8. Hormigones de Súper Altas Prestaciones (HSAP, UHPC)

Son materiales compuestos cementíceos con propiedades mecánicas y de durabilidad, superiores a las de los hormigones convencionales y a las de los hormigones de altas prestaciones (HAP).

Las propiedades principales son:

- Mayor Resistencia a Compresión (150 - 200Mpa)
- Mayor Resistencia a Tracción (9 - 7 Mpa) y Ductilidad
- Mayor Durabilidad.

Sus excelentes propiedades son debidas, principalmente, a la mayor densidad de empaquetamiento e impermeabilidad de la matriz cementícea, a la muy baja relación agua/mcs (0.16 - 0.22) y a la mayor fluidez de la masa.

La composición típica del hormigón Ductal (UHPC): fabricado por Lafarge es cemento portland (28.5% en peso), Arena fina (40.8%) de tamaño máximo 0,28mm. con relación arena/cemento 1.4 y tamaño máximo del agregado de 8.omm., Micro Sílice (9.3%), Filler de Cuarzo (8.4%) de tamaño máximo 0.2mm. y D50=1.7micras, Súper Plastificante (1.2%), Acelerador de Fraguado (1.2%), microfibras de Acero (6.2 %), Agua (4.4%);

Publicación: FHWA - HRT - 13 - 060 (2013).

La durabilidad de estos hormigones, en condiciones medioambientales extremas, es su característica más destacada; la mayor durabilidad es debida a varios factores:

a) La densidad óptima de empaquetamiento entre las granulometrías de sus componentes, la alta cantidad relativa de micro sílice y la limitación del tamaño máximo de la fracción gruesa de los agregados (8.0 mm), producen una matriz muy densa, compacta, resistente e impermeable y de alto módulo de elasticidad (40 - 70Gpa)

b) La incorporación de micro fibras de polipropileno y de microfibras de acero, hacen la matriz del hormigón más resistente a la fracturación y más dúctil, de mayor resistencia temprana y última a compresión (> 200 Mpa, 8d), de mayor a atracción (34,6 Mpa con deformación 0,46%) y a flexo – tracción; sometido a esfuerzos de tracción, manifiesta un comportamiento (strain hardening) con incremento de resistencia, durante un cierto intervalo de deformación.

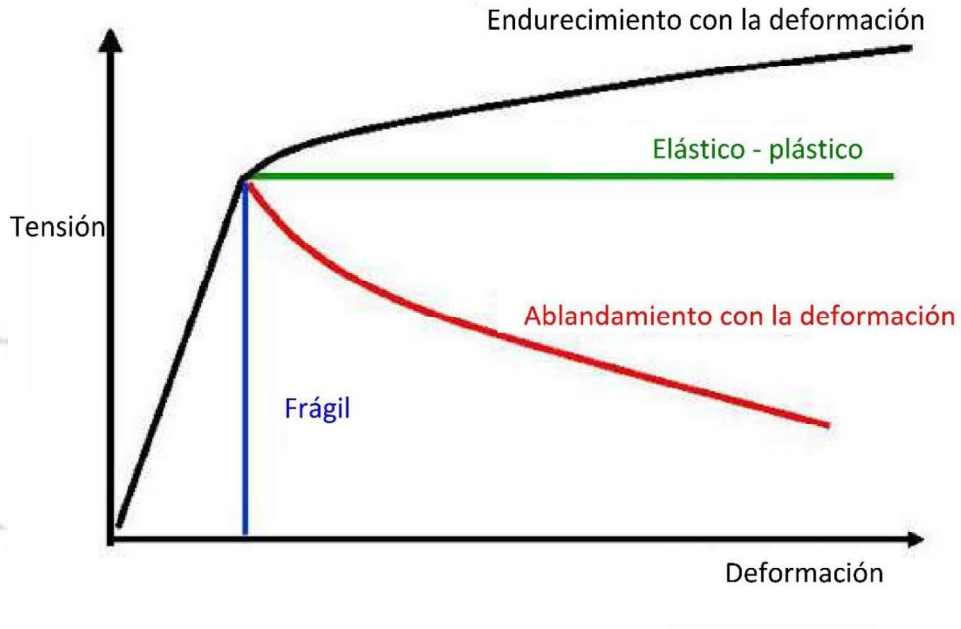

Imagen 16. Diagrama de tensión de formación

c) El elevado módulo de elasticidad y la resistencia a tracción eliminan o minimizan la fracturación por retracción.

Los hormigones (HSAP) tienen otras propiedades importantes como: la resiliencia y la capacidad de absorción de energía. Sus propiedades aportan sostenibilidad a la construcción de grandes edificios y en estructuras como puentes y viaductos; aunque su costo inicial es más elevado que los hormigones convencionales, en un período largo de 100 años, los costos de mantenimiento y de reparaciones son menores y el costo global puede resultar también menor.

El componente más importante de los hormigones (HSAP, UHPC) es la micro - sílice de elevada reactividad. BIBLIOGRAFIA: Ultra - High Performance Concrete: A State of the Art Report for Bridge Community; Publication nº FHWA - HRT - 13 - 060 (2013).

8.1 Cementos y nano – hormigones

La aplicación de la nanotecnología a los sistemas cementíceos, hará posible la fabricación de morteros y hormigones de mayores resistencias, con nuevas propiedades" inteligentes" y de mayor durabilidad que los que se fabrican en la actualidad; además los nuevos materiales serán más eco - eficientes y contribuirán en mayor medida a mejorar la sostenibilidad de la industria del cemento y de la construcción.

La nano - ingeniería aplicada a los materiales cementíceos, permitirá mejorar su resistencia a la fracturación, y a los esfuerzos de tracción y de flexión.

La presencia de nano - partículas en la matriz de la pasta cementícea, modifica sustancialmente su nano estructura y su microestructura; las hace más densas, compactas, homogéneas y con menor cantidad de micro - huecos, poros y defectos estructurales; como resultado se incrementa la capacidad de soportar cargas y manifiesta un comportamiento tensión deformación "strain hardening"; también se incrementa la resistencia de la interfaz (ITZ) alrededor de los agregados o áridos del hormigón.

El tamaño muy pequeño de las nano - partículas (<=100nm), las convierte en partículas muy activas químicamente por su elevada energía de superficie; la mayor actividad química hace que las nano - partículas actúen como puntos de nucleación muy activos, en la formación de las fases cementantes, aumenta la cantidad de estas fases en la matriz y, en consecuencia, su poder cementante; así mismo se incrementan la hidratación de la pasta, a la vez que la resistencia inicial y la velocidad y el grado de resistencia última de la matriz.

Los nano - materiales de propiedades puzolánicas, como la nano - sílice, el nano - metacaolín, tienen reforzada su actividad puzolánica y se combinan con mayor rapidez y extensión con la fase Ca $(OH)_2$ libre, para formar la fase gel cementante principal (C - S - H); se obtienen así morteros y hormigones con mayores resistencias tempranas y finales, por la mayor cantidad de (C - S - H) de alta densidad disponible.

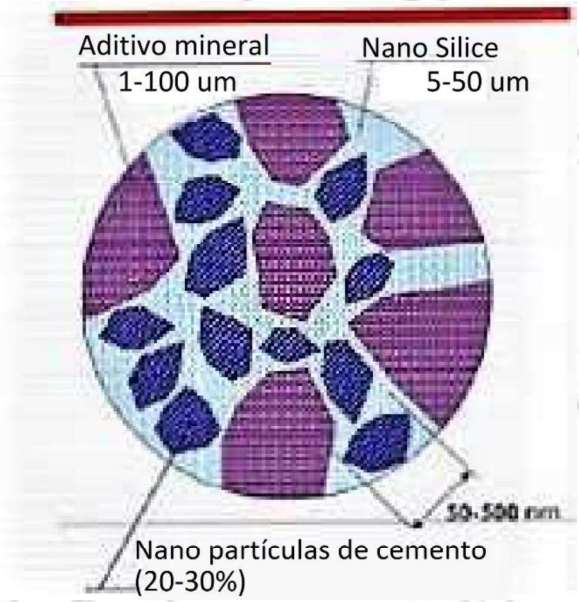

Imagen 17. Representación esquemática de la microestructura

De un cemento compuesto (nano cemento)

La capacidad de modificar la nano - estructura incipiente de la matriz cementante, se produce como consecuencia de la interacción física y química entre las nano - partículas cristalinas (3 - 5 nm) que componen la fase (C - S - H) gel formada inicialmente y las nano - partículas minerales adicionadas (d= 8 – 50 nm para la nano sílice).

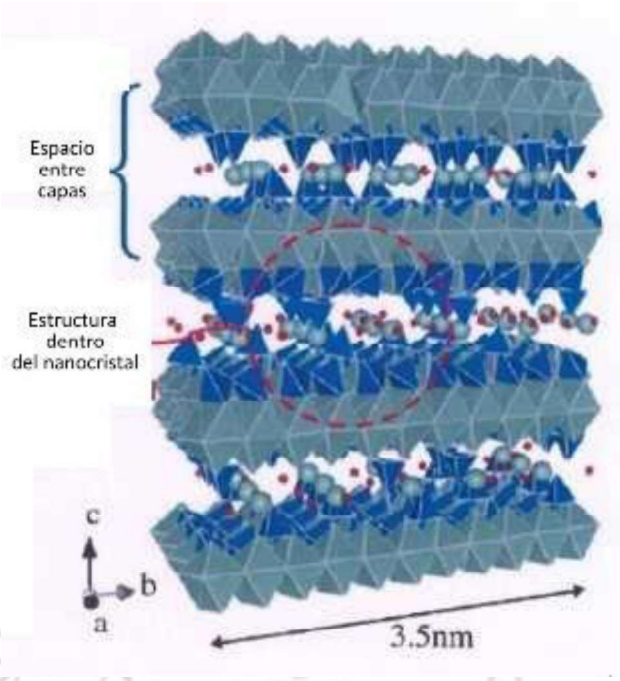

Imagen 18. Nano estructura de la fase cementante (C - S - H) gel

La interacción, en los instantes iniciales de la hidratación, de los materiales cementíceos, abre la posibilidad de manipular, dirigir y controlar la interacción (C - S - H) - nano partículas y su nano - estructura, de modo que pueda conseguirse la optimización de las propiedades mecánicas del (C - S - H) gel (densidad, módulo elástico) y la optimización de la densidad de empaquetamiento de la nano - estructura inicial de la matriz, que originará, posteriormente, una optimizada micro - estructura más densa, más compacta (con menor número de poros gel d <=10nm).

La manipulación exitosa de la nana estructura de un material, exige conocerla con precisión (con la utilización del microscopio de fuerza atómica AFM, con la técnica de la nano indentación y con la utilización conjunta de los microscopios TEM - SEM).

La utilización de estos microscopios hace posible observar la estructura atómica de los sistemas (C - A - S - H), medir sus propiedades y realizar su caracterización d; se abre así la puerta a su manipulación y a la modificación de sus propiedades.

La nano estructura de un material puede ser controlada variando los parámetros estequiométricos Ca/Si y Al/Ca y/o introduciendo nano partículas que actúan como centros de nucleación temprana, a partir de los cuales se produce el crecimiento de la fase (C - A - S - H) gel. A medida que la relación Ca/Si disminuye, aumenta la longitud de las cadenas de silicatos y la distancia nano métrica entre las capas que forman la nano estructura de la fase cementante.

La morfología y las propiedades mecánicas de la nano estructura de la fase cementante, pueden ser modificadas eligiendo la cantidad, la naturaleza y las propiedades de las nano partículas que se añadan a la pasta de cemento (Achutha Prabhu 2015).

Nanopartícula	Dosificación óptica	Propiedades en los materiales cementíceos
Nano - sílice (n - SiO2)	0,5 - 1 %	Reduce emisiones de CO2 porosidad, permeabilidad Aumenta: durabilidad, resistencia a la fracturacion, la resistencia mecanica Efecto "filler" Acelerador de la hidratación Reacción puzolánica: formación de C -S -H adiccional Formación de una micro-estructura densa
Nano - metacaolin (nMK)	5 - 10 %	Propiedades similares a las de la nano - sílice
Nano - arcilla (nclay) Nano montmorillonita(bentonita) modificada orgánicamente	2 - 10 %	Acelera la hidratación Reduce la permeabilidad y la retracción del hormigón Mejora la resistencia mecánica Efecto "filler" y puzolánico Reducción del agua absorbida
Nano - pozulanas (en general) Nano cenizas	≤ 30 %	Menor absorcion de agua Incrementan la resistencia de compresión de morteros y hormigones Buena resistencia inicial y buena durabilidad Trabajabilidad muy superior
Nano - escorias granuladas de horno alto	10%	Resistencia a la subción capilar Reducción del volumen de huecos Hormigones más densos
Nano (n POFA)	15%	Efecto "filler" Acelera la hidratación del cemento Reduce los cristales de Ca(OH)2 Reacción puzolánica Microestructura compacta

Tabla 9. Nano pozulanas. Propiedades en los morteros y en los hormigones

Nanopartícula	Dosificación óptica	Propiedades en los materiales cementíceos
Nano - cemento (50 - 500 nm)		Mayor resistencia a la compresión Mayor grado de hidratación
Nano - alúmina (n Al2O3)	1 - 1,5 %	Mayor resistencia al hielo deshielo Menor tiempo de fraguado Peor trabajabilidad incrementa el módulo de eleasticidad (5%) Incrementa la resistencia de abrasión Reduce la absorción de agua Mejora la resistencia a los cloruros Incrementa la resistencia a compresión, tracción y flexión
Nano - magnetita (n Fe3O4)	1,50%	Mayores resistencias a compresión y resistencia a tracción indirecta Mayor resistencia a los cloruros Menor absorción de agua Mayor durabilidad
Nano - Óxido férrico (n Fe2O4)	2 - 4 %	Propiedades de autodetección de tensiones en hormigones inteligentes Reducción de la trabajabilidad Mejora de la hidratación Mejora la resistencia a la compresión, flexión y tracción Mayor resistencia a los cloruros Acelera la formación de los hidratos de cemento Mayor absorción de agua
Nano - Óxido de titanio (n TiO2)		Reduce la trabajabilidad Actividad fotocatalítica Reducción del tiempo de fraguado Mejora la resistencia a corto y largo plazo
Nano - Óxido de Zinc (n ZnO)	4%	Mayor resistencia a la flexión y compresión Menor absorción de agua Menor porosidad y permeabilidad
Nano - Óxido de cobre (n CuO)	3 - 4 %	Su adición tiene los mismos efectos que la de ZrO2, TiO2, Al2O3, Fe3O4. Acelera la formación del C - S - H

***Nota: E** l efecto combinado de nano - sílice, nano alúmina y nano - óxido férrico elevada resistencia y la durabilidad de los materiales cementíceos*

Tabla 10. Nano pozulanas. Propiedades en los morteros y en los hormigones

Nanopartícula	Dosificación	Propiedades en los materiales cementíceos
Grafeno (GO) Óxido de grafeno		Refina la microestructura de la matriz cementícea Se adhiere a las nanopartículas de la fase C - S - H y forma enlaces covalentes con el C - S - H gel Su adición modifica la forma y la densidad del C - S - H gel Reduce la porosidad de la pasta endurecida Incrementa las propiedades mecánicas Necesaria funcionalización de la superficie: recubrimiento con una capa de SiO2, tratamiento con grupos silanos. Tang Luping et al. Chalmers University. 2015
Nano tubos de carbono (NTC) (CNT MONT) En hormigones se utilizan los nanotubos multicapa (son materiales muy caros)	0,03 - 0,3 - 1 % en peso de cemento	Incremento de propiedades físicas y mecánicas Micro - estructura muy densa de la matriz Muy baja permeabilidad y durabilidad Se acelera la hidratación y se forma más C - S - H Mejor módulo elástico (muy rígido) Resistencia a compresión inicial alta Resistencia a tracción directa alta Resistencia a flexión alta Resistencia a la fracturación temprana alta Necesita dispersión de las NTC y funcionalización de sus superficies Utilización en morteros de cemento en reparación de hormigones
Nano fibras de carbono (NFC)(CNF) D50 = 50 - 200 nm L/D ≈ 1000 Gt ≈ 7 - 60 MPa E = 400 - 1 TPa (son materiales caros)	0,05 - 0,2 - 1 % en peso de cemento	Incremento muy importante de las propiedades mecánicas: R. flexión, R. tracción, R. compresión, ductilidad, tenacidad. Reduce el drying shrinkage Resistencia al hielo - deshielo Hormigones inteligentes (self - sensing): detección de daños estructurales Resistencia química Buena conductividad térmica y eléctrica Necesidad de técnicas de dispersión de las NFC: sonicación Necesidad de funcionalización de las superficies de las NFC
Nano Celulosa (NC)		Biomaterial renovable y de bajo costo
Nano fibras (NF)	1 - 3 %	D50 = 5 - 20 nm, L = varias micras Resistencia a la micro - fracturación Mayor resistencia a la flexión y tracción Mayor resistencia a la deformación Mayor resistencia a la fracturación Prestaciones comparables a las nanofibras de carbono
Nanocristales (NCC)	0,2 - 0,5 % en volumen	Modifica las prestaciones de la pasta de cemento consiguiendo resistencias a compresión similares a la de los hormigones (Pablo Zarattieri et al 2013) Reduce la fracturación temprana de la matriz Reduce la micro - fracturación Mejora significativamente la resistencia a tracción y a flexión principalmente Reduce la retracción Reduce la trabajabilidad

Tabla 11. Nano refuerzos. Propiedades en los morteros y en los hormigones

Para realizar predicciones, considerando varios parámetros, de los efectos derivados de la adición de nano partículas a los materiales cementíceos, pueden ser utilizados los métodos de la Red Neuronal Artificial y el de la Programación Genética.

La efectividad de la acción de las nano partículas y su interacción con las fases que componen la matriz, está muy relacionada con su grado de dispersión en la matriz; las nano - partículas deben rellenar los espacios existentes entre las fases y entre las partículas de la matriz, y también entre los agregados del hormigón; para favorecer la dispersión es necesario utilizar métodos (ultrasonidos, sonicación, sonication) y/o agentes dispersantes.

La aplicación de la nanotecnología a los materiales cementíceos hará posible la aparición de una nueva generación de morteros y hormigones con nuevas propiedades:

- Mayor Resistencia, Ductilidad y Durabilidad.
- Comportamiento tensión - deformación elegido de antemano para cada aplicación concreta, con un más acusado comportamiento"strain - hardening".
- Nuevas Propiedades que los convierten en materiales "inteligentes":
  - Auto - limpieza de las superficies expuestas a la intemperie y mantenimiento de la coloración durante su vida útil.
  - Superficies con Propiedades Descontaminantes de sustancias contenidas en el aire por la acción del proceso de Fotocatálisis.
  - Hormigones con Conductividad eléctrica y térmica.
  - Propiedades de auto - Chequeo que posibilita el control, en tiempo real, del estado de sus parámetros principales durante la vida útil: Humedad, Temperatura, Estado Tensional, de Deformación y de Fracturación.

Los nanos cementos se fabrican con diversos componentes:

- Cemento portland (20 - 30%)
- nano Cemento Portland de D50= 50 - 500nm (5 - 10%).
- nano Partículas Inertes (carbonato cálcico…) (10 - 20%)
- nano Puzolanas de muy alta de alta reactividad, como la nano sílice (0.5 - 10%), nanometacaolín.
- Micro sílice (3 - 10%)
- nano Puzolanas de alta reactividad (cenizas volantes, escorias granuladas de horno alto…) (10 - 15%)
- Puzolanas de moderada reactividad (V, W, S…), (30 - 50%)
- nano Partículas (nAl_2O_3, n Fe_3O_4, n Fe_2O_3, nTiO_2, nZnO, nCuO… (5 - 10%)
- Aditivos químicos (súper plastificantes, aireantes…) (7 - 10%)
- Agua; relación agua/mcs=0.25 - 0.4 (2.5 - 4%).