

## Influencia de la adición de nano sílice y nano alúmina en morteros de cemento de uso agro-ganadero

J. Massana<sup>1\*</sup>, N. León<sup>2</sup>, E. Sánchez<sup>1</sup>, F. Alonso<sup>1</sup>, A. Morages<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dpto. Construcción y Vías Rurales, E.T.S.I. Agrónomos, Universidad Politécnica de Madrid. Av. Complutense s/n, 28040 Madrid, España. [jordi.massana@upm.es](mailto:jordi.massana@upm.es)

<sup>2</sup> Dpto. Ingeniería Civil: Construcción, E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Profesor Aranguren 3, 28040, Madrid, España.

<sup>3</sup> Dpto. Ciencia y Tecnología Aplicadas a la I.T. Agrícola, E.U.I.T. Agrícola, Universidad Politécnica de Madrid. Av. Complutense s/n, 28040 Madrid, España.

### Resumen

En general, las soleras y pavimentos de los edificios agro-ganaderos no presentan altas necesidades mecánicas. Sin embargo es conocido el deterioro superficial que experimentan estos suelos, debido, principalmente, a la abrasión por las pezuñas de los animales o por la rodadura de vehículos. La incorporación de nano sílice y nano alúmina en la fabricación de morteros y hormigones generan cambios microestructurales en la matriz cementicia mejorando sus prestaciones macroestructurales. Esto se debe, a que su reducido tamaño, proporciona una mayor y más rápida reactividad unida a cambios en la morfología de algunos compuestos generados en la hidratación. Estos fenómenos están asociados a cambios en las propiedades tales como trabajabilidad, resistencia, porosidad, permeabilidad, que aparecen documentados en la bibliografía. Sin embargo no hay trabajos en los que se estudie la influencia de dichas nano adiciones en la dureza superficial y en el comportamiento resistente a la abrasión.

El objetivo de este trabajo es determinar la influencia de la incorporación de nanoSiO<sub>2</sub> y nanoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las propiedades macroestructurales de resistencia, dureza superficial y abrasión en morteros de cemento. Para ello se ha determinado la resistencia a compresión, la dureza Vickers y el coeficiente de Los Angeles en cuatro dosificaciones de mortero de cemento CEM I 52,5R, con una relación agua/material cementante de 0.47. Las dosificaciones ensayadas fueron la de un mortero normalizado a la que se añade un 5% de nSi, un 5% de nAl y una adición mezcla de 2,5% de nSi y 2,5% de nAl. Se utilizó un mortero normalizado sin adición como control.

Los resultados confirman que, aunque no hay diferencias significativas en las resistencias a compresión, hay un aumento considerable de la dureza superficial Vickers en el mortero con un 5% de la adición de nSi. Esto es debido a una densificación de la matriz por un refinamiento de la estructura porosa y una reducción del tamaño de poro crítico. Sin embargo los resultados de desgaste no presentan diferencias significativas entre los morteros estudiados. Sin embargo, los coeficientes de Los Ángeles están alrededor de 8,85, lo que les clasifica como materiales con buen comportamiento al desgaste.

Palabras clave: Mortero, nanoSiO<sub>2</sub>, nanoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dureza, desgaste

## Influence of addition of nano-silica and nano-alumina cement mortars in livestock farming use

### Abstract

In general, soils and agro-livestock buildings pavements have no high mechanical needs. However, it is known that soil suffering alterations are mainly due to the abrasion by the hooves of the animals or wheeled vehicles. The additions of nano silica and nano alumina in the manufacture of mortars and concretes cause microstructural changes in the cement matrix, improving its macrostructural performances. This is caused by its small size, providing a larger and faster reactivity together with changes in the morphology of some compounds generated in the hydration. These phenomena are associated with changes in properties such as workability, strength, porosity, permeability ... etc. However there is no research in which studies the influence of these nano additions on the surface hardness and on the abrasion resistant behavior in cement mortars.

The aim of this study was to determine the influence of addition of nanoSiO<sub>2</sub> and nanoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the macrostructural properties of strength, surface hardness and cement mortars abrasion. To this end we have determined the compressive strength, Vickers hardness and coefficient of Los Angeles in four mixtures of CEM I 52.5 R cement mortar, with a water/cement ratio of 0.5 and water/binder of 0.47. The mixtures tested

were the same as the standardized mortar to which is added a 5% of nSi or a 5% of nAl or a mixture a 2.5% of nSi and a 2.5% of nAl. A standardized mortar without additions was used as control.

The results confirm that, although there are not significant differences in the compressive strength there is a considerable increase in the surface hardness Vickers in the mortar with a 5% of nSi addition. This is due to a densification of the matrix by a porous structure refinement associated with a reduction of the critical pore size. However wear performance (coefficient of LA) are not significantly different between the mortars studied. However, the coefficients of Los Angeles are around 8.85, which are classified as material with good wear behavior.

Keywords: Mortar, nanoSiO<sub>2</sub>, nanoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hardness, wear.

## Introducción

La incorporación de nano-partículas en los materiales base cemento es una práctica cuyo interés ha ido en aumento en la última década. Algunas de las nano-adiciones que se emplean en el área de la Ingeniería Civil incluyen las nano-partículas de óxidos de sílice, titanio, alúmina y hierro (Sanchez y Sobolev, 2010). La naturaleza del tipo de adición a elegir, depende de las propiedades que se quieran mejorar o conferir al material, en relación con la funcionalidad que se le quiera dar. La mayor concentración de estudios referentes a la incorporación de nano-partículas en el área de la ingeniería civil son las referentes a la nano-SiO<sub>2</sub> (Kawashima, 2013). La mayoría de estudios coinciden en afirmar que la incorporación de nano-SiO<sub>2</sub> produce cambios microestructurales que resultan en un incremento de las resistencias mecánicas, activador de las reacciones puzolánicas, reducción de la permeabilidad del material, densificación del material y control de la lixiviabilidad del Ca<sup>2+</sup> (Zyganitidis et al., 2011; Schmidt et al., 2013).

La mayoría de los edificios e instalaciones ganaderas no suelen presentar altas necesidades de resistencias mecánicas. En general, resistencias entorno a 30-35 MPa son suficientes para satisfacer las demandas resistentes tanto de elementos in situ como prefabricados. Sin embargo, los requerimientos durables son elevados ya que se encuentran sometidos a ambientes con agresividad química (medios ácidos con presencia de iones ácidos agresivos, Cl<sup>-</sup>, NH<sup>+</sup>, ...) y física (principalmente erosión y abrasión por las pezuñas de los animales o por la rodadura de vehículos...etc) (Sánchez et al., 2010). Estos ambientes hacen que los materiales cementicios utilizados deban cumplir requisitos de dureza y de resistencia a la fragmentación y al desgaste. Además deben ser materiales compactos para cumplir las exigencias de durabilidad. Sin embargo no hay trabajos en los que se estudie la influencia de dichas nano-adiciones en estas propiedades no convencionales, ya que son más propias de las rocas. Pero determinar la influencia de la incorporación de nano-SiO<sub>2</sub> y nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como una mezcla de ambas, sobre las propiedades macroestructurales de dureza superficial y resistencia a la fragmentación en morteros de cemento permite conocer en que medida estas propiedades se aproximan al límite del comportamiento del árido. Una mejora en las propiedades estudiadas permitiría obtener un material muy adecuado para instalaciones ganaderas, sometidas a cierto grado de abrasión y deterioro, bien por acciones mecánicas o por acción de la meteorología.

## Material y Métodos

Los materiales usados fueron cemento CEM I 52.5R (UNE-EN 197-1, 2000), nano-sílice Levasil 200/40% distribuido por Obermeier con una superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g, nano-alúmina sub-micrónica distribuida por Vicar S.A., aditivo superplastificante SIKA Viscocrete 5720 (SP), arena normalizada CEN (UNE-EN 196-1, 2005) y agua potable. La composición química del cemento se encuentra recogida en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Composición química del cemento (% en peso)

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl	Na <sub>2</sub> O	LL.
63.41	19.2	6.07	1.7	2.56	0.82	3.38	-	0.33	2.09

Se fabricaron cuatro tipos de morteros M[nSi] con un 5% de nSi, M[nAl] con un 5% de nAl, M[nSi]:[nAl] con un 2,5% de nSi y 2,5% de nAl y MN mortero normalizado de referencia. En

todos ellos se utilizó 450 gr de cemento y 1350 g de arena por molde. La relación agua/material cementante fue de 0,47 y la de arena/cemento 3/1 de acuerdo a la Norma Europea EN 196-1:2005.

Se fabricaron 20 probetas por cada tipo de mortero 40x40x160 mm. Las probetas fueron desmoldadas a las 24 horas y sumergidas en un baño de agua colocado dentro de una cámara de curado a una temperatura de 20±2°C. A los 7, 28 y 90 días de su fabricación, dos probetas se ensayaron a compresión según la norma UNE-EN 196-1, 2005 y una tercera fue sometida al ensayo de porosimetría de intrusión de mercurio (PIM) de acuerdo a la norma ASTM D4404-84 (2004) [17]. El ensayo de porosimetría se ha llevado a cabo con un equipo Micromeritics, modelo Autopore IV 9500, con muestras de 3±0.01 g estabilizadas a 40°C hasta peso constante. En la PIM se han determinado la porosidad total de cada mortero ensayado.

Las 11 probetas restantes por cada mortero, fueron cortadas en cubos de 40x40x40 mm a los 28 días de su fabricación. De los 44 cubos por mortero, 6 fueron elegidos al azar y ensayados en un durómetro universal Brinell Hd 2.5/62.5/30 y Hd 2.5/187/30 para determinar la dureza Vickers (EN ISO 6506:2005) mediante la conversión de los resultados obtenidos. El ensayo se realizó en la cara de corte y el número de huellas por muestra fue de 16 espaciadas al menos 2 mm. Una vez realizado este ensayo se procedió a realizar el ensayo de Los Angeles. La determinación del coeficiente de Los Angeles se realizó de acuerdo a las normas UNE-10972:2010, específica para áridos. Al mismo tiempo, se cortaron y ensayaron 30 cubos de granito de 40x40x40 mm, para determinar su dureza Vickers y su coeficiente de Los Angeles.

Los datos de la resistencia a compresión y dureza fueron analizados estadísticamente mediante un análisis de la varianza con el programa StatGraphics v.5 (2000). El discriminante usado para las medias fue el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD) con un p<0.05.

## Resultados y Discusión

Se han caracterizado los morteros mecánica (resistencia a compresión) y microestructuralmente (porosidad total). En la tabla 3 se presenta los resultados del análisis de la varianza de los ensayos de resistencia a compresión según el factor “tipo de mortero”, “tiempo” y su interacción.

**Tabla 3. Análisis de la varianza de resistencias a compresión**

Tipo de mortero	N	Compresión (MPa)	EEM	Cemento según tiempo	N	Compresión (MPa)	EEM
MN	12	52.97 <sup>a</sup>	0.76	MN-7	4	46.09 <sup>a</sup>	1.32
M[nAl]	12	56.71 <sup>b</sup>		MN-28	4	53.12 <sup>b</sup>	
M[nSi]	12	57.92 <sup>b</sup>		MN-90	4	59.69 <sup>c</sup>	
M[nSi]:[nAl]	12	57.42 <sup>b</sup>		M[nAl]-7	4	47.28 <sup>a</sup>	
<b>Tiempo</b>				M[nAl]-28	4	60.63 <sup>c</sup>	
7	16	48.81 <sup>a</sup>	0.66	M[nAl]-90	4	62.23 <sup>c</sup>	
28	16	58.28 <sup>b</sup>		M[nSi]-7	4	49.07 <sup>a</sup>	
90	16	61.67 <sup>c</sup>		M[nSi]-28	4	60.94 <sup>c</sup>	
				M[nSi]-90	4	63.75 <sup>c</sup>	
				M[nSi]:[nAl]-7	4	52.81 <sup>b</sup>	
				M[nSi]:[nAl]-28	4	58.44 <sup>c</sup>	
				M[nSi]:[nAl]-90	4	61.00 <sup>c</sup>	

<sup>a,b</sup> Medias con distintos superíndices presentan diferencias estadísticas significativas (P < 0.05). LSD -95%.  
 N = Número de observaciones; EEM = Error estándar de la media.

La resistencia a compresión del mortero de referencia presenta diferencias significativas con respecto del resto de los morteros con nano-adiciones, que tienen valores resistentes medios prácticamente iguales entre sí y superiores al MN. Sin embargo y como era de esperar, existen diferencias significativas entre los tiempos, produciéndose un incremento sostenido hasta los 90 días de curado.

Es destacable que en todos los morteros con nano-adiciones, los valores de resistencia a los 28 y 90 días de curado no presentan diferencias significativas, siendo significativamente diferentes en el mortero convencional. Esto pudiera explicarse por la menor disposición de agua libre en el material cementante por el aumento de superficie específica de las nano-adiciones lo que dificulta el avance del proceso de hidratación.

Aunque la adición de nano-partículas produce un incremento de la resistencia a compresión, este es poco significativo, siendo del 7% en el mortero M[nAl], del 9% en M[nSi] y del 8% en M[nSi]:[nAl] con respecto al valor medio del mortero convencional. Estos incrementos son menores que los obtenidos por otros investigadores (Zyganitidis et al., 2011; Singh et al., 2011). Así Li *et al.* (2004), con el mismo porcentaje de nSi, obtienen incrementos de resistencia del 14% a los 28 días de curado. Esto puede ser explicado por la influencia que tiene el tamaño de la partícula y su dispersión en la matriz (Sanchez and Sobolev, 2010).

En la tabla 4 se presentan las porosidades totales de los morteros ensayados.

**Tabla 4. Porosidad total a los 7, 28 y 90 días de curado**

Tipo de mortero	Días de curado		
	7	28	90
MN	14,29	13,25	12,46
M[nSi]	12,07	11,56	10,79
M[nAl]	13,05	12,91	12,10
M[nSi]-2,5:[nAl]	12,87	12,12	13,46

Los valores de porosidad total son coherentes con los obtenidos en el ensayo de compresión. El valor mínimo de porosidad se produce en el M[nSi] a los 90 días de curado correspondiendo al máximo valor de resistencia, 63,75 MPa. En general, las porosidades obtenidas en los morteros con nano-adiciones son inferiores a las del mortero convencional, lo que implica un aumento en la compactación de dichos morteros. Esto es debido no solo al efecto de relleno de los poros del material por la granulometría nanométrica de las nano-adiciones sino que la nano-Si modifica el proceso de hidratación actuando como núcleos de precipitación alrededor de los cuales se depositen los productos resultantes de la misma (Zhang, 2012).

La superficie de cualquier material formado por distintos minerales (rocas) o distintos materiales (morteros) presenta durezas diferentes según el lugar de la superficie en donde se realiza la medición. Para obtener la dureza Vickers fueron determinadas 96 huellas y agrupados sus valores por intervalos. Esto permite obtener, por intervalo, el porcentaje que representa con respecto a la totalidad de los valores del material ensayado. En la tabla 5 se presenta los resultados del análisis de varianza de dureza Vickers. En la figura 4 se muestran los porcentaje que representan cada uno de los intervalos.

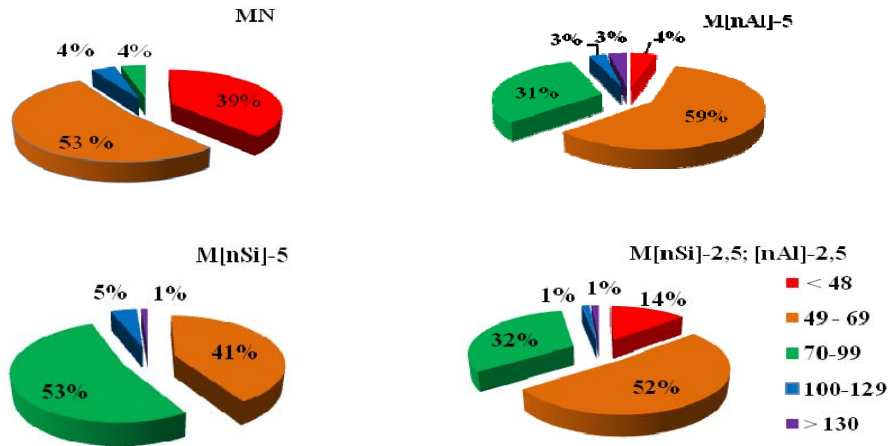
**Tabla 5. Análisis de la varianza de la Dureza Vickers**

Tipo de mortero	N	Dureza Vickers	EEM
MN	92	53,44 <sup>a</sup>	2,48
M[nSi]	72	77,34 <sup>b</sup>	
M[nAl]	88	70,51 <sup>c</sup>	
M[nSi]:[nAl]	72	65,46 <sup>c</sup>	

<sup>a,b</sup> Medias con distintos superíndices presentan diferencias estadísticas significativas ( $P < 0.05$ ).  
 LSD -95%; N = Número de observaciones; EEM = Error estándar de la media

El valor medio de la dureza Vickers del mortero M[nSi] es significativamente superior (77,34) al resto de los morteros. La incorporación de un 5% de nSi conduce a un incremento de la dureza Vickers de un 45%. Con la adición de nAl el incremento es del 31% y 22% respectivamente, cuando se incorpora sola (5%) o mezclada con nSi (2,5%). Esto puede deberse a un cambio en la microestructura de la matriz cementicia, por lo que han sido analizados los intervalos en los que se han agrupado los valores

de las huellas. Debido al número de repeticiones, se considera que la probabilidad de que el durómetro tome datos de dureza del árido es idéntica para cada una de las muestras.

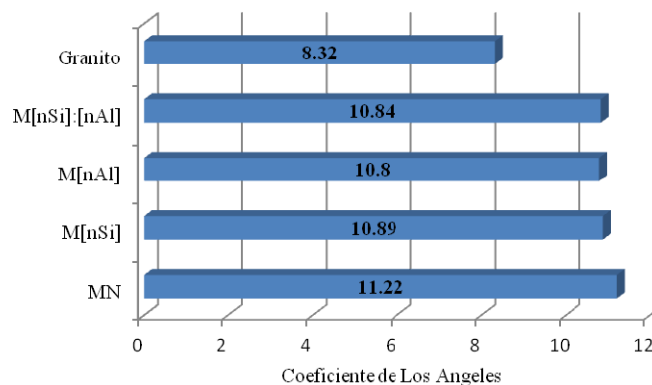


**Figura 2. Distribución porcentual de Dureza Vikers en los morteros ensayados**

En la figura 2, se observa un significativo cambio en los intervalos de dureza. Así, la adición exclusiva de nSi produce que valores de dureza inferiores a 48 desaparezcan y que las durezas de las huellas entre 70-99 representen el 53% de los datos. La dureza superficial Vikers también se incrementa con la adición de nAl, aunque en menor proporción. Los valores dentro del intervalo <48 que suponen el 39% en el mortero MN, pasan al 4% y 14% en los morteros M[nAl] y M[nSi]:[nAl], además de incrementarse la proporción del intervalo entre 70-99 de un 4% en MN a un 31% y 32% respectivamente.

El incremento de dureza que se produce entre las muestras de referencia y las muestras con nano-adiciones podría justificarse por la densificación que se produce en la matriz cementicia, y por los cambios en los tipos de geles hidratados generados por la reacción puzolánica de la nano-silice (Sánchez and Sobolev, 2010). Es importante destacar que este ensayo no es normalmente utilizado para evaluar los materiales cementicios, aunque permite comparar los morteros entre sí. Valores de dureza Vikers, obtenidas por los autores, de un granito (212) o de un basalto (132), muestran que la dureza media alcanzada por el mortero M[nSi] es aceptable si es comparada con algunas rocas naturales.

En cuanto a los valores de resistencia al desgaste, se presentan en la figura 3 los coeficientes determinados a partir del ensayo de Los Ángeles.



**Figura 3. Coeficiente de Los Ángeles**

Los coeficientes de desgaste de los morteros no presentan diferencias significativas entre ellos, aunque si lo hacen con respecto al granito, con decrementos de desgaste entorno al 24%. Sin embargo, áridos con coeficiente LA de 20 son considerados como materiales con buen comportamiento al desgaste. Esto puede indicar que morteros con relativas bajas relaciones a/c presentan buenos coeficientes de LA, aunque las nano-adiciones utilizadas no mejoren la resistencia al desgaste del material.

Durante el ensayo se observó que ninguna de las piezas de mortero se fragmentó y el desgaste se localizó en los vértices de los cubos. El uso de probetas de geometría cúbica eliminó la existencia de elementos aciculares o lajosos por lo cual el valor del coeficiente de LA fue previsiblemente mejor que en el caso de otras geometrías. Sí sufrieron fragmentación la piezas de granito, 53%, aunque esta fragmentación no afectó al coeficiente LA porque los fragmentos cumplían con las fracciones granulométricas establecidas por la norma. Pero ponen de manifiesto la influencia que puede tener la presencia de defectos y betas cuando se emplean materiales de origen natural.

## Conclusiones

La utilización de nSi, nAl o la mezcla de ambas produce un incremento de resistencia a compresión con respecto al mortero de referencia sin nano-adiciones, asociado a un refinamiento de la estructura porosa con reducción en la porosidad total de la matriz. Dicho incremento de la resistencia a compresión es relativamente bajo, no justificando la utilización de las nano-adiciones ensayada para aumentar significativamente resistencias. Sin embargo si existe un notable incremento de la dureza superficial Vickers con cambios significativos en la estructura de la matriz, debidos a una densificación de la misma. Es destacable que este aumento de la compacidad no garantiza una mayor resistencia al desgaste, aunque los morteros obtenidos muestran valores de coeficientes de LA que los clasifican como materiales con buen comportamiento al desgaste.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia y Tecnología, Proyecto BIA2009-14395-C04-04 y del Ministerio de Fomento proyectos C14/2006 y C01/2007.

## Bibliografía

- Kawashima S., Hou P., Corr D.J., Shah S.P. (2013) Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cement and Concrete Composite*. **36**, 8-15.
- Li H., Zhang M-h, Ou J-p. (2007). Flexural fatigue performance of concrete containing nono-particles for pavement. *Int. J. Fatig*. **29** (7) 1292-1301.
- Sánchez, E.; Garcimartín M.A.; Jofré, C.; Burón M. (2010). Manual para el empleo del hormigón en obras agrícolas. Instituto español del cemento y sus aplicaciones (IECA). Madrid. España.
- Sanchez F., Sobolev K. (2010). Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*. **24** .2060–2071
- Schmidt M, Amrhein K., Braun T., Glotzbach C., Kamaruddin S. Tänzer R. (2013). Nanotechnological improvement of structural materials.- Impact on material performance and structural design. *Cement and Concrete Composite*. **36**, 3-7.
- Singh L.P., Agarwal S.K., Bhattacharyya S.K., Sharma U. and Ahalawat S.. (2011). Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials. *Nanomater. Nanotechnol*, **1** (1) 44-51.
- Zhang M.H., Islam J., (2012). Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strenght of concretes with high volumes of fly ash or slag. *Constr. Buil. Mater*. **29**, 573-580.
- Zyganitidis, I.; Stefanidou, M.; Kalfagiannis, N.; Logothetidis, S. (2011). Nanomechanical characterization of cement-based pastes enriched with SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering B*, **176**, 1580-1584.