

COMPORTAMIENTO MECÁNICO A ALTAS TEMPERATURAS DE CEMENTOS DE CENIZA VOLANTE ACTIVADOS ALCALINAMENTE

Antonia Martín^a, Ana Fernández-Jiménez^b, José Ygnacio Pastor^a, Ángel Palomo^b

^aDepartamento de Ciencia de Materiales, E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid, España.
E-mail: amartin@mater.upm.es

^bInstituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc) del C.S.I.C E28033-Madrid, España

RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio comparativo del comportamiento mecánico, en función de la temperatura, entre un cemento Portland comercial, utilizado de referencia y dos nuevos materiales cementantes. Los ensayos realizados se han centrado en muestras de cemento portland, muestras de cenizas volantes activadas con un 100% de silicato sódico y muestras con un 70% de ceniza y un 30% de cemento activadas con un activador en estado sólido. Se realizaron dos tipos de ensayos: 1) post tratamiento térmico, donde se evaluó la resistencia mecánica residual tras una hora de exposición térmica a diferentes temperaturas, y 2) ensayos mecánicos a altas temperaturas, donde se determinó el comportamiento mecánico y la tenacidad a la fractura a distintas temperaturas.

Técnicas de Rayos X y microscopía electrónica de barrido han sido utilizadas para analizar las variaciones microestructurales en los materiales, como consecuencia de la exposición a altas temperaturas.

ABSTRACT

In this work a comparative study of the mechanical behaviour is realized, depending on temperature, between a commercial Portland cement, used of reference and two materials cementitious. The realized tests have centred on Portland cement samples, 100% sodium silicates-activated fly ash samples and a blend of 70% ash + 30% clinker activated with solid state activators. Two types of test were conducted 1) post-thermal treatment tests to evaluate the residual strength after one hour of exposure to temperatures different, and, 2) high temperature strength test, where it determine the mechanical behaviour and fracture toughness to different temperatures. XRD and SEM techniques were also deployed to track the mineralogical and microstructural variations in the materials as a result of such exposure.

KEY WORDS: cementos alcalinos, ceniza volante, comportamiento mecánico, alta temperatura.

1. INTRODUCCIÓN

La fabricación del cemento Portland es un proceso energéticamente muy costoso y en el que se emiten a la atmósfera elevadas concentraciones de CO₂ y otros gases causantes del efecto invernadero. Por eso durante las últimas décadas, se han realizado numerosas investigaciones sobre el empleo de subproductos industriales como, por ejemplo, las cenizas volantes, para el desarrollo de materiales cementantes alternativos al cemento Portland tradicional. Estas cenizas volantes tienen que ser activadas alcalinamente, lo que consiste en un proceso químico que permite la transformación de una estructura, parcial o totalmente vítrea en un

compacto esqueleto cementante. El principal producto de reacción obtenido es un aluminosilicato alcalino, que diferentes autores describen como "precursor zeolítico". Este aluminosilicato se caracteriza por presentar una estructura tridimensional y un desorden a largo y medio alcance que lo hace amorfo a los rayos X.

Las investigaciones más recientes han demostrado que con estos materiales se pueden alcanzar resistencias mecánicas a compresión superiores a 60MPa tras un corto período de tiempo de curado (1-3). Además, el material resultante posee buenas propiedades de durabilidad, especialmente en lo que se refiere a su resistencia al ataque de disoluciones ácidas, reacción árido-álcali etc. (4-7)

Otro aspecto importante a destacar de estos cementos es su elevada resistencia al fuego y a la exposición a altas temperaturas. Hasta ahora la mayoría de los trabajos publicados hacen referencia al comportamiento de cementos y hormigones alcalinos preparados en base a cenizas volantes antes y después de su exposición a altas temperaturas. Si embargo muy pocos de los ensayos realizados hasta ahora estudian lo que le ocurre al material cuando simultáneamente se expone a una temperatura elevada y se le somete a condiciones de carga hasta rotura.

Por ello el objetivo de este trabajo es determinar el comportamiento mecánico a altas temperaturas bajo cargas de cementos cuya característica más destacable es la de no contener cemento Portland entre sus constituyentes o en todo caso contener proporciones muy bajas de dicho conglomerante, así como su resistencia residual una vez que el material se ha enfriado.

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Como material de referencia se utilizó un cemento Portland (denominado T1C), y como materiales cementantes se ha utilizado una ceniza volante silicoaluminosa procedente de la central térmica de Puente Nuevo (Córdoba, España), (denominada T3FW) y otro material cementante que contiene un 25% de cemento y un 59% de ceniza volante (denominada T4CF). En la tabla I aparece la composición de dichos materiales, los tipos de soluciones alcalina, la relación líquido /sólido (L/S) y las condiciones de curado usado en cada caso.

Tabla 1. Características de los materiales estudiados

| Name | Material | | Activator | L/S ratio | Curing conditions |
|------|----------|---------|---------------------------------------|--------------------------|---|
| | Cement | Fly ash | | | |
| T1C | 100% | 0% | - | 0.27 H ₂ O | 20 h curing chamber (22 °C, 98% H _R) |
| T3FW | 0% | 100% | ¹ Sodium silicate solution | 0.29 Solu. | 4h. a 50°C + 16h a 85°C (98% H _R) |
| T4CF | 25% | 59% | ² Solid activator (16%) | 0.3 H ₂ O | 20 h curing chamber (22 °C, 98% H _R) |

La ceniza volante se caracteriza por presentar un contenido en fase vítrea del 63% aproximadamente y un 45,05% de sílice reactiva.

El régimen de curado para las muestras T1C fue de 20 horas a temperatura ambiente en la cámara de curado (22 °C ± 1 °C y 98% humedad). A continuación las muestras se desmoldaron y se guardaron en la cámara de curado durante 28 días, procediéndose a continuación a realizar los ensayos de rotura.

Las muestras T3FW se curaron inicialmente durante 4 horas a 50 °C y una humedad relativa >90%. A continuación se desmoldaron y se curaron otras 16 horas a 85°C y humedad relativa >90%. Y por último las muestras T4CF tuvieron el mismo régimen de curado que las T1C.

Las condiciones de curado se seleccionaron basándose en estudios previos [8,9].

Para la caracterización mecánica se realizaron dos tipos de ensayos:

- **Ensayos mecánicos a altas temperaturas**, que se llevaron a cabo sobre muestras prismáticas de 8x4x50 mm. En este caso se determine la resistencia a compresión, la resistencia a flexión y la tenacidad de fractura, en los dos últimos casos mediante ensayos de flexión en tres puntos, a varias temperaturas entre 25 °C y 600 °C. No se realizaron ensayos a temperaturas superiores pues se producían deformaciones muy elevadas o la rotura espontánea de la muestra durante el calentamiento. Para realizar los ensayos se utilizó una máquina Instron modelo 4505, sobre la cual se instaló un horno que permitió realizar los ensayos mecánicos a alta temperatura. La medida del desplazamiento de la cruceta durante los ensayos se realizó con un extensómetro LVDT situado fuera del horno. La velocidad de calentamiento de las muestras fue de 4 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura asignada, se esperó 30 minutos con el fin de estabilizar la temperatura, tras lo cual se realizó el ensayo.
- **Ensayos post-tratamiento térmico**, en los que se utilizaron muestras prismáticas de 19x10x60 mm para los materiales. En cada ensayo el horno se calentó a la temperatura de 200, 400, 600, 800, 1000, tras lo cual se introdujo la muestra en el mismo, manteniéndola durante una hora a esa temperatura. Transcurrido ese tiempo se sacó la muestra del horno y se dejó enfriar bruscamente a temperatura ambiente. A continuación, se procedió a evaluar a temperatura ambiente la resistencia mecánica residual mediante ensayos de flexión en tres puntos y de compresión. Estos ensayos se realizaron en una prensa Ibertest, a una velocidad de carga de 2,4 KN/S de acuerdo con la norma EN 196-1. La resistencia a flexión en tres puntos se calculó aplicando la teoría de vigas de Bernouilli [10], y la tenacidad de fractura con la ecuación generalizada para vigas entalladas dada por Guinea et al. [11].

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la figura 1 se muestran los resultados de las resistencias a flexión y compresión de los tres materiales en función de la temperatura.

Tanto en los ensayos de flexión como en los de compresión el cemento Portland de referencia presenta

buena resistencia a temperatura ambiente, pero sufre una importante disminución en su resistencia a flexión entre 400 y 600 °C, y en compresión es a partir de 600 °C, mientras que los otros materiales, tanto en los ensayos de flexión como de compresión no presentan una resistencia tan elevada como la del cemento, y a partir de 400 °C en el material T3FW se observa la misma disminución en su resistencia a flexión que la que presenta el cemento Pórtland. El material T4CF presenta un comportamiento similar en su resistencia, tanto en flexión como en compresión.

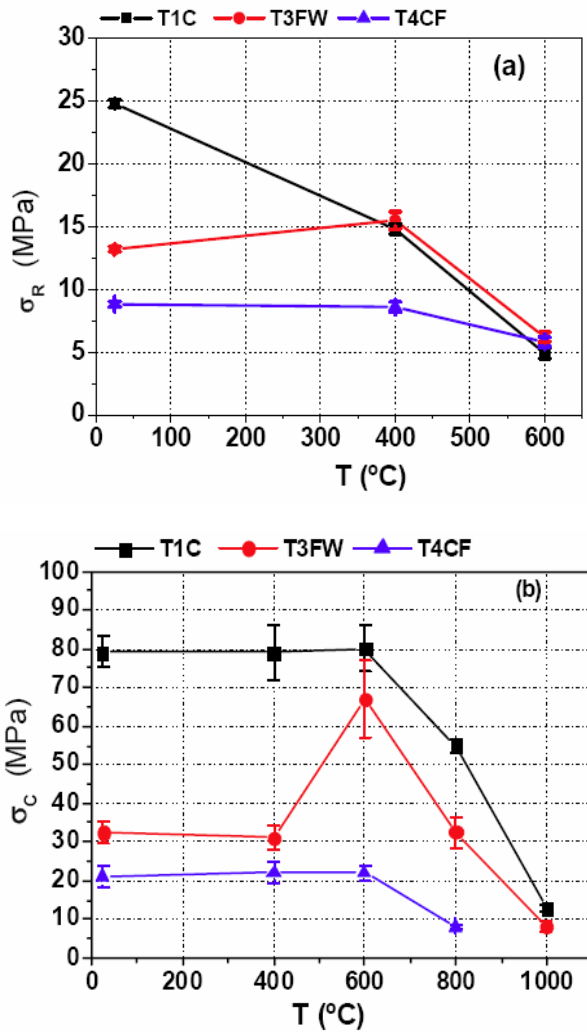


Fig. 1. Resistencia a flexión a altas temperaturas. a) Resistencia a flexión y b) resistencia a compresión.

La tenacidad de fractura de los materiales fueron bajas, pero se observa que el material T3FW es el que mejor tenacidad de fractura muestra frente a las altas temperaturas. Por el contrario el material T4CF presenta los menores valores de tenacidad al igual que ocurría con los valores de resistencia mecánica. Los valores de tenacidad del material T3FW permiten predecir que con el nuevo material cementante se puede mejorar la rotura frágil de los elementos sometidos a tracción o flexión a la temperatura de servicio durante la vida útil de la estructura.

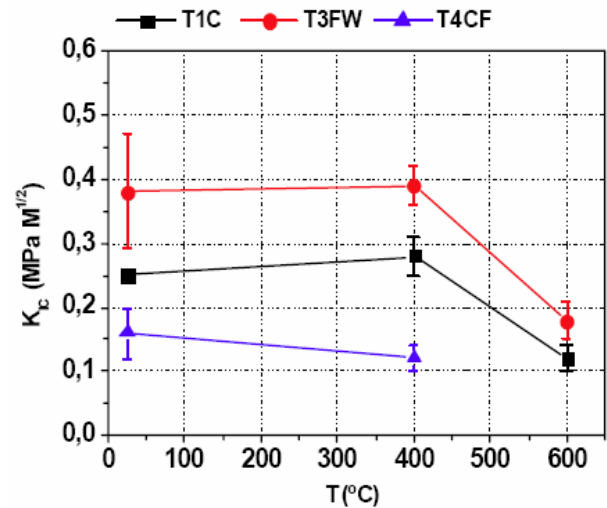


Fig. 2. Tenacidad de fractura a altas temperaturas.

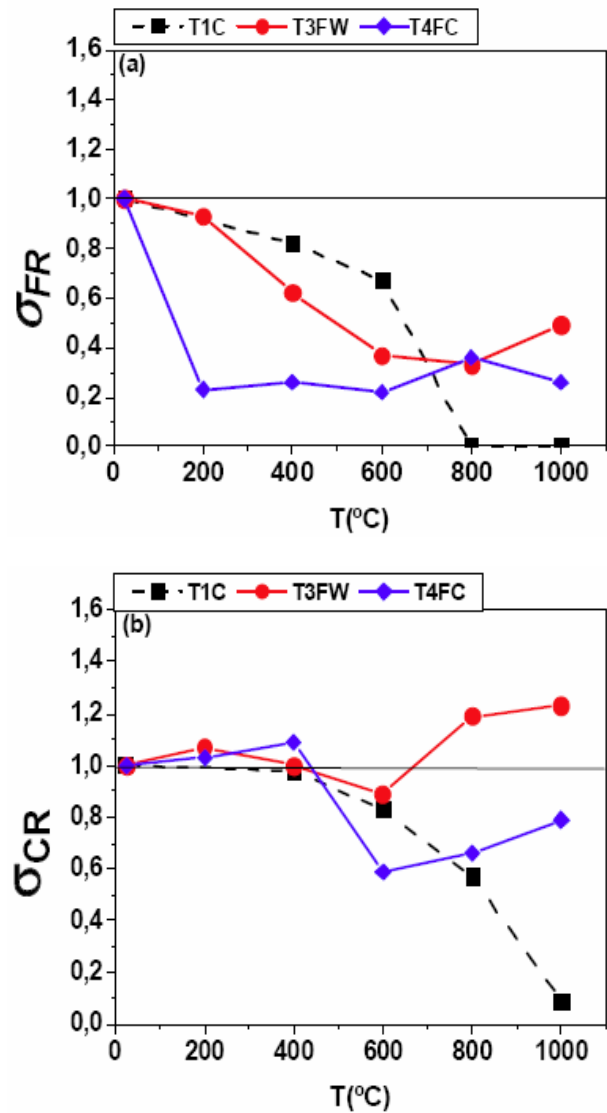


Fig. 3. Resultado de los ensayos post-tratamiento térmico a) resistencia residual a flexión y b) resistencia residual a compresión.

En la figura 3 se muestran los resultados de las tensiones residuales a flexión y compresión tras ser expuestos los materiales a 1 hora a distintas temperaturas y después enfriados rápidamente a temperatura ambiente.

En estos ensayos, al no estar el material sometido a una pequeña carga durante el ensayo, estos se pueden realizar a temperaturas superiores a 600 °C. A temperaturas de 800 y 1000 °C se observa que aunque las muestras elaboradas en base ceniza pierden su estabilidad dimensional, lo que afecta principalmente a los valores de flexión, figura 3a, siguen siendo lo suficientemente compactas como para poder ser ensayadas. En la figura 3b, que corresponde a las resistencias mecánicas a compresión, se puede observar que para el material T3FW aumentan con la temperatura, incluso el matorral T4FC que presenta una importante caída de resistencias a compresión a 600 °C, incrementa sus resistencias a temperaturas inferiores. Para el material T1C a partir de 600 °C las muestras aparecen macroscópicamente fisuradas lo cual imposibilita ensayar el material una vez que se ha enfriado.

A continuación se han caracterizado estos materiales tras su exposición a altas temperaturas mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de RX. Desde el punto de vista físico, entre 25 y 400 °C no se observan grandes diferencias entre los tres materiales, pero a temperaturas superiores a 600 °C las muestras de cemento aparecen muy fisuradas, mientras que las muestras de ceniza presentan variaciones dimensionales e incluso cambio de color, asociado a variaciones en el grado de oxidación del hierro presente en estos materiales. En lo que respecta a las variaciones dimensionales el hecho más relevante es que el comportamiento “pseudoplástico” descrito en trabajos anteriores [12], cuando se empleo como activador una disolución de NaOH 8M y el material estaba sometido a carga elevada a temperatura, no es observado en los materiales T3FW ni en el T4CF.

El material T3FW muestra una microestructura bastante similar entre 25 y 400 °C y se observa existencia de partículas de ceniza intactas o parcialmente atacadas embebidas en una matriz compacta de gel de aluminio silicato hidratado, principal producto de reacción en la activación alcalina de las cenizas volantes.

Por el contrario, el material T4CF presenta entre 25 y 400 °C una mayor cantidad de partículas sin reaccionar, y junto al gel también aparecen partículas ricas en cálcico procedentes del cemento Portland. En general, este material muestra una matriz menos cohesionada y con una mayor cantidad de partículas de ceniza sin reaccionar, lo cual justifica su menor resistencia mecánica y su rápida degradación con la temperatura. Los estudios realizados por SEM destacaron la presencia de partículas en forma de aguja compuestas básicamente por sodio. Estas partículas se detectan para intervalos de temperaturas entre 25 y 400 °C, pero no a 600 °C. Su presencia se asocia a restos de activador que no ha reaccionado con la matriz. A 600 °C la

temperatura es lo suficientemente elevada como para que este sodio actúe como fase fundente y reaccione con el material.

La presencia de esta fase fundente justifica que, en los materiales ensayados a temperaturas iguales o superiores a 600 °C una vez enfriados, se observe la formación de una matriz más compacta, con un aspecto más vítreo. Además al enfriarse el material de esta fase fundente actúa sellando defectos, fisuras o grietas que debilitan el material. Este fenómeno es más acusado en el material T3FW y menor en la T4CF, donde el contenido observado de partículas ricas en sodio es aparentemente menor.

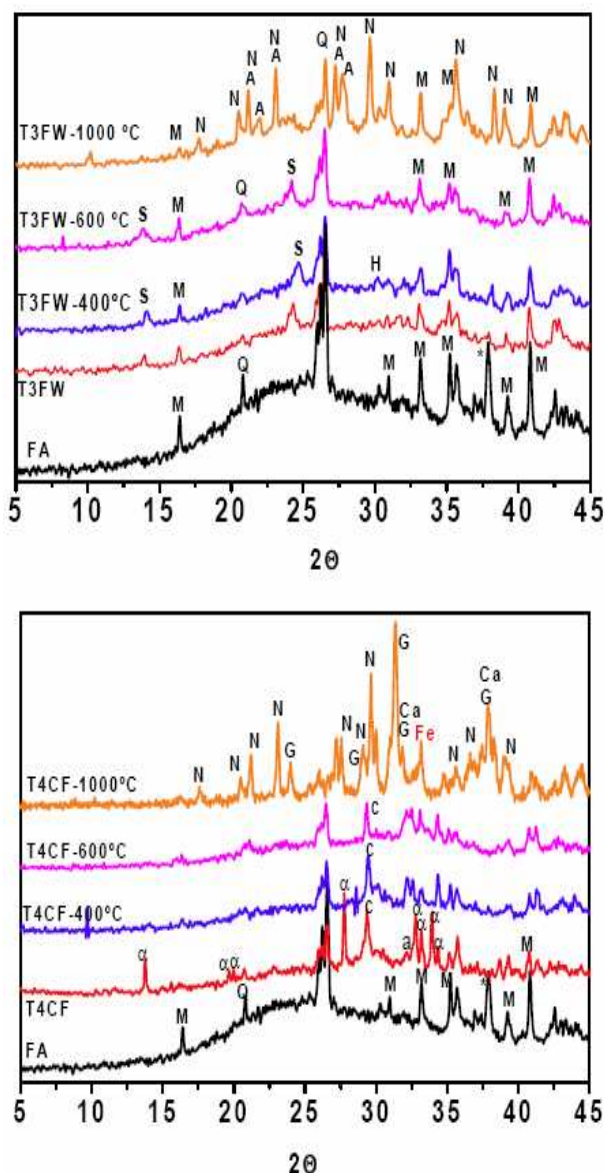


Fig. 4. Diagrama de RX para los materiales a) T3FW y b) T4CF después de ser calentados a 25, 400, 600 y 1000 °C.

En la figura 4 se presentan los difractogramas de los materiales T3FW y T4FC. En cada figura aparece en primer lugar el difractograma de la ceniza sin

reaccionar, el del material activado y el de dicho material después de ser sometido al tratamiento térmico a altas temperaturas (400, 600 y 1000 °C). En los difractogramas del material T3FW se observa a todas las temperaturas ensayadas, la presencia de las dos fases cristalinas minoritarias presentes en la ceniza de partida, lo cual indica que estas fases apenas si se ven afectadas por el proceso de activación o por la exposición del material a altas temperaturas. También se observa una reorganización microestructural del componente vítreo de la ceniza de partida como consecuencia del ataque alcalino.

En lo que respecta al material T4CF no se detecta la formación de zeolitas como consecuencia de la reacción de la ceniza, ni de portlandita como consecuencia de la reacción del cemento. Cuando dicho material es sometido a altas temperaturas, los difractogramas obtenidos a 400 °C y 600 °C son bastante parecidos. Se ha producido la descomposición del carbonato cálcico sódico, pero se observa la presencia de calcita. A temperaturas superiores (1000 °C) la calcita se ha descompuesto y aparecen nuevas fases.

3. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo ponen de manifiesto que los cementos elaborados por activación alcalina de la ceniza volante sin añadir cemento Pórtland, presenta un mejor comportamiento a altas temperaturas que los cementos tradicionales. El cemento Pórtland a partir de los 400 °C presenta una caída drástica de la resistencia mecánica. Por el contrario, el cemento elaborado con ceniza volante activada alcalinamente mantiene, e incluso aumenta, los valores de resistencia mecánica residual a compresión tras ser expuesto durante una hora a alta temperatura.

Debido principalmente al elevado contenido de álcalis que presentan estos materiales, a temperaturas en torno a 600-700 °C se forma una fase vítrea fundida. La solidificación de esta fase fundida durante el proceso de enfriamiento puede explicar el excelente comportamiento a compresión de las cenizas activadas alcalinamente. El mayor o menor grado de deformación del material parece estar relacionado con la composición del material, y sobre todo con el contenido de álcalis libres o fijados en el sistema. Este comportamiento puede ser un problema a la hora de utilizar este material, sobre todo si está sometido a importantes cargas, pero sin embargo presenta la ventaja frente al cemento en base cemento Pórtland de que nos dejaría un margen de seguridad donde el material avisaría antes de colapsar, mientras que a estas temperaturas el cemento Pórtland rompería catastróficamente.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación a través de los

proyectos MAT2009-13979-C03-02, ISOOC-06-1410 y CSD00C-06-1410, y de la Comunidad de Madrid a través del proyecto ESTRUMAT S-0505/MAT/0077. Además, la autora Fernández-Jiménez quiere agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la beca Ramón y Cajal en su edición 2008, y al programa L'OREAL-UNESCO el premio Women in Science Fellowship for Materials Science, que en su tercera edición ha permitido financiar el proyecto "Low environmental impact, high resistance binders"

5. REFERENCIAS

- [1] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Composition and Microstructure of alkali activated fly ash mortars. Effect of the activator, **Cem. Concr. Res.**, 35, 1984-1992, 2005.
- [2] Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J. Understanding the relationship between geopolimer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A.**, 269, 47-58, 2005.
- [3] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., López-Hombrados, C. Some engineering properties of alkali activated fly ash concrete. **ACI Materials Journal**, 103 [2] 106-112, 2006.
- [4] Fernández-Jiménez, A., García-Lodeiro, I., Palomo, A. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. **J. Materials Science**, 42, 3055-3065, 2007.
- [5] García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. The alkali-aggregate reactions in alkali activated fly ash mortars. **Cem. Concr. Res.**, 37, [2], 175-183, 2007.
- [6] Allahverdi, A., Skvara, F. Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements. **Ceramics-Silikaty**, 45, (4), 143-149, 2001.
- [7] Allahverdi, A., Skvara, F. Sulfuric attack on hardened paste of geopolymer cements. Part.1. Mechanisms of Corrosion at Relatively High Concentrations. **Ceramics-Silikaty**, 49, (4), 225, 2005.
- [8] Palomo, A., Alonso, A., Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz, J. Alkali activated fly ashes. A NMR study of the reaction products. **J. Am. Ceramic. Soc.**, 87, [6], 1141-1145, 2004.
- [9] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, 91 111-119, 2006.

- [10] Timoshenko, S.P., Strength of Materials, 3d ed., part II, pag. 169, **D. Van. Nostrand Company, Inc.**, Princeton, New Jersey, 1956
- [11] Guinea, G., Pastor, J.Y., Planas, J., Elices, M., **International Journal Fracture**, 89, 103-116, 1998.
- [12] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Pastor, J.Y., Martín, A. New cementitious materials based on alkali activated fly ash: Performance at high temperature. **Journal American Ceramic Society**, 91 (80) 3308-3314, 2008.