOH pellets	1	kg	12,26	12,26
(2) Adhesivo Nural 21	5	ud.	8,33	41,65
(1) Moldes EPS probetas RILEM	80	ud.	0,97	77,60
(1) Recipiente amasadas	1	ud.	5,21	5,21
(1) Espátula	1	ud.	4,23	4,23
(1) Taladro	1	ud.	57,95	57,95
(1) Hélice	1	ud.	6,23	6,23
(2) H_2O desionizada	205	l	0,52	106,60
(2) Plastilina	3	ud.	2,55	7,65
(2) Recipiente 40x30x20 cm	1	ud.	8,99	8,99
(1) Duplicado llaves laboratorio	4	ud.	1,70	6,80
(1) Material oficina	varios			35,00
(2) Material oficina	varios			45,00
(2) Costes impresión	1	copia	112,00	112,00
SUBTOTAL BASE IMPONIBLE				**555,71**
(1) BASE IMPONIBLE 16%				270,06
(2) BASE IMPONIBLE 18%				477,65
CUOTA 16%				43,21
CUOTA 18%				85,98
TOTAL A PAGAR				**876,89**

Tabla 6.7. Presupuesto de la realización del proyecto.

CONCEPTO		Coste total [€]
TOTAL ACTIVIDADES	Recursos Humanos	14.379,98
	Materiales	876,89
GASTOS GENERALES	5% Actividades	762,84
TOTAL PROYECTO		**16.019,72**

Dentro del coste global, el coste energético de consumo de agua y electricidad específico del proyecto (dispositivos de ensayo, ordenador, iluminación, etc.) es muy pequeño. Se estima un consumo de alrededor de 50 l de agua, con un coste medio unitario en el año 2010 en Barcelona de 2.08 €/m^3 (incluyendo cuota de servicio, agua consumida, canon del agua y otros como el IVA). En cuanto al coste de electricidad, la media entre 2010 y 2011 es del orden de 0.19 €/kWh (incluyendo cuota de potencia, energía consumida y otros como el IVA). Los consumos energéticos dan lugar a unos costes irrisorios frente al total consumido en las instalaciones universitarias y por este motivo no se han considerado en el presupuesto.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Es posible obtener un mortero de cemento de fosfato formulado con un subproducto industrial utilizado como materia prima que ofrezca buenas prestaciones. El hecho de partir de subproducto de Mg de bajo contenido ofrece la gran ventaja de abaratar costes frente a la formulación de este tipo de cementos con MgO puro. Sin embargo, no se puede asegurar homogeneidad de las partidas suministradas, pudiendo haber ligeras variaciones en las propiedades que ofrecen las distintas formulaciones de CBPC descritas en el presente proyecto.

- El uso de óxido de magnesio de bajo contenido permite considerar estos cementos químicos de fosfato como morteros, debido a la carga inerte que aportan. La riqueza del MgO en el subproducto es del 63% y el porcentaje restante se corresponde con materia no reactiva que actúa como refuerzo, confiriendo al CBPC mejores propiedades mecánicas. Al igual que los morteros formulados con cemento Portland y los morteros epoxídicos, una mejora de las propiedades mecánicas de los CBPC formulados consistiría en la adición de materiales áridos.

- Evaluando la variación del comportamiento a consecuencia de las adiciones del retardante de fraguado (ácido bórico) se observa que, al aumentar la proporción de éste, hasta aproximadamente un 2% sobre el total de mezcla sólida, se consigue mayor fluidez y mayor tiempo de fraguado del mortero, y por tanto, mejor trabajabilidad. Sin embargo, un aumento de bórico provoca la disminución de las propiedades mecánicas, sobretodo a edades tempranas, asociado al incremento de porosidad. Así cabe destacar que se adquieren valores de resistencias a compresión superiores a los 20 MPa desde el primer día, a excepción de aquellas formulaciones con un porcentaje de ácido bórico superior al 1%. Además, prácticamente todas las formulaciones de CBPC estudiadas superan los 25 MPa a los 28 días, llegando a superar los 40 MPa las formulaciones 60LG0.50H, 65LG0.25H, 65LG0.75H y 65LG1H.

- Según los criterios de selección preliminares, se seleccionan aquellas formulaciones que presentan un mejor compromiso de resistencia mecánica, tiempo de fraguado y aspecto visual, para poder evaluar su potencial como material reparador, además de someterlas a un estudio de durabilidad. Estas son: 55LG2H, 60LG0.25H, 60LG0.50H, 60LG1H, 60LG2H, 65LG0.25H y 65LG0.75H.

- De los distintos ensayos realizados para la evaluación del mortero de fosfato como material reparador de estructuras de hormigón, se puede afirmar que muestran buenas adhesiones al hormigón (superiores a 2 MPa). Sin embargo, en el estudio de adhesión al terrazo no se obtienen resultados satisfactorios, atribuibles a la expansión que experimenta el CBPC. La determinación del módulo de elasticidad (MOE) mediante dos técnicas no destructivas (excitación de la vibración por impulso y ultrasonidos) no presenta diferencias significativas, obteniéndose un aumento del valor de éste a medida que el tiempo de curado aumenta.

- Las formulaciones sometidas a ensayos de durabilidad muestran un excelente comportamiento, siendo las formulaciones con mayor contenido de ácido bórico las que presentan menor aumento de la porosidad después del envejecimiento. Sin embargo, se obtiene menor permeabilidad al vapor de agua para aquellas formulaciones que presentan menor porosidad.

- Se establece que la formulación 60LG0.25H es la que exhibe un mejor compromiso para los parámetros estudiados, aunque cabe destacar que si se solicitan otras características, esta dosificación se puede modificar. Así, por ejemplo, si se desea mayor fluidez y/o trabajabilidad esto se puede conseguir aumentando el contenido de ácido bórico.

- El uso de un subproducto de Mg como materia prima en la obtención del CBPC reduce el impacto ambiental, con el valor añadido de la revalorización de un residuo industrial. Se reduce la etapa de los procesos de extracción de MgO (gran consumo energético), así como el ahorro de recursos naturales. Además supone el ahorro de la etapa previa de calcinación que se requeriría en caso de emplearse MgO puro para minimizar su elevada reactividad en el proceso de fraguado.

- El empleo de materias primas de bajo coste en la obtención del cemento químico de fosfato lo hace interesante y competitivo desde un punto de vista económico. Puede resultar competitivo frente a morteros comerciales de reparación rápida de estructuras de hormigón; pertenecientes a otras familias de morteros como son los de base epoxídica.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer en primer lugar a las entidades que han facilitado los recursos necesarios para la realización de este proyecto. A la empresa Magnesitas Navarras S.A., al Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgia de la Facultat de Química (UB) y a la Secció Departamental de Materials del Dept. de Construccions Arquitectòniques II de la EPSEB (UPC).

Mi especial agradecimiento es para los dos directores del proyecto, el Dr. Josep Mª Chimenos y el ya casi Doctor Joan Formosa, cuya ayuda y colaboración de ambos ha sido fundamental. A Chema por su franqueza en el trato y por ser un gran guía, su visión clara en aspectos difusos del proyecto ha sido de valiosa ayuda. A Joan por haber sido el pilar de este proyecto, trabajar con él no sólo ha sido como compañero, sino también como amigo. *Mai oblidaré les bones estones que hem passat durant tot aquest temps, no hi ha hagut "LaPorta dimissió" i hem arribat fins al final, tot i que de vegades la llum del túnel es veia molt llunyana…*

La primera parte la realicé en colaboración con Antolí Fauria, un buen compañero de Ingeniería de Materiales desde el inicio. *Va ser una sort poder compartir tota la feinada de la primera part, vam aconseguir fer un bon tàndem amb l'esperit de fer la feina ben feta.*

Agradezco la acogida a la pequeña familia de DIOPMA. A la Dra. Ana Inés Fernández le agradezco que haya contado siempre conmigo, me dio la oportunidad de trabajar con ella para crear una base de datos de casos prácticos de materiales que ahora utilizan los alumnos de la titulación. Un gran abrazo a todos los compañeros del laboratorio 028, en especial a Maria Niubò, Judith y Ricardo que me ha solucionado algún asuntillo del proyecto cuando estaba trabajando. Otro gran abrazo para la Dra. Mònica Martínez y el Ingeniero Sergio que me han echado un cable siempre que lo he necesitado y a la Dra. Elena Xuriguera, profesora que he tenido en prácticas y que me ha ayudado a entender muchos conceptos de materiales de manera muy didáctica. A la Dra. Mercè Segarra, Esther, Núria, a los doctores Xavi, J.J. y Miguel y a los que están en camino de serlo: Jessica, Camila, Helena y en especial a Padi, gran compañero de la carrera, *sin ti muchas asignaturas hubieran sido una tragedia.*

La mayor parte de los ensayos los realicé en el laboratorio de Materiales de la EPSEB. Mi especial agradecimiento es para la Dra. Antonia Navarro, la que considero la 3ª directora del proyecto por haber sido mi guía experimental en los ensayos de mortero reparador*. Mis gracias infinitas por haber estado al pie del cañón en todo momento.*

También agradecer la ayuda recibida por parte del profesorado de la EPSEB: Marc Tous, Laia Haurie, Anna Lacasta, Joaquín Montón y Joan Ramon Rosell. Así como agradecer a los becarios del laboratorio de materiales y del fuego que me han hecho tanta compañía: Angélica, Rubén, Josep, Joan, Ruth, Laura, Alba y Estel. Agradecer especialmente la ayuda de Roger, imprescindible en algún que otro ensayo. De todos ellos he recibido siempre un trato muy amable y acogedor, han hecho que me sintiera como en casa.

Agradecer a toda mi familia el apoyo incondicional que siempre recibo sea cual sea el camino que escoja. A mis padres, Fernando y Mª del Carmen, se lo debo TODO. Un gran abrazo para mi hermana María del Mar, para mi hermano Fernando y mi cuñada Nuria y un achuchón al sobrinito Nando. *Sois mis referentes tanto en el camino personal como en el profesional, os quiero a más que nada en este mundo.*

A mis compañeras y amigas de Ingeniería de Materiales Carmen Verge y Esther Cardet por estar siempre ahí escuchando mis historias, ¡que son muchas! *Vuestros proyectos ya están en camino, ànims per la recta final!*

Y al resto de amistades que siendo ajenos a este mundillo, han soportado alguna que otra charla del proyecto…

REFERENCIAS

Bibliografía

- ADDLESON, L. *Materiales para la construcción. Aspectos físicos y químicos de la materia y estructura de los materiales.* Vol.1. Ed. Reverté, 2001.

- GALÁN, L., AMADOR, J.J. *Cementos.* Publicación ESAB, 1993.

- WAGH, A.S. *Chemically Bonded Phosphate Ceramics.* Elsevier, 2004.

- *Morteros. Guía general.* Asociación Nacional de Fabricantes de Mortero (AFAM), 2003.

- *Morteros Especiales.* Asociación Nacional de Fabricantes de Mortero (AFAM), 2005.

Normativa

- REAL DECRETO 105/2008, de 1 de febrero, por el que se regula la producción y gestión de los residuos de construcción y demolición.

- UNE-EN 196-1:2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.

- UNE-EN 196-3:2005. Método de ensayo de cementos. Parte 3. Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.

- UNE-EN 998-2:2004. Especificaciones de los morteros para albañilería. Parte 2: Morteros para albañilería.

- UNE-EN 1015-12:2000. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 12: Determinación de la resistencia a la adhesión de los morteros de revoco y enlucido endurecidos aplicados sobre soportes.

- UNE-EN 1015-18:2003. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 18: Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad del mortero endurecido.

- UNE-EN 1015-19:1999. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 19: Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de los morteros endurecidos de revoco y enlucido.

- UNE-EN 12504-4:2006. Ensayos de hormigón en estructuras. Parte 4: Determinación de la velocidad de los impulsos ultrasónicos.

- UNE-EN ISO 12680-1:2007. Métodos de ensayo para productos refractarios. Parte 1: Determinación del módulo de Young dinámico (MOE) por excitación de la vibración por impulso. (ISO 12680-1:2005).

- UNE-EN 12370:1999. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de las sales.

- UNE-EN 12371:2002. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la heladicidad.

Artículos

- FORMOSA, J., ARANDA, M.A., CHIMENOS, J.M., ROSELL, J.R., FERNÁNDEZ, A.I., GINÉS, O. *Cementos químicos formulados con subproductos de óxido de magnesio.* Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 47, 5, 293-297 (2008).

- LESLIE, J.R., CHESSMAN, W.J. *An ultrasonic method of studying deterioration and cracking in concrete estructures.* J. Am. Concr., Inst., 21 (1), 17-35 (1949).

- ROSELL, J.R., CANTALAPIEDRA, I.R. Método simple para determinar el módulo de Young dinámico a partir de una excitación por impacto, aplicado a morteros de cal y cemento. Materiales de Construcción. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), 0.3989/mc, 53509 (2010).

- SAKAR, A.K. *Phosphate cement-based fase-setting binders*. Am. Ceram. Soc. Bull. 69, 2, 234-238 (1990).

- WILSON, A.D., NICHOLSON, J.W. *Acid-Base Cements.* Cambridge University Press, Cambrige (1993).

- YANG, Q., ZHU, B., ZHANG, S., WU, X. *Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete.* Cement and Concrete Research 30 (2000) 1807 – 1813.

Trabajos de investigación

- CASTILLO, B., MILLA, L. *Estudio de las propiedades mecánicas y el comportamiento al fuego de morteros epoxídicos modificados.* Proyecto final del grado de Ingeniería de Edificación, EPSEB (2010).

- FAURIA, A. *Formulacions de ciment de fosfat amb subproductes de magnesi: selecció, avaluació de les propietats al foc i viabilitat econòmica.* Proyecto final de carrera de Ingeniería de Materiales, ETSEIB-Fac.Química UB (2010).

- HIPENDINGER, N.E. *Liga química magnesia-fosfato. Desarrollo y aplicación en cementos y hormigones refractarios.* Tesis doctoral en Ingeniería de Construcciones, Universidad Nacional de La Plata (2007).

Direcciones de Internet

- MINERALOGY DATABASE. *Cristalografía CBPC*.

  [http://webmineral.com/data/Struvite-K.shtml, 3 de enero de 2011]*. *[URL, fecha de consulta].

  [http://webmineral.com/data/Luneburgite.shtml, 3 de enero de 2011]*. *[URL, fecha de consulta].

- BORAX. *Ficha técnica Optibor®.*

  [http://www.borax.com/pdfs/dist/Spec_Optibor_Boric_Acid_Powder.pdf, 1 de marzo de 2010]*. *[URL, fecha de consulta].

- COSMOS SUPPLY CO. *Ficha técnica MKP.*

  [http://www.cosmos-supply.com/main/uploadcatalog/product-1012131157580099.pdf, 1 de marzo de 2010]*. *[URL, fecha de consulta].

- PATTEX. *Ficha técnica Adhesivo Nural 21.*

  [http://www.pattex.es/productos/producto.asp?id=63, 15 de julio de 2010]*. *[URL, fecha de consulta].

- DRIZORO. *Ficha técnica mortero MAXREST®.*

  [http://www.drizoro.com/documentos/Fichas/maxrest.pdf, 22 de febrero de 2011]*. *[URL, fecha de consulta].

- SIKA. *Ficha técnica mortero Sikadur® 42 Anclajes.*

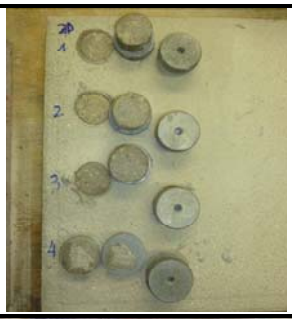
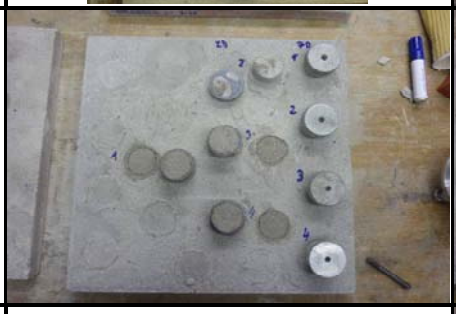
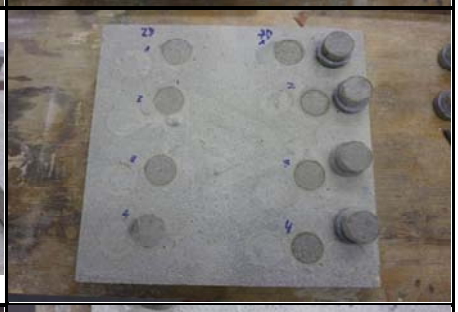
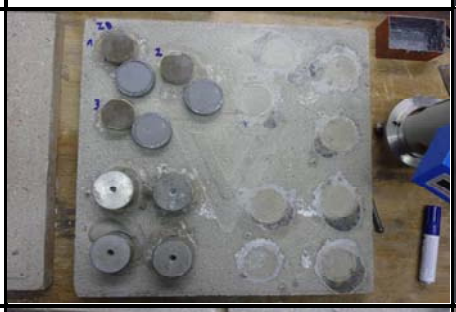
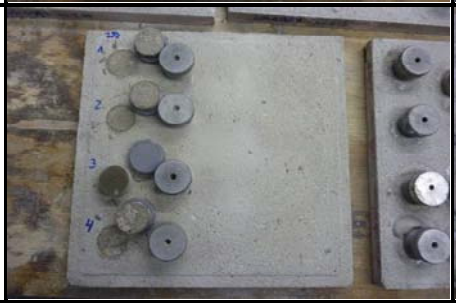
  [http://www.sika.es/sika-doc/R29810.1.1.Sikadur42Anclajes.pdf, 22 de febrero de 2011]*. *[URL, fecha de consulta].

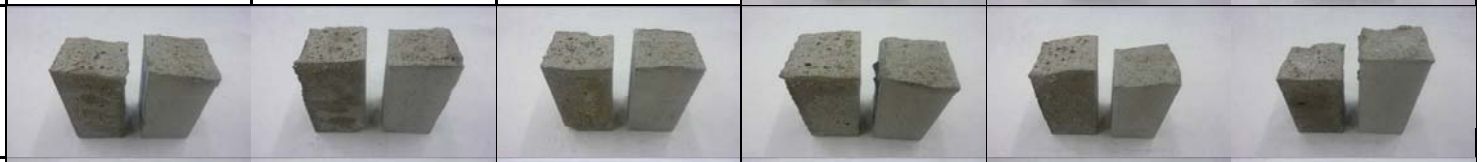
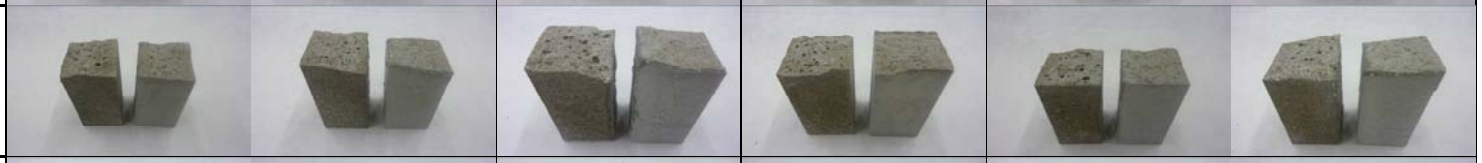
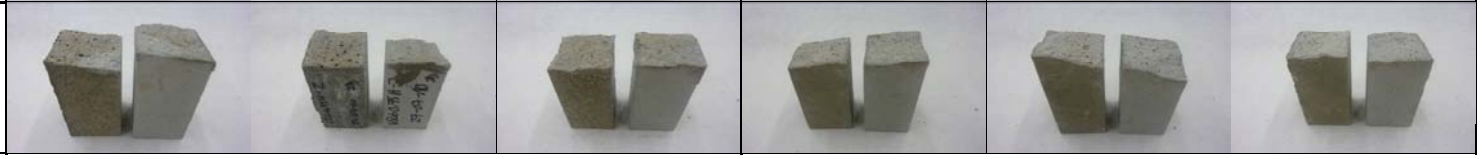
ANEXO

SEGUIMIENTO FOTOGRÁFICO

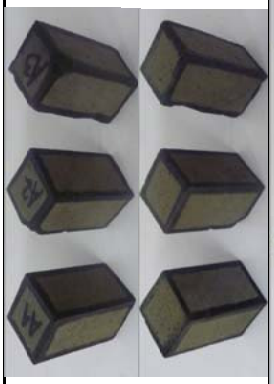
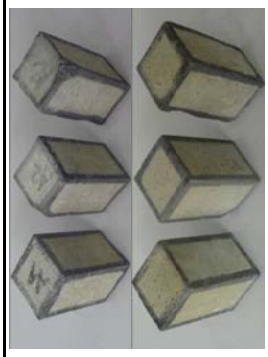
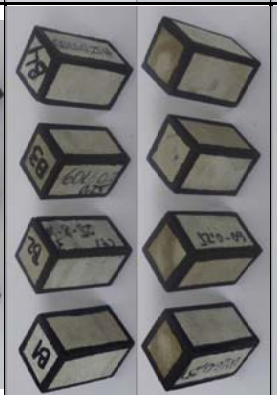
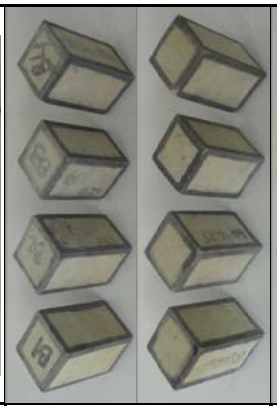
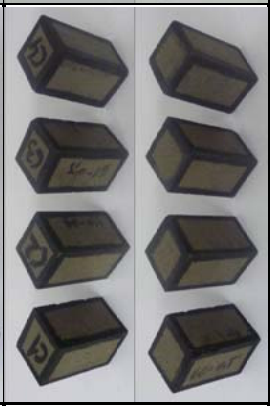
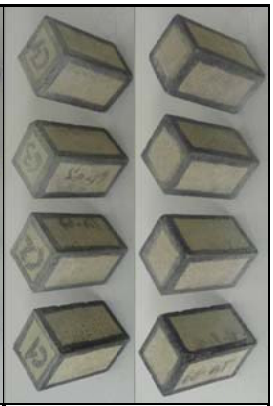
ENSAYOS EXPERIMENTALES

	FOTOS DE LAS PROBETAS DESPUÉS DE SER ENSAYADAS A FLEXOTRACCIÓN A 3 PUNTOS				
	50LG	**55LG**	**60LG**	**65LG**	**70LG**
0H					
0.25H	-				-
0.50H	-				-
0.75H	-				-
1H	-				-
2H	-				-
3H	-			-	-

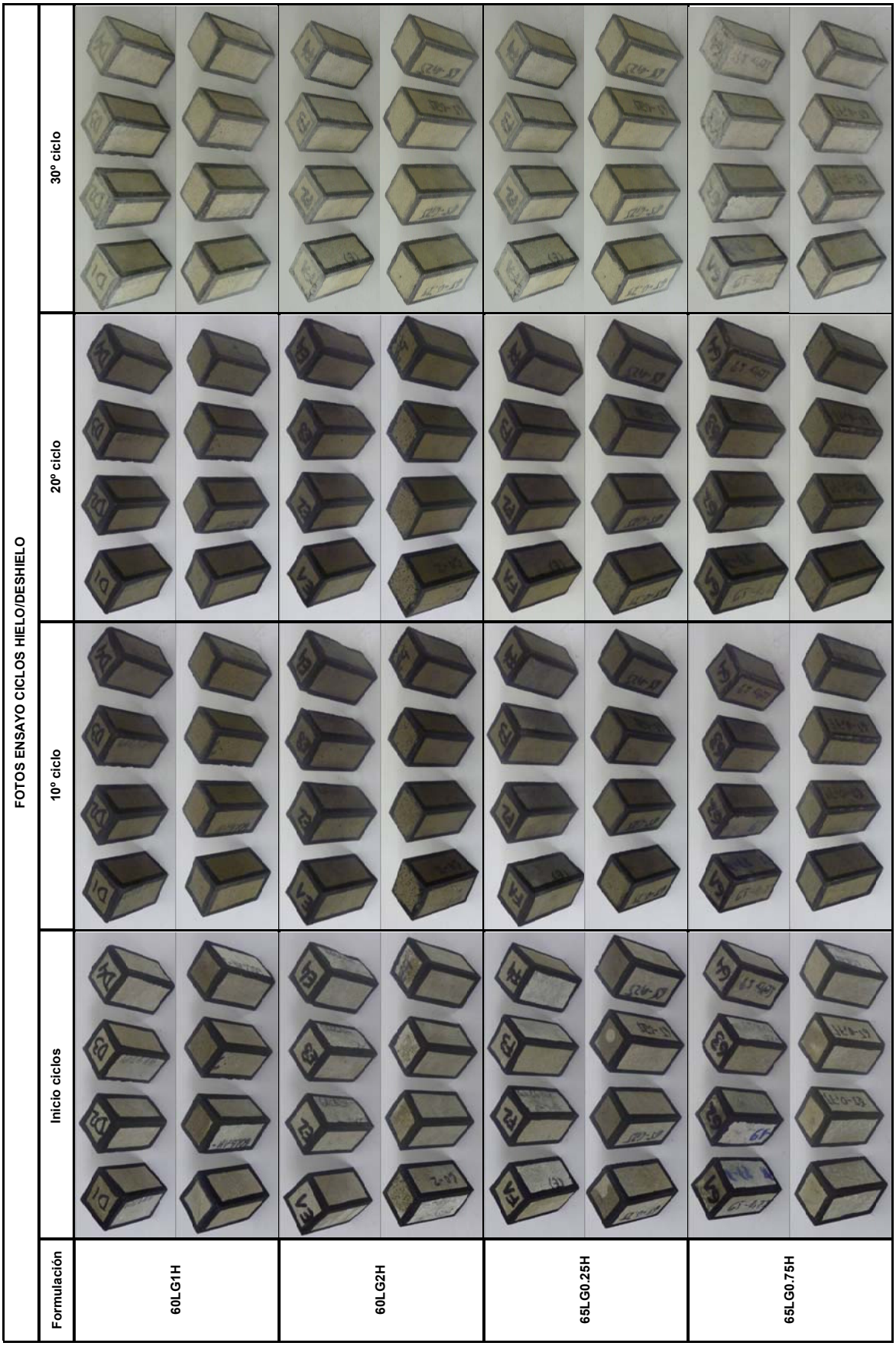
FOTOS ENSAYO RESISTENCIA A LA ADHESIÓN CBPC/TERRAZO POR TRACCIÓN DIRECTA		
Formulación	**2 días de edad**	**7 días de edad**
55LG2H	No se pudo realizar el ensayo debido a que todas las probetas se desengancharon del terrazo manualmente al día siguiente de la amasada al enganchar las sufrideras.	No se pudo realizar el ensayo debido a que todas las probetas se desengancharon del terrazo manualmente al día siguiente de la amasada al enganchar las sufrideras.
60LG0.25H		
60LG0.50H		
60LG1H		
60LG2H		
65LG0.25H		

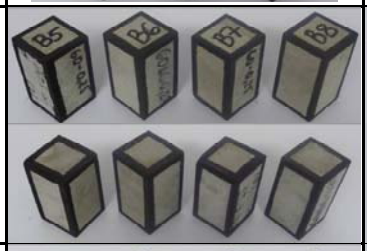
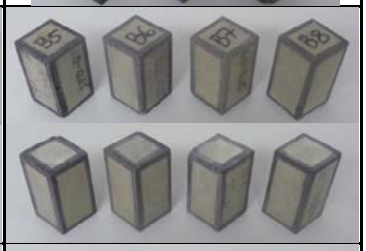
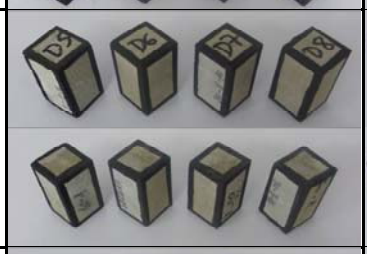
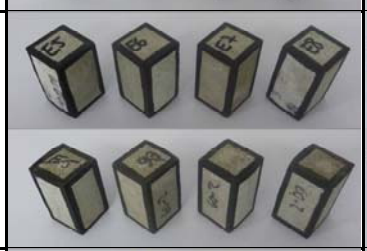
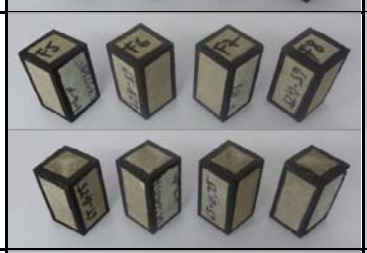
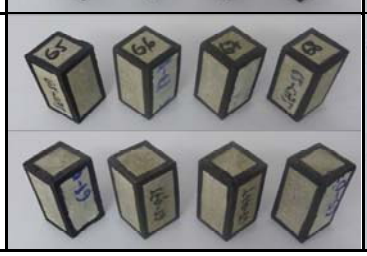
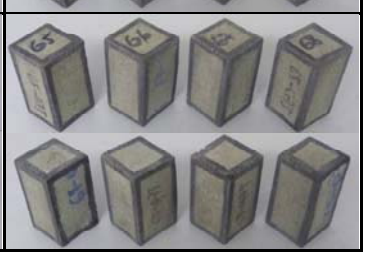
FOTOS ENSAYO RESISTENCIA A LA ADHESIÓN CBPC/HORMIGÓN POR FLEXIÓN A 4 PUNTOS						
Formulación	2 días de edad			7 días de edad		
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3
55LG2H	No se pudo realizar el ensayo dado que al retirar las probetas del molde se rompieron en las manos.	No se pudo realizar el ensayo dado que al retirar las probetas del molde se rompieron en las manos.	No se pudo realizar el ensayo dado que al retirar las probetas del molde se rompieron en las manos.			
60LG0.25H						
60LG0.50H						
60LG1H						
60LG2H						
65LG0.25H						
65LG0.75H						

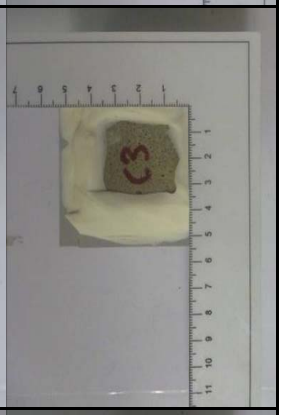
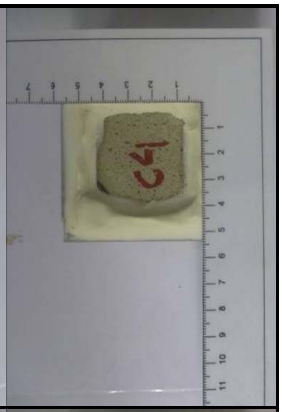
FOTOS ENSAYO CICLOS HIELO/DESHIELO

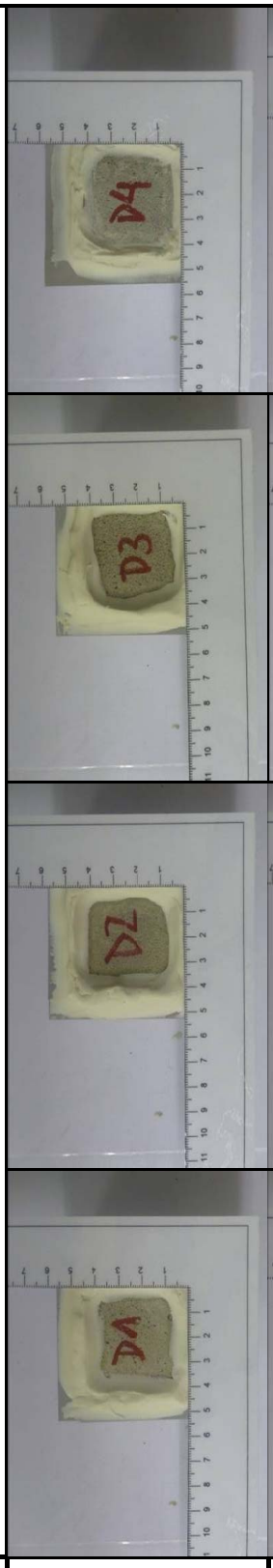
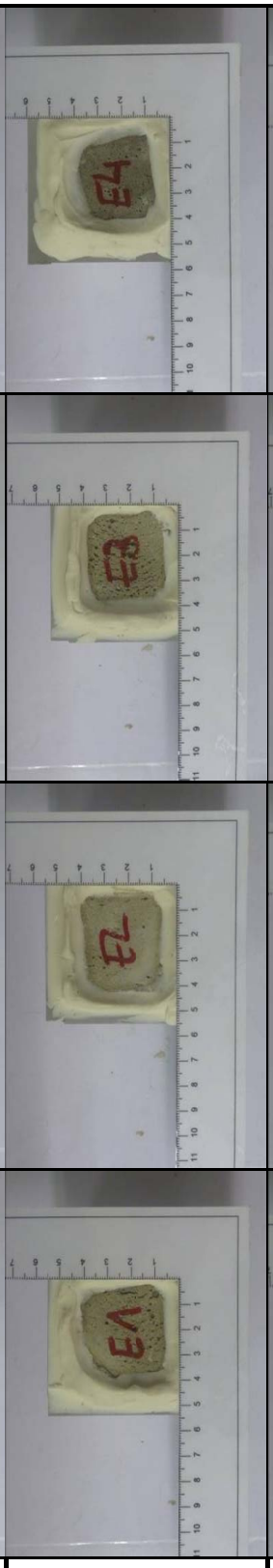
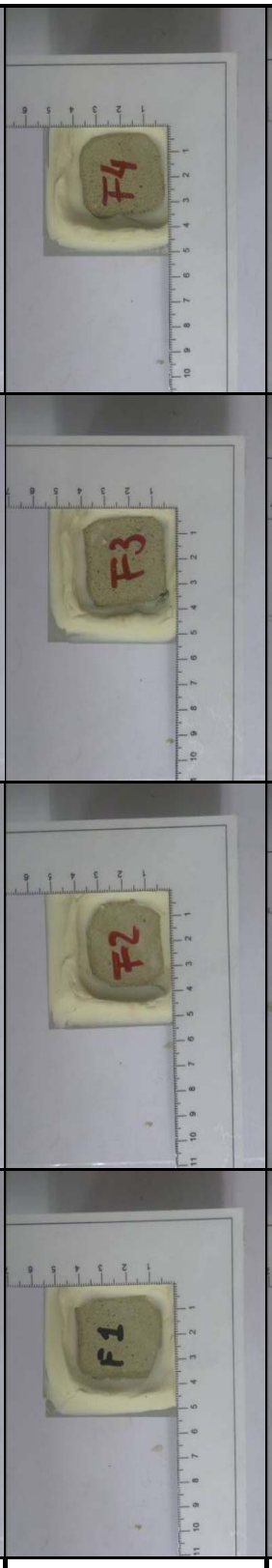
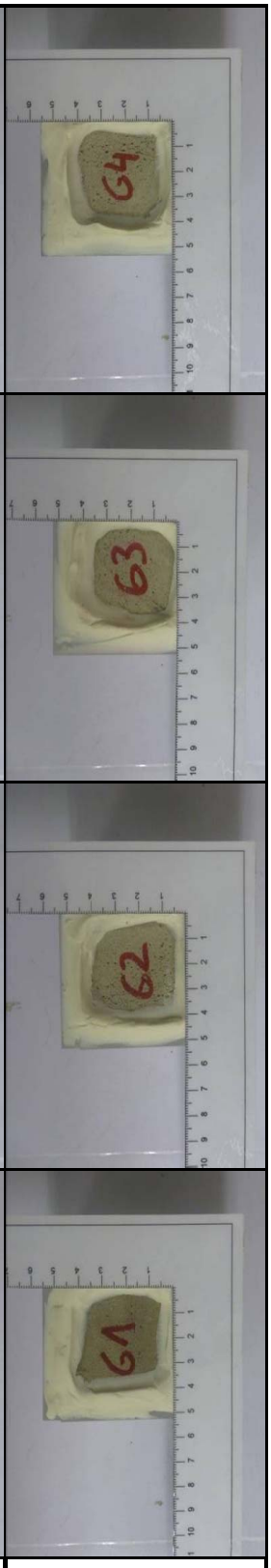
Formulación	Inicio ciclos	10º ciclo	20º ciclo	30º ciclo
55LG2H				
60LG0.25H				
60LG0.50H				

FOTOS ENSAYO CICLOS HIELO/DESHIELO



FOTOS ENSAYO CRISTALIZACIÓN DE SALES SOLUBLES		
Formulación	**Inicio ciclos**	**Fin ciclos**
55LG2H		
60LG0.25H		
60LG0.50H		
60LG1H		
60LG2H		
65LG0.25H		
65LG0.75H		

Formulación	FOTOS ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA - Superficie de embocadura			
55LG2H				sin probeta
60LG0.25H				
60LG0.50H				

Formulación	FOTOS ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA - Superficie de embocadura			
60LG1H				
60LG2H				
65LG0.25H				
65LG0.75H