



HORMIGÓN ARMADO DE ALTA DURABILIDAD FRENTE AL AMBIENTE MARINO

Volumen I.

Hormigón de altas prestaciones
para prevenir la corrosión

LABORATORIO CENTRAL DE ESTRUCTURAS Y MATERIALES



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRANSPORTES
Y MOVILIDAD SOSTENIBLE

VICEPRESIDENCIA
TERCERA DEL GOBIERNO
MINISTERIO
PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA
Y EL RETO DEMOGRÁFICO

CEDEX

Puertos del Estado



HORMIGÓN ARMADO DE ALTA DURABILIDAD FRENTE AL AMBIENTE MARINO

VOLUMEN I. HORMIGÓN DE ALTAS PRESTACIONES PARA PREVENIR LA CORROSIÓN

VÍCTOR D. LANZA FERNÁNDEZ

GONZALO PAZO COYOLA

SUSANA FERNÁNDEZ GARCÍA

ANA LOPE CARVAJAL

MARÍA RODRÍGUEZ DE SEGOVIA SÁEZ

Catálogo de publicaciones de la Administración General del Estado:

<https://cpage.mpr.gob.es>

Centro virtual de publicaciones del Ministerio de Transportes y Movilidad Sostenible:

<https://publicaciones.transportes.gob.es/>

Tienda de Publicaciones del CEDEX: <https://ceh.cedex.es/tienda/>

Título de la obra: Hormigón armado de alta durabilidad frente al ambiente marino.

Volumen I: Hormigón de altas prestaciones para prevenir la corrosión.

Autoría: Víctor D. Lanza Fernández, Gonzalo Pazo Coyola, Susana Fernández García, Ana Lope Carvajal y María Rodríguez de Segovia Sáez.

Año de la edición: 2026

EDICIÓN DIGITAL:

1ª edición electrónica: abril 2026

Formato: PDF

Tamaño: 15 MB

NIPO: 197-26-002-4

EDITA

Centro de Publicaciones

Secretaría General Técnica

Ministerio de Transportes y Movilidad Sostenible

© CEDEX: Servicio de Publicaciones

Todos los derechos reservados.

Esta publicación no puede ser reproducida ni en todo ni en parte, ni registrada, ni transmitida por un sistema de recuperación de información en ninguna forma ni en ningún medio, salvo en aquellos casos específicamente permitidos por la Ley.

Puertos del Estado tiene entre sus competencias establecidas en el Texto Refundido de la Ley de Puertos del Estado y de la Marina Mercante la promoción de la investigación y el desarrollo tecnológico en materias vinculadas con la economía, gestión, logística e ingeniería portuarias.

Esta publicación que tengo el honor de prologar es parte de ese esfuerzo para que la ingeniería presente en los puertos españoles siga siendo un referente a nivel internacional. Y más en concreto, es fruto de los trabajos que, en el marco del Encargo por Parte de Puertos del Estado al Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), del Ministerio de Transportes y Movilidad Sostenible, este organismo lleva a cabo para la Realización de trabajos de Asistencia Técnica, Investigación Aplicada y Desarrollo Tecnológico en materias de interés para el Sistema Portuario de Titularidad Estatal.

La construcción con hormigón armado en ambiente marino está expuesta a un riesgo elevado de corrosión debido al ambiente agresivo en el que se desarrolla, lo que supone un reto desde el punto de vista de la elección de materiales, diseño y ejecución de las obras. El presente documento ofrece al sistema portuario un compendio de soluciones contrastadas y de líneas de innovación emergentes para ampliar la vida útil de nuestras infraestructuras.

El primer volumen está dedicado al hormigón de altas prestaciones para prevenir la corrosión, y en él se analizan las diferentes herramientas que actúan sobre la calidad del hormigón para que sus prestaciones sean óptimas.

El segundo volumen está dedicado a las armaduras alternativas a las convencionales de acero. El texto ofrece un examen sistemático de varias familias de soluciones, tales como armaduras de aceros galvanizados, aceros inoxidables y armaduras de polímeros reforzados con fibra de vidrio (GFRP).

Esta aproximación, rigurosa y eminentemente práctica a las soluciones alternativas al armado de acero convencional, facilita al proyectista, al director de obra y al gestor de activos una base objetiva para la toma de decisiones, alineada con la normativa vigente y con las mejores prácticas internacionales.

La principal conclusión de estos trabajos, recogida en este libro, se considera de gran importancia para exportar la tecnología española en el ámbito internacional, y reafirma el compromiso de Puertos del Estado con la investigación y los avances en materia de infraestructuras portuarias para seguir mejorando su funcionalidad, en este caso particularmente aumentando su vida útil de servicio, lo que redundará en definitiva en una mejora de la competitividad de nuestros puertos.

GUSTAVO SANTANA HERNÁNDEZ
PRESIDENTE DE PUERTOS DEL ESTADO

El CEDEX es un organismo público de vanguardia cuya misión principal es la resolución de los problemas tradicionales y emergentes en el ámbito de las obras públicas, la movilidad, las aguas marinas y las continentales, así como su relación con el medio ambiente y el cambio climático, contribuyendo al avance del conocimiento aplicado y a la innovación, fomentando su difusión para impulsar la mayor transferencia del conocimiento.

Esta misión se materializa a través de sus diferentes centros y laboratorios que, especializados en diferentes campos de actuación, dan servicio, tanto a la empresa privada como a la Administración General del Estado, de la que el CEDEX es medio propio.

El CEDEX presta a Puertos del Estado servicios de Asistencia Técnica, Investigación Aplicada y Desarrollo Tecnológico a través de encargos en los que participan varios de sus centros, entre los que se encuentran el Centro de Estudios de Puertos y Costas (CEPYC), el Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas (CETA), el Laboratorio de Geotecnia (LG) y el Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (LCEYM).

En el marco de la colaboración LCEYM_CEDEx-Puertos del Estado, en los últimos años se han realizado numerosos trabajos sobre la durabilidad de estructuras portuarias: cajones flotantes, pantalanos o espaldones de diques. La experiencia adquirida pone de manifiesto la elevada agresividad ambiental a la que están expuestas estas obras por efecto del ambiente marino, tanto si están en contacto directo con el agua del mar como si se encuentran en tierra, siendo la corrosión de las armaduras la principal causa de su deterioro. La presente publicación pretende ayudar a encontrar soluciones a estas cuestiones, que son de gran interés para el Sistema Portuario de Titularidad Estatal.

Para evitar o retrasar estos procesos de corrosión se puede actuar mejorando la calidad del hormigón que protege las armaduras del ambiente exterior, o bien sustituir las armaduras tradicionales de acero por otros elementos de armado no susceptibles al daño. Por ello, la publicación se divide en dos volúmenes: uno dedicado al hormigón y el otro a las armaduras.

En este texto se pueden encontrar herramientas a disposición de los ingenieros para conseguir mejores hormigones armados para construir estructuras portuarias de mayor vida útil. Las alternativas expuestas abarcan desde soluciones consolidadas, hasta aquellas que están actualmente en proceso de investigación.

Así, el empleo de adiciones activas en el cemento para reducir la permeabilidad del hormigón es conocido desde hace mucho tiempo y está recogido en la normativa nacional e internacional. El valor añadido en este documento es exponer su uso de forma resumida y muy práctica, con la aplicación al caso particular de las estructuras portuarias. Asimismo, se desarrollan también otras posibilidades más innovadoras, como el uso de aditivos para hormigones autocurables o el uso de nanoadiciones.

En cuanto al armado, el uso de armaduras galvanizadas o de acero inoxidable son igualmente alternativas ya conocidas frente a la corrosión, que quedan recogidas en la publicación con un enfoque específico de aplicación en el campo de las estructuras portuarias. Más reciente es el uso de armaduras de polímeros reforzados con fibra de vidrio, aún poco conocidas y sobre las que apenas existe normativa. Lo recogido en el capítulo correspondiente puede servir para ayudar al conocimiento de las mismas entre los Proyectistas y Directores de Obra, y así incentivar su uso.

El Estado del Arte recogido en ambos tomos consideramos que tiene un gran interés, por el enfoque práctico del texto, exponiendo posibles soluciones a un problema surgido en los Puertos españoles. En todos los capítulos se recogen aplicaciones en Puertos reales, para cada alternativa. El objetivo final es contribuir a que en el futuro se lleven a cabo obras portuarias más durables.

En el CEDEX agradecemos a Puertos del Estado su interés por ampliar el estado actual del conocimiento en todo lo concerniente a las patologías de corrosión del hormigón expuesto al ambiente marino, así como la confianza depositada en nosotros para llevar a cabo esta tarea, que hemos afrontado con ilusión y con el máximo rigor técnico y compromiso institucional, esperando que sea de gran utilidad.

ÁUREA PERUCHO MARTÍNEZ

DIRECTORA DEL CENTRO DE ESTUDIOS Y EXPERIMENTACIÓN DE OBRAS PÚBLICAS (CEDEx)

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN. MEJORAS DEL HORMIGÓN PARA PREVENIR LA CORROSIÓN	17
2.	HORMIGÓN CON ADICIONES PUZOLÁNICAS	19
2.1.	REACCIÓN PUZOLÁNICA DE LAS ADICIONES	19
2.1.1.	<i>Puzolanidad y modificación de la red porosa del hormigón.....</i>	<i>20</i>
2.1.2.	<i>Cenizas volantes</i>	<i>22</i>
2.1.2.1	Tipos de cenizas en España	23
2.1.2.2.	Otras clasificaciones de cenizas volantes	25
2.1.3.	<i>Humo de sílice</i>	<i>26</i>
	Humo de sílice en España	28
	Otras clasificaciones del humo de sílice	29
2.1.4.	<i>Escorias de alto horno</i>	<i>29</i>
2.1.4.1	Escorias en España	31
2.1.4.2	Otras clasificaciones de las escorias	31
2.1.5.	<i>Máximo contenido de adiciones puzolánicas.....</i>	<i>32</i>
2.1.5.1.	España	32
2.1.5.2.	Estados Unidos y Canadá	34
2.2.	ADICIONES EN HORMIGÓN EXPUESTO AL AMBIENTE MARINO.....	34
2.2.1.	<i>Cenizas volantes</i>	<i>35</i>
2.2.2.	<i>Humo de sílice</i>	<i>38</i>
2.2.3.	<i>Escorias de alto horno</i>	<i>39</i>
2.2.4.	<i>Cementos compuestos</i>	<i>41</i>
2.3.	NORMATIVA SOBRE ADICIONES PUZOLÁNICAS EN HORMIGÓN ARMADO EXPUESTO AL AMBIENTE MARINO	41
2.3.1.	<i>España: Código Estructural (2021) [7]</i>	<i>41</i>
2.3.2.	<i>Reino Unido. Maritime Works. Part 1-4: General – Code of practice for materials (BS 6349-1-4:2013) [35].....</i>	<i>43</i>
2.3.3.	<i>Estados Unidos. Naval Facilities Engineering System Command (NAVFAC). 2021 [36]</i> <i>44</i>	
2.3.4.	<i>Japón: Technical Standards and Commentaries for port and harbour facilities in Japan. 2009. [37]</i>	<i>45</i>
2.3.5.	<i>Australia: Guideline for the design of maritime structures (AS 4997-2005) [38].....</i>	<i>45</i>
2.3.6.	<i>Alemania: Recommendations of the Committee for Waterfront Structures Harbours and Waterways EAU 2012. [39]</i>	<i>45</i>
2.4.	EJEMPLOS DE CONSTRUCCIONES CON ADICIONES PUZOLÁNICAS EN AMBIENTE MARINO	45
2.4.1.	<i>Construcciones con cenizas volantes.....</i>	<i>45</i>
2.4.1.1.	Nuevo Canal de Panamá (entrada en servicio en 2016).....	45
2.4.1.2.	The Jiaozhou Bay sea-crossing railway bridge (entra en servicio en 2011)	47
2.4.1.3.	El puente Sea cliff (finalizado en 2005)	48
2.4.1.4.	Túnel de St. Clair River (1994)	48

2.4.1.5.	Victoria and Alfred Waterfront (1993)	49
2.4.1.6.	Tampa Bay's Sunshine Skyway Bridge (1987)	49
2.4.2.	Construcciones con humo de sílice	50
2.4.2.1.	Puente del The Øresund Link (2000)	50
2.4.2.2.	Guide for the Use of Silica Fume in concrete (ACI)	51
2.4.2.3.	Hormigón estructural ligero con humo de sílice [17]	51
2.4.3.	Construcciones con escorias	54
2.4.3.1.	Nueva terminal de contenedores en Puerto de Reino Unido (anterior a 2010)	54
2.4.3.2.	Barreras contra tormentas del Scheldt oriental (1986)	54
2.4.4.	Cementos compuestos.....	55
2.4.4.1.	Marc Basnight Bridge. 2019 (Herbert C. Bonner bridge replacement)	55
2.4.4.2.	Nuevo Canal de Palamá (2016).....	56
2.4.4.3.	Dique de cierre en un puerto del Golfo Pérsico (2012)	57
2.4.4.4.	Tolva de bypass de arena. Bocana del Puerto de Durban, Kwazulu-Natal, Sudáfrica (2010)	57
2.4.4.5.	Muelle de cajones realizado con encofrado deslizante (anterior a 2010)	58
2.4.4.6.	Puente de Bandra-Warli (2009)	59
2.4.4.7.	Túnel del The Øresund Link (2000)	59
2.4.4.8.	Great Belt East Bridge (1998)	60
2.4.4.9.	The Storebælt Link (1998)	60
2.4.4.10.	The Confederation Bridge (1997)	61
2.5.	ASPECTOS MÁS RELEVANTES DEL USO DE ADICIONES PUZOLÁNICAS EN HORMIGÓN ARMADO UBICADO EN AMBIENTE MARINO	62
3.	INHIBIDORES DE CORROSIÓN	64
3.1.	FUNCIONAMIENTO DE LOS ADITIVOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN	64
3.2.	TIPOS DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN	68
3.2.1.	<i>Nitrito cálcico (CN)</i>	68
3.2.2.	<i>Nitratos</i>	69
3.2.3.	<i>Inhibidores Orgánicos</i>	70
3.2.3.1.	Aminas y alcanolaminas: DMEA, TETA y otros.....	70
3.2.3.2.	Carboxilatos	71
3.2.3.3.	Otros inhibidores orgánicos.....	72
3.2.4.	<i>Inhibidores migratorios</i>	72
3.3.	ESTUDIO DE LA EFICACIA DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN	73
3.3.1.	<i>ASTM G180 [65]</i>	73
3.3.2.	<i>ASTM G109 [66]</i>	74
3.3.3.	<i>UNE 83992-2:2012 EX [67]</i>	75
3.4.	NORMATIVA PARA INHIBIDORES DE CORROSIÓN	75
3.4.1.	<i>Código estructural</i>	75
3.4.2.	<i>ASTM C1582 [69]</i>	76

3.5.	INHIBIDORES COMERCIALES	76
3.5.1.	<i>Inhibidores para dosificar en el hormigón</i>	76
3.5.2.	<i>Inhibidores migratorios</i>	78
3.6.	APLICACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS REALES.	79
3.6.1.	<i>Edificio Estel. Barcelona (2018) [79]</i>	79
3.6.2.	<i>Pabellones B y C del Mercado de Mercabarna (Barcelona, 2018), Tablero de puente ferroviario en Pravia (Asturias, 2015), Puerto de Algeciras (2020) [80]</i>	79
3.6.3.	<i>Fundación Joan Miró. Barcelona (2004) [82]</i>	81
3.7.	HORMIGÓN EXPUESTO A SALES DE HIELO-DESHIELO EN LOS ALPES SUIZOS (1997) [85]	83
3.8.	ASPECTOS MÁS RELEVANTES DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN	84
4.	CURADO INTERNO DEL HORMIGÓN	86
4.1.	CONCEPTOS GENERALES Y TERMINOLOGÍA	86
4.1.1.	<i>Definición de Curado del hormigón</i>	88
4.1.2.	<i>Métodos de curado del hormigón</i>	89
4.1.3.	<i>Curado interno en hormigones de altas prestaciones</i>	90
4.1.3.1.	Principio de funcionamiento	90
4.2.	ÁRIDOS LIGEROS PARA EL CURADO INTERNO DEL HORMIGÓN	91
4.2.1.	<i>Caracterización y normativa reguladora</i>	91
4.2.2.	<i>Dosificación</i>	92
4.2.3.	<i>Caracterización de los áridos ligeros</i>	94
4.2.4.	<i>Efecto de los áridos ligeros en el hormigón</i>	97
4.2.4.1.	Retracción autógena y por secado	97
4.2.4.2.	Resistencia a compresión y módulo elástico	97
4.2.4.3.	Penetración de cloruros y coeficiente de difusión	98
4.2.4.4.	Rentabilidad económica	98
4.2.4.5.	Otras ventajas aportadas por los áridos ligeros	99
4.2.5.	<i>Implementación en infraestructuras</i>	100
4.2.5.1.	Pavimentos en carreteras y puentes	100
4.2.5.2.	Infraestructuras en ambiente marino	100
4.3.	POLÍMEROS SUPER ABSORBENTES PARA EL CURADO INTERNO DEL HORMIGÓN	104
4.3.1.	<i>Cinética del movimiento del agua en los polímeros. Trabajabilidad</i>	105
4.3.2.	<i>Endurecimiento y microestructura</i>	106
4.3.3.	<i>Efecto de los PSA en las características del hormigón</i>	107
4.3.4.	<i>Efectos en la retracción</i>	108
4.3.5.	<i>Dosificaciones</i>	108
4.3.6.	<i>Aplicaciones prácticas de Polímeros Super absorbentes</i>	109
4.3.7.	<i>Ambiente marino</i>	111
4.4.	OTRAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	111

4.4.1.	<i>Polietilenglicol (PEG)</i>	111
4.4.2.	<i>Cenizas de cáscara de arroz</i>	112
4.5.	ASPECTOS MÁS RELEVANTES DE LOS HORMIGONES AUTOCURABLES	113
5.	HORMIGÓN CON NANO ADICIONES	115
5.1.	TIPOS DE NANO ADICIONES PARA EL HORMIGÓN	116
5.1.1.	<i>Nano sílice</i>	116
5.1.1.1.	Demanda de agua y dispersión de la nano sílice en el hormigón [188]	117
5.1.1.2.	Mejora de propiedades del hormigón por el efecto de la nano sílice	117
5.1.1.3.	Nano sílice: Conclusiones	127
5.1.2.	<i>Nano alúmina</i>	127
5.1.3.	<i>Nano tubos y nano fibras de carbono.</i>	130
5.1.4.	<i>Nano arcillas</i>	130
5.1.5.	<i>Otras nano adiciones</i>	131
5.1.5.1.	Nano hierro.....	131
5.1.5.2.	Nano óxido de titanio	132
5.1.5.3.	Nano binders	132
5.2.	NANO ADICIONES Y DURABILIDAD FRENTE A LA CORROSIÓN [185]	132

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. REACCIÓN PUZOLÁNICA EN LA PASTA DE CEMENTO	19
FIGURA 2. DIAGRAMA TERNARIO CAO-SIO ₂ -AL ₂ O ₃ (WT%) SITUANDO LA COMPOSICIÓN QUÍMICA PRINCIPAL DE LOS PRINCIPALES TIPOS DE ADICIONES (MODIFIED AFTER GLASSER ET AL. 1987) [2]	20
FIGURA 3. RED POROSA DEL HORMIGÓN, SEGÚN SETZER (BOLETÍN Nº12 GEHO – CEB) [4]	21
FIGURA 4. DISTRIBUCIÓN DE POROS EN FUNCIÓN DEL TIPO DE ADICIÓN PUZOLÁNICA. (METHA, P.K., MONTERIRO, P.J.M. CONCRETE. STRUCTURE, PROPERTIES AND MATERIAS) [5]	21
FIGURA 5. PERFIL DE POROSIMETRÍA A 28 DÍAS Y 1 AÑO, EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE CENIZA VOLANTE. (RILEM REPORT 7. FLY ASH IN CONCRETE) [6]	22
FIGURA 6. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE 13 CENIZAS ESPAÑOLAS (2002) [9]	22
FIGURA 7. ESQUEMA DE OBTENCIÓN DE SILICIO Y MICROSÍLICE EN LA FÁBRICA DE SABÓN. A CORUÑA [14]	26
FIGURA 8. MICROSÍLICE EN EL MEB [14]	26
FIGURA 9. EFECTO DEL HUMO DE SÍLICE EN LA GANANCIA DE RESISTENCIA A COMPRESIÓN (ACI). DURABILIDAD. [16].....	28
FIGURA 10. ESQUEMA DE ALTO HORNO (WEB THERMOFISHER SCIENTIFIC)	29
FIGURA 11. RESISTENCIA A COMPRESIÓN DEL HORMIGÓN QUE CONTIENE DIFERENTES PORCENTAJES DE ESCORIAS, COMPARADOS CON HORMIGÓN REALIZADO SÓLO COMO CEMENTO PORTLAND [20]	31
FIGURA 12. RESISTENCIA A FLEXIÓN DEL HORMIGÓN QUE CONTIENE DIFERENTES PORCENTAJES DE ESCORIAS, COMPARADOS CON HORMIGÓN REALIZADO SÓLO COMO CEMENTO PORTLAND [20]	31
FIGURA 13. PENETRACIÓN DE CLORUROS EN UN HORMIGÓN DE 32MPA FABRICADO CON Y SIN CENIZAS VOLANTES. [26].....	36
FIGURA 14. VIDA ÚTIL ESTIMADA EN FUNCIÓN DEL ESPESOR DE RECUBRIMIENTO Y RESISTIVIDAD DEL HORMIGÓN. [26]	36

FIGURA 15. PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL HORMIGÓN CON HUMO DE SÍLICE. [15]	38
FIGURA 16. A LA IZQUIERDA COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO (A PARTIR DE LA RESISTIVIDAD) Y A LA DERECHA COEFICIENTE DE DIFUSIÓN NO ESTACIONARIO A PARTIR DEL ENSAYO NTB492. PUNTOS HUECOS CORRESPONDEN A RELACIÓN A/C 0,4 Y LOS PUNTOS RELLENOS A A/C 0,5. LAS LÍNEAS CONTINUAS SON MORTEROS CURADOS A 100% HR Y 20°C; LAS LÍNEAS PUNTEADAS SON MORTEROS CURADOS A 65%HR Y 20°C. [32]	39
FIGURA 17. EFECTO DE LAS ESCORIAS EN EL HORMIGÓN TRAS CURARSE 90 DÍAS Y SER ENSAYADO EN EL ENSAYO DE DIFUSIÓN ASTM C1556 [33].	40
FIGURA 18. HORMIGONES CON 3 CEMENTOS DIFERENTES Y A/C 0,45. [34].....	40
FIGURA 19. ESQUEMA DEL MURO EN AMBIENTE MARINO [40].....	49
FIGURA 20. CORROSIÓN EN UNA BARRA DE ACERO DESPASIVADA (AZHER, S.A. (2005) A PREDICTION MODEL FOR THE RESIDUAL FLEXURAL STRENGTH OF CORRODED REINFORCED CONCRETE BEAMS)	64
FIGURA 21. PERIODO DE INICIACIÓN Y PROPAGACIÓN EN LA VIDA ÚTIL DE UNA ESTRUCTURA DE HORMIGÓN ARMADO EXPUESTA A LOS CLORUROS. [51]	65
FIGURA 22. INTENSIDAD DE CORRIENTE Y POTENCIAL DE LA REACCIÓN DE CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS DEL HORMIGÓN [50,53]	66
FIGURA 23. EFECTO DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN SOBRE LA REACCIÓN DE CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN EL ARMADO [50].	67
FIGURA 24. INTENSIDAD DE CORROSIÓN EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR ENTRE NITRITOS Y CLORO [56]	68
FIGURA 25. DIMETIL ETANOL AMINA.....	70
FIGURA 26. TRIETILENTETRAAMINA.....	70
FIGURA 27. TARTRATO SÓDICO.....	71
FIGURA 28. BENZOATO SÓDICO	71
FIGURA 29. GLUTAMATO SÓDICO	71
FIGURA 30. EFICACIA DE DIFERENTES INHIBIDORES ORGÁNICOS (AMINAS Y CARBOXILOS) EN ENSAYO DE LABORATORIO. [55].....	71
FIGURA 31. ENSAYO ASTM PARA EL ESTUDIO DE LA EFICACIA DE INHIBIDOR MIGRATORIO EN BASE AMINA. [63]	72
FIGURA 32. CELDA DE ENSAYO. [65]	73
FIGURA 33. MONTAJE ELÉCTRICO DEL ENSAYO. [65].....	73
FIGURA 34. PROBETAS PARA EL ENSAYO ASTM G109. [66]	74
FIGURA 35. DIAGRAMA DEL ENSAYO UNE 83992-2. [67].....	75
FIGURA 36. EFECTIVIDAD DE UN INHIBIDOR DE CORROSIÓN. [73].....	77
FIGURA 37. EFECTIVIDAD DEL INHIBIDOR DE CORROSIÓN. [76].....	78
FIGURA 38. APLICACIÓN DE INHIBIDOR DE CORROSIÓN EN SUPERFICIE. [79]	79
FIGURA 40. MEDIDAS DE INTENSIDAD DE CORROSIÓN A DIFERENTES EDADES. NAVES DE BARCELONA. [80]....	80
FIGURA 41. MEDIDAS DE INTENSIDAD DE CORROSIÓN A DIFERENTES EDADES. TABLERO DE PUENTE. [80].....	80
FIGURA 42. PIEZA DE HORMIGÓN RECIÉN FABRICADA SOBRE LA QUE SE APLICA INHIBIDOR DE CORROSIÓN [81]	81
FIGURA 43. UBICACIÓN DEFINITIVA DE LAS PIEZAS TRATADAS [81].....	81
FIGURA 44. ZONAS ESTUDIADAS EN EL EDIFICIO JOAN MIRÓ. [82]	81
FIGURA 45. MEDIDAS DE INTENSIDAD DE CORROSIÓN A DIFERENTES EDADES. [82]	82

FIGURA 46. ESCUELA DE PESCA DE LANZAROTE (2020) [84]	82
FIGURA 47. TORRES DE REFRIGERACIÓN DE GAS NATURAL EN SAGUNTO [84]	82
FIGURA 48. MUELLE ERCROS EN HUELVA [84]	82
FIGURA 49. ALMACÉN DE SALES DE DEHIELO. DEMARCACIÓN DE CARRETERAS DE TERUEL [84]	82
FIGURA 50. LONJA DE SANLUCAR (2020) [84]	82
FIGURA 51. TORRESBLANCAS. ALICANTE (2014) [84]	83
FIGURA 52. ELEMENTOS DE HORMIGÓN ARMADO EXPUESTOS A LAS SALPICADURAS DE SALES DE DESHIELO. [85]	83
FIGURA 53. SEGUIMIENTO DE LA INTENSIDAD DE CORROSIÓN DURANTE 18 AÑOS [85]	84
FIGURA 54. REPRESENTACIÓN DE RETRACCIÓN QUÍMICA Y AUTÓGENA DURANTE LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO. [1]	88
FIGURA 55. COMPARACIÓN ENTRE CURADO EXTERNO Y CURADO INTERNO [91]	90
FIGURA 56. DENSIDADES DE LOS DISTINTOS TIPOS DE ÁRIDOS LIGEROS [7]	91
FIGURA 57. FÓRMULA DE CÁLCULO DE SUSTITUCIÓN POR VOLUMEN DE ÁRIDO NORMAL POR ÁRIDO LIGERO. 92	
FIGURA 58. ESTIMACIÓN DEL PORCENTAJE DE SUSTITUCIÓN NECESARIO PARA REALIZAR HORMIGÓN CON CURADO INTERNO [93]. EJEMPLO DE UN HORMIGÓN CON UN CONTENIDO DE 350KG/M3 DE CEMENTO, RELACIÓN W/C=0,33 Y ABSORCIÓN DEL ÁRIDO DEL 15%.	93
FIGURA 59. DIFERENCIA DE DOSIFICACIONES COMPARANDO UN HORMIGÓN CONVENCIONAL Y OTRO CON PRESENCIA DE ÁRIDOS LIGEROS.	94
FIGURA 60. COMPARACIÓN DE CARACTERÍSTICAS ENTRE ÁRIDO NORMAL Y ÁRIDO LIGERO (VAYSBURD A (1992) DURABILITY OF LIGHTWEIGHT CONCRETE AND ITS CONNECTIONS WITH THE COMPOSITION OF CONCRETE, DESIGN, AND CONSTRUCTION METHODS. ACI SPECIAL PUBLICATION 136:295-31) [111]	95
FIGURA 61. DISTANCIA DE ALCANCE DEL AGUA DESDE LA SUPERFICIE DEL AL A LO LARGO DEL TIEMPO. [117]. 96	
FIGURA 62. RESULTADOS DE RESISTENCIA A COMPRESIÓN COMPARANDO HORMIGÓN SIN AL (HPC) Y CON AL (IC HPC), PORCENTAJE DE SUSTITUCIÓN EN ROJO, EN CASOS REALES DE APLICACIÓN SOBRE LOSAS DE PUENTES. [123]	98
FIGURA 63. COMPARACIÓN DE MÓDULOS ELÁSTICOS EN HORMIGONES (EN AZUL RELACIÓN W/C DE 0,3 Y EN ROJO RELACIÓN W/C 0,5). COMPARANDO PARA CADA UNO DE ELLOS, EL HORMIGÓN SIN AL (P) Y CON AL (IC). [123]	98
FIGURA 64. PERFILES DE CLORUROS COMPARANDO LOS DE HORMIGÓN CON ÁRIDOS CONVENCIONALES (AN) Y OTROS CON AL EN AMBIENTE XS2. [124]	98
FIGURA 65. PERFILES DE CLORUROS COMPARANDO LOS DE HORMIGÓN CON ÁRIDOS CONVENCIONALES (AN) Y OTROS CON AL EN AMBIENTE XS3. [124]	98
FIGURA 66. ZONA ESPECIALMENTE HABILITADA PARA PROBETAS QUE HABRÁN DE ENSAYARSE PARA COMPARAR CON MUESTRAS DE OBRA Y REALIZAR SEGUIMIENTO DEL PUENTE HZM [128]	101
FIGURA 67. PERFILES DE CLORUROS PARA UNA EDAD DE 25 AÑOS COMPARANDO HORMIGÓN CONVENCIONAL (ND) CON HORMIGÓN ALIGERADO (LWA) CON DISTINTAS DOSIFICACIONES DE ESCORIAS. [129]	101
FIGURA 68. PERFIL DE CLORUROS PARA LA MUESTRA L1 CON AL A 1 AÑO. [130]	102
FIGURA 69. COMPARACIÓN DE RESISTIVIDAD DE LAS DISTINTAS MEZCLAS. L, SON LAS QUE CONTIENEN AL; N TIENEN ÁRIDO CONVENCIONAL. [130]	102
FIGURA 70 [142]	104
FIGURA 71. RADIOGRAFÍA DE NEUTRONES DEL CEMENTO PARA HACER SEGUIMIENTO DEL TRANSPORTE DE HUMEDAD DESDE LOS PSA [152]	105
FIGURA 72. CORONA DE HIDRATACIÓN TEÑIDA EN AZUL, APROXIMADAMENTE 1 MM DE ESPESOR EN AL COMO COMPARATIVA CON LOS PSA [152].	105

FIGURA 73. GRADO DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO CON W/C=0,25. COMPARANDO CONTENIDOS EN SAP DE 0%, 0,35% Y 0,70%. [151]	106
FIGURA 74. COMPARACIÓN DE RESISTENCIA A COMPRESIÓN CON W/C 0,35 Y DISTINTAS DOSIFICACIONES DE PSA. [159].	107
FIGURA 75. RESISTENCIA A COMPRESIÓN PARA DOSIFICACIONES CON W/C DE 0,3 Y 0,4 Y CONCENTRACIÓN DE PSA ENTRE 0 Y 0,15%. [154]	107
FIGURA 76. ESQUEMA DEL MÉTODO DE “LA BOLSA DE TÉ”, CON UNA PRIMERA MEDICIÓN DE LA BOLSA HIDRATADA (A), Y UNA SEGUNDA MEDICIÓN PARA LA HIDRATACIÓN DE LOS POLÍMEROS (B) [164]	108
FIGURA 77. ESQUEMA DEL MÉTODO DE FILTRACIÓN. [165]	108
FIGURA 78. FISURAS EN EL MURO DE REFERENCIA SIN PSA. EL MURO CON PSA NO SUFRIÓ FISURAMIENTO. [166]	109
FIGURA 79. VISTA GENERAL DE LA ESTRUCTURA DEL PABELLÓN DE LA COPA DEL MUNDO DE 2006. [168]	111
FIGURA 80. RESULTADOS DE RESISTENCIA A COMPRESIÓN COMPARANDO HORMIGONES CON ÁRIDO LIGERO Y OTROS CONTENIENDO, ADEMÁS DE ÁRIDO LIGERO, POLIETILENGLICOL (PEG) [175]	112
FIGURA 81. GRÁFICAS COMPARANDO CAPACIDAD DE HIDRATACIÓN DEL CEMENTO ENTRE HORMIGÓN DE REFERENCIA Y OTROS CON HUMO DE SÍLICE (SF) Y CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ (RHA) [180]	112
FIGURA 82. TAMAÑO DE PARTÍCULA Y ÁREA DE SUPERFICIE ESPECÍFICA REFERIDA A COMPONENTES DE HORMIGÓN. [183]	115
FIGURA 83. PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN DE AGUA. [184]	119
FIGURA 84. EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANO SÍLICE EN LA RESISTENCIA A COMPRESIÓN DE LA PASTA DE CEMENTO. [192]	120
FIGURA 85. RELACIÓN RESISTENCIA A COMPRESIÓN-EDAD, PARA DIFERENTES CONTENIDOS DE NANO SÍLICE. [190]	121
FIGURA 86. EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANO SÍLICE EN LA RESISTENCIA A LA PENETRACIÓN DE CL ⁻ DE UNA SOLUCIÓN DE NH ₄ CL. [192]	123
FIGURA 87. EFECTO DE LA ADICIÓN DE NANO SÍLICE EN LA PROFUNDIDAD DE NEUTRALIZACIÓN DE LA PASTA. [192]	124
FIGURA 88. CORRELACIÓN ENTRE COEF. DE MIGRACIÓN-RESISTIVIDAD ELÉCTRICA (IZDA.) Y ENTRE COEF. DE DIFUSIÓN-RESISTIVIDAD ELÉCTRICA. [189]	124
FIGURA 89. COEFICIENTES DE MIGRACIÓN DE CLORUROS. [184]	125
FIGURA 90. RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL HORMIGÓN. [184]	126
FIGURA 91. MÓDULO ELÁSTICO DE MUESTRAS CON DISTINTOS PORCENTAJES DE NANO ALÚMINA. [194]	128
FIGURA 92. RESISTENCIA A COMPRESIÓN DE MUESTRAS CON DISTINTOS PORCENTAJES DE NANO ALÚMINA. [194]	128
FIGURA 93. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE NANO ALÚMINA EN EL PORCENTAJE DE POROS A 7 DÍAS. [195]	129
FIGURA 94. RESISTENCIA A COMPRESIÓN DE MORTEROS DE CEMENTO CON DIFERENTE DOSIS DE NANO SÍLICE Y NANO HIERRO FRENTE A MORTEROS DE CEMENTO PORTLAND Y CON HUMO DE SÍLICE. [183]	132
FIGURA 95. COEFICIENTES DE DIFUSIÓN APARENTES SEGÚN EL NANO MATERIAL EMPLEADO. [185]	133

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. REQUISITOS QUÍMICOS. CENIZAS VOLANTES. CÓDIGO ESTRUCTURAL [7]	24
(LÍMITES EXPRESADOS EN MASA DE CENIZA SECA).....	24
TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL HUMO DE SÍLICE [14]	27
TABLA 3. REQUISITOS ESENCIALES DEL HUMO DE SÍLICE. CÓDIGO ESTRUCTURAL [7]	28
TABLA 4. REQUISITOS ESENCIALES DEL HUMO DE SÍLICE. ASTM.	29
TABLA 5. COMPOSICIÓN DE LAS ESCORIAS [14]	30
TABLA 6. COMPOSICIÓN DE LAS ESCORIAS	32
TABLA 7. CEMENTOS CON CENIZAS VOLANTES SEGÚN RC-16 [11].....	32
TABLA 8. CEMENTOS CON HUMO DE SÍLICE SEGÚN RC-16 [11].....	32
TABLA 9. CEMENTOS CON HUMO DE SÍLICE SEGÚN RC-16 [11].....	33
TABLA 10. CEMENTOS CON MÁS DE UNA ADICIÓN SEGÚN RC-16 [11]	33
TABLA 11. ESTUDIOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LAS CENIZAS EN MEJORAR LA VIDA ÚTIL. [27]	37
TABLA 12. RECUBRIMIENTO PARA 50 AÑOS DE VIDA ÚTIL	42
TABLA 13. VALORES LÍMITES DE DOSIFICACIÓN Y PROPIEDADES DEL HORMIGÓN, CON ÁRIDO DE DENSIDAD NORMAL Y 20 MM DE TAMAÑO MÁXIMO, EXPUESTOS A CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS EN AGUA DE MAR DEL REINO UNIDO, PARA ALCANZAR UNA VIDA ÚTIL DE 50 AÑOS	43
TABLA 14. DOSIFICACIONES CON PUZOLANA NATURAL. CANAL DE PANAMÁ [40]	46
TABLA 15. DOSIFICACIÓN DEL PUENTE ØRESUND [40]	51
TABLA 16. DOSIFICACIONES CON PUZOLANA NATURAL. CANAL DE PANAMÁ. [40]	56
TABLA 17. DOSIFICACIÓN DEL TUNEL ØRESUND. [40].....	59
TABLA 18. DOSIFICACIÓN DEL TUNEL ØRESUND. [49].....	60
TABLA 19. DOSIFICACIONES EN DIFERENTES PARTES DEL PUENTE STOREBAELT. [40]	61
TABLA 21. INHIBIDORES COMERCIALES MIGRATORIOS (APLICADOS EN SUPERFICIE).	78
TABLA 22. TIPOS DE RETRACCIÓN E INFLUENCIA DEL CURADO EN CADA UNA DE ELLAS.	87
TABLA 23. DOSIFICACIONES CON ÁRIDOS LIGEROS EN AMBIENTE MARINO. LCA: ÁRIDO GRUESO LIGERO. NCA: ÁRIDO GRUESO ESTÁNDAR. LFA: ÁRIDO FINO LIGERO; NFA: ÁRIDO FINO ESTÁNDAR.	94
TABLA 24. COMPARATIVA ENTRE LA NORMA ASTM C1761/C1761M (TOWEL ABSORPTION) [112] Y EL MÉTODO CENTRIFUGADO [113] PARA EL CÁLCULO DE LA ABSORCIÓN	96
TABLA 25. REFERENCIAS DE OBRAS MARÍTIMAS CON PRESENCIA DE ÁRIDOS LIGEROS. RESISTENCIAS A COMPRESIÓN, DENSIDADES Y TIPOS DE ÁRIDOS LIGEROS UTILIZADOS. [105]	102
TABLA 26. RESULTADOS DE LA POROSIMETRÍA DE MERCURIO EN PASTA DE CEMENTO A 56 DÍAS. [153]	107
TABLA 27. RESULTADOS DE LA FISURACIÓN DEL HORMIGÓN EN LA PLATAFORMA DE HORMIGÓN. [167]	110
TABLA 28. DIÁMETROS DE PORO CRÍTICO, UMBRAL Y POROSIDAD TOTAL. [189].....	118
TABLA 29. RESULTADOS DE POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO EN ESTUDIO. [190]	119
TABLA 30. VALORES DE RESISTENCIA A COMPRESIÓN DE HORMIGONES ANALIZADOS. [189].....	121
TABLA 31. PROPIEDADES MECÁNICAS ANALIZADAS PARA HORMIGÓN ENDURECIDO. [184]	122
TABLA 32. PROPIEDADES MECÁNICAS ANALIZADAS PARA HORMIGÓN ENDURECIDO REFERIDAS AL HORMIGÓN DE CONTROL. [184].....	122
TABLA 33. PENETRACIÓN DE CLORUROS MEDIANTE ENSAYO ACELERADO ASTM 1202. [190]	126

TABLA 34. VARIACIÓN DE RESISTENCIA A COMPRESIÓN SEGÚN ADICIÓN Y EDAD. POROSIDAD A 7 DÍAS. [195]	129
TABLA 35. PROPIEDADES DE NANO ARCILLAS Y NANO PARTÍCULAS EMPLEADAS EN EL ESTUDIO DENSIDAD, TAMAÑO MÁXIMO DE PARTÍCULA Y ÁREA DE SUPERFICIE ESPECÍFICA.	133

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

FOTOGRAFÍA 1. VISTA GENERAL DEL CANAL DE PANAMÁ (PIXABAY.COM).....	46
FOTOGRAFÍA 2. PUENTE DE FERROCARRIL JIAOZHOU BAY SEA-CROSSING [41].....	47
FOTOGRAFÍA 3. PILA EN LA ZONA DEL PUENTE EXPUESTA A AMBIENTE MARINO EN TODAS SUS POSIBILIDADES: SUMERGIDO, CARRERA DE MAREAS, SALPICADURAS Y AMBIENTE AÉREO [41].....	47
FOTOGRAFÍA 4. PUENTE SEA CLIFF [26]	48
FOTOGRAFÍA 5. TÚNEL DE ST. CLAIR [27].....	48
FOTOGRAFÍA 6. MURO EN AMBIENTE MARINO [40]	49
FOTOGRAFÍA 7. TAMPA BAY'S SUNSHINE SKYWAY BRIDGE (PIXABAY.COM)	50
FOTOGRAFÍA 8. PUENTE DEL THE ØRESUND LINK (WWW.FREEPIK.ES)	50
FOTOGRAFÍA 9. GULLFAKS C PLATFORM 1989. HORMIGÓN CON HUMO DE SÍLICE [43]	51
FOTOGRAFÍA 10. CONSTRUCCIÓN DEL NUEVO MUELLE EN LA ZONA INFERIOR DERECHA DE LA FOTOGRAFÍA [45]	54
FOTOGRAFÍA 11. BARRERA CONTRA LAS TORMENTAS (WWW.FREEPIK.ES)	54
FOTOGRAFÍA 12. CONSTRUCCIÓN DEL PUENTE MARC BASNIGHT EN PRIMER PLANO, Y PUENTE A SUSTITUIR (HERBERT C. BONNER) EN LA ZONA DERECHA DE LA FOTOGRAFÍA. [46]	55
FOTOGRAFÍA 13. VISTA GENERAL DEL CANAL DE PANAMÁ (PIXABAY.COM).....	56
FOTOGRAFÍA 14. DIQUE CON ELEMENTOS PREFABRICADOS EN L [40]	57
FOTOGRAFÍA 15. SISTEMA DE DECANTACIÓN Y BOMBEO DE ARENA. PUERTO DE DURBAN [40].....	58
FOTOGRAFÍA 16. CONSTRUCCIÓN DEL NUEVO MUELLE EN LA ZONA INFERIOR DERECHA DE LA FOTOGRAFÍA [45]	59
FOTOGRAFÍA 17. PUENTE STOREBAELT (MARTIN FALBISONER. COMMONS.WIKIMEDIA.ORG).....	60
FOTOGRAFÍA 18. THE CONFEDERATION BRIDGE (DENNIS JARVIS. HTTPS://WWW.FLICKR.COM/PEOPLE/ARCHER10/).....	61
FOTOGRAFÍA 19. ELEMENTOS DE HORMIGÓN ARMADO COLOCADOS EN CARRERA DE MAREAS PARA ENSAYAR INHIBIDORES DE CORROSIÓN [57]	69
FOTOGRAFÍA 20. CURADO SUPERFICIAL CON AGUA POR ASPERSIÓN (HTTPS://SHUTTERSTOCK.COM).....	89
FOTOGRAFÍA 21. ÁRIDO LIGERO DE ARCILLA EXPANDIDA. (HTTPS://WWW.ARLITA.ES)	89
FOTOGRAFÍA 22. POLÍMEROS SUPERABSORBENTES. (HTTPS://WWW.SAPGEL.COM)	89
FOTOGRAFÍA 23. FIBRAS DE CELULOSA. (HTTPS://INFORCEGLOBAL.COM)	89
FOTOGRAFÍA 24. DETALLE DE LA EJECUCIÓN DE LA LOSA DE HORMIGÓN DE UN PUENTE. EL COLOR VERDE DE LAS ARMADURAS SE DEBE A QUE ESTÁN REVESTIDAS CON RESINA EPOXI. [123]	100
FOTOGRAFÍA 25. UBICACIÓN DE LOS PUENTES FABRICADOS EN EL ESTADO DE INDIANA EN 2013. [123]	100
FOTOGRAFÍA 26. ESTUDIO DE LA CONSERVACIÓN DE PLATAFORMA DE ALMACENAMIENTO DE CARGAS (UNIN PACIFIC) CONSTRUIDO EN 2005 (DALLAS, TX, EEUU) TRAS 8 AÑOS DE USO [125]	100
FOTOGRAFÍA 27. PLATAFORMA DE HORMIGÓN ALIGERADO EN CONSTRUCCIÓN. PROYECTO FLOTAGEN. [131][132].....	103
FOTOGRAFÍA 28. PLATAFORMA FLOTAGEN EN ACTIVO DESDE 2019. [131][132]	103

FOTOGRAFÍA 29. PLATAFORMA SOUTH ARNE (1999) [135].....	103
FOTOGRAFÍA 30. TARSUUT ISLAND (1981) HECHA A BASE DE CAJONES SUMERGIBLES ALIGERADOS [136]	103
FOTOGRAFÍA 31. BARCOS DE HORMIGÓN ALIGERADO (SENTIDO HORARIO DESDE ARRIBA A LA IZQUIERDA) PERALTA FABRICADO EN 1920, VIDAL, ARMAND CONCIDERE, Y YOGN DE 1943 [137]	103
FOTOGRAFÍA 32(SAPGEL.COM)	104
FOTOGRAFÍA 33. MONITORIZACIÓN DE CORROSIÓN MEDIANTE ELECTRODOS DE NÍQUEL. [166]	109
FOTOGRAFÍA 34. VISTA DE LOS DOS MUROS FABRICADOS PARA EL ENSAYO, 2M X 1,5M X 0,05M. [166]	110
FOTOGRAFÍA 35. ENSAYO ASTM C 1698 Y POSICIONAMIENTO DE SENSORES DE FIBRA ÓPTICA EN EL ARMADO DEL MURO PARA SEGUIMIENTO Y CONTROL. [166]	110
FOTOGRAFÍA 36. EJECUCIÓN DE LA PLATAFORMA DE HORMIGÓN BAJO CARPA PARA PROTEGER DEL VIENTO Y DEL CALOR. [167].....	110
FOTOGRAFÍA 37. OBRA DE REPARACIÓN DE DEPÓSITO DE AGUA, EN THÜRINGEN, ALEMANIA, CON PSA MEDIANTE MORTERO PROYECTADO. [168]	110
FOTOGRAFÍA 38. APLICACIÓN DE HORMIGÓN PROYECTADO EN LYNBBY, DINAMARCA. [142]	110
FOTOGRAFÍA 39. MONTAJE FINAL DEL PABELLÓN DE LA COPA DEL MUNDO DE FÚTBOL DE 2006. [168]	111
FOTOGRAFÍA 40. NANO SÍLICE EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO. [188]	117

1. INTRODUCCIÓN. MEJORAS DEL HORMIGÓN PARA PREVENIR LA CORROSIÓN

El hormigón armado en ambiente marino está expuesto a mayor riesgo de corrosión de sus armaduras debido a la presencia de cloruros en el ambiente. Con el paso del tiempo, los cloruros exteriores avanzan a través del recubrimiento de hormigón, y cuando alcanzan concentración suficiente en las armaduras, la protección que tiene el acero por estar embutido en hormigón desaparece, quedando el armado desprotegido e iniciándose la corrosión.

Para evitar la corrosión de las armaduras se controlan, de forma simultánea, dos factores fundamentales: el espesor de recubrimiento colocado y la calidad del hormigón que conforma este recubrimiento.

Este estado del arte se centra en el estudio de aquellas herramientas que actúan sobre la calidad del hormigón para hacer que sus prestaciones sean óptimas y ralenticen lo máximo posible el acceso de los cloruros desde el exterior.

El documento se ordena desde las medidas más consolidadas para mejorar la durabilidad del hormigón hasta aquellas más novedosas y de las que sólo se tienen estudios de laboratorio.

El primer capítulo está destinado al estudio de los hormigones con adiciones puzolánicas. Estas adiciones ya están recogidas en la normativa. En España, el Código Estructural recomienda su uso en ambiente marino, y cuando la zona es de carrera de mareas y salpicaduras, incluso obliga a que se utilicen para garantizar la vida útil de las estructuras. En este capítulo se expone, en primer lugar, cuáles son las adiciones puzolánicas más comunes, sus características y cómo modifican las propiedades del hormigón. A continuación, se recoge de la bibliografía en qué manera afectan a los hormigones en ambiente marino, y se muestran ejemplos de obras ubicadas en este ambiente que las han utilizado. De esta manera, se ha podido constatar el aumento de la concentración de adiciones en el hormigón y cómo se combinan varias adiciones en un mismo hormigón para optimizar la durabilidad, sin perder propiedades mecánicas a edades tempranas.

El segundo capítulo se dedica a los inhibidores de corrosión, productos químicos que, cuando se utilizan como aditivo del hormigón en la concentración adecuada, pueden prevenir la corrosión del acero de armado, sin producir efectos adversos en las propiedades del hormigón. Se han recopilado los tipos de inhibidores que existen y cómo funcionan, diferenciando aquellos que se dosifican en el hormigón de los que se añaden sobre las superficies del hormigón ya colocado. Se recoge también la normativa que les aplica, cómo se puede evaluar su eficacia y, finalmente, qué productos comerciales existen en España y cómo ha sido su comportamiento en casos reales de aplicación en obras expuestas al ambiente marino.

El tercer capítulo se centra en los hormigones autocurables. Optimizar la calidad del recubrimiento depende, tanto de la adecuada selección de los materiales que forman el hormigón, como de su correcta ejecución. Para ello, uno de los factores determinantes es llevar a cabo un curado adecuado del hormigón. Una posibilidad novedosa para alcanzar este objetivo es la utilización de hormigones autocurables, para lo cual se adiciona al hormigón un componente con capacidad para retener agua y liberarla en el hormigón ya endurecido durante las 72 horas siguientes a la puesta en obra. Estos compuestos para el autocurado cobran mucha relevancia cuando las exigencias al hormigón son muy altas, lo que obliga a dosificar con elevados contenidos de cemento y relaciones agua/cemento muy bajas. Ahora bien, también se han identificado aplicaciones prácticas cuando las condiciones ambientales son adversas y favorecen el secado superficial del hormigón. Las dos opciones principales que se recogen en este documento son los áridos ligeros y los polímeros superabsorbentes. En ambos casos se expone cómo se caracterizan y dosifican estos componentes en el hormigón, cómo afectan a las propiedades del material, así como ejemplos prácticos de aplicación.

Finalmente, el capítulo cuarto se dedica a las nano adiciones. El uso de materiales nanométricos en el hormigón es muy novedoso y se encuentra actualmente en fase de investigación. La adición más estudiada en el hormigón es la nano sílice, que actúa como nano adición puzolánica en el hormigón.

En este capítulo se compara la eficacia de la nano sílice frente al uso de micro sílice (humo de sílice), adición normalizada y tratada en profundidad en el primer capítulo. Se evalúa cómo afecta esta nano adición a las propiedades reológicas, mecánicas y de durabilidad del hormigón. A continuación, se valoran otras nano adiciones; entre ellas, la nano alúmina, que aumenta el módulo de elasticidad y la resistencia a la abrasión del hormigón; las nano fibras y nano tubos de carbono, cuya adición tiene el efecto de nano armado; las nano arcillas, que modifican la estructura final del cemento hidratado, mejorando las propiedades mecánicas y disminuyendo la permeabilidad. Y, por último, se exponen las posibles aplicaciones del nano hierro, nano óxido de titanio y los nano cementos. Se finaliza el capítulo con una valoración del comportamiento frente a los procesos de corrosión de las nano adiciones más importantes.

2. HORMIGÓN CON ADICIONES PUZOLÁNICAS

Se conoce como adiciones a aquellos materiales inorgánicos, puzolánicos, o con hidraulicidad latente que pueden añadirse al cemento, mortero u hormigón, con la finalidad de mejorar algunas de las características físicas y/o químicas, o bien para conferirles algunas especiales [1].

En el caso de la adición al cemento, éstas se incorporan generalmente en el molino de cemento, junto con el clinker y el regulador de fraguado. Si la adición se hace a los morteros u hormigones, se añade a la mezcla como complemento de la cantidad de cemento o como sustitución de una parte, pero sin que esta sustitución de lugar a que la cantidad de cemento sea inferior a los mínimos especificados, en el caso español, en el Código Estructural [1].

Este capítulo se centra en la utilidad de 3 adiciones puzolánicas para mejorar la durabilidad del hormigón expuesto al ambiente marino: las cenizas volantes, las escorias granuladas de alto horno y el humo de sílice.

2.1. REACCIÓN PUZOLÁNICA DE LAS ADICIONES

La actividad puzolánica de una adición incluye todas las reacciones químicas que tienen lugar entre los componentes activos de la adición, la portlandita formada durante la hidratación del cemento portland y el agua.

De forma genérica, se puede indicar que la combinación de silicatos, aluminosilicatos o aluminatos con el Ca^{2+} o Ca(OH)_2 presentes en el agua como producto de la hidratación del cemento reaccionan dando productos hidratados con capacidad conglomerante. Se puede esquematizar la reacción como [2]:

A = Al_2O_3	$\text{AS} + \text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{C-S-H} + \text{C-A-H}$ (Los guiones representan estequiometría variable)
C = CaO	
H = H_2O	
S = SiO_2	

Los productos de reacción que se forman en estas reacciones entre la adición puzolánica y la portlandita son los mismos que se producen en la hidratación del cemento, ya que la composición química del cemento y de la mezcla adición-portlandita son similares (Figura 2). Por tanto, diferentes tipos de adición puzolánica producirán los mismos aluminatos y silicatos hidratados [3]. De esta manera, la formación de nuevos silicatos cálcicos hidratados va a mejorar las propiedades mecánicas y va a disminuir la permeabilidad de la pasta de cemento hidratada, a la vez que permite fijar la portlandita, evitando problemas de lixiviación por aguas puras o ataque al hormigón por aguas ácidas, mejorando así la durabilidad de los hormigones con adiciones [1].

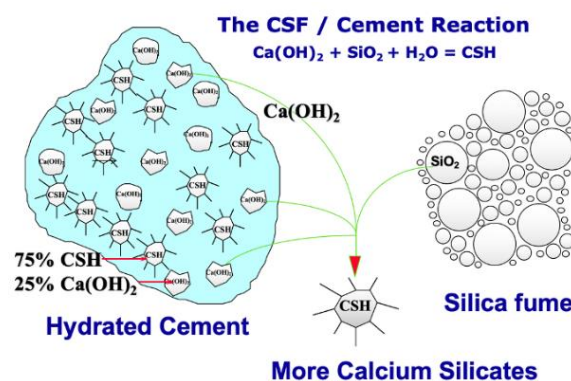


Figura 1. Reacción puzolánica en la pasta de cemento

(<https://scancemmaterials.com/silica-fume/>)

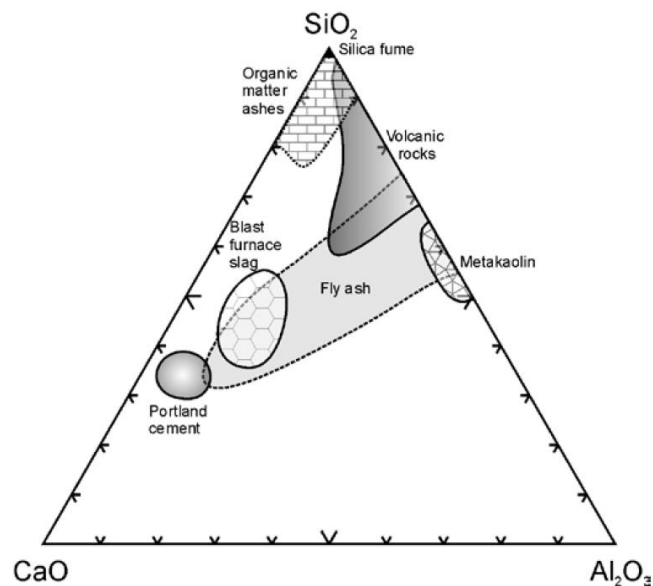


Figura 2. Diagrama ternario CaO-SiO₂-Al₂O₃ (wt%) situando la composición química principal de los principales tipos de adiciones (modified after Glasser et al. 1987) [2]

2.1.1. PUZOLANICIDAD Y MODIFICACIÓN DE LA RED POROSA DEL HORMIGÓN

Las adiciones puzolánicas reaccionan con la portlandita del hormigón, fijándola y formando nuevos silicatos cálcicos que van rellenando los huecos que ocupaba la portlandita y los que inicialmente deja la hidratación del cemento. Por tanto, las adiciones puzolánicas tienen la capacidad de modificar la red porosa del hormigón y, por tanto, su capacidad para contener y transportar agua.

El documento GEHO-CEB [4] indica que la permeabilidad del hormigón está decisivamente influida por la estructura porosa de la pasta de cemento, que a su vez se define por dos parámetros fundamentales:

- La **porosidad fundamental** está relacionada con los poros interconectados a través de los cuales es posible el transporte de líquidos y/o gases y/o el intercambio de sustancias disueltas.
- La **distribución del tamaño de los poros** influye sobre el tipo y velocidad de los mecanismos de transporte. El tamaño de los poros permite clasificarlos en: poros de compactación, poros de aire ocluido, poros capilares y poros de gel. Los poros capilares y los macroporos (aire ocluido y compactación) son los más estrechamente relacionados con la durabilidad.

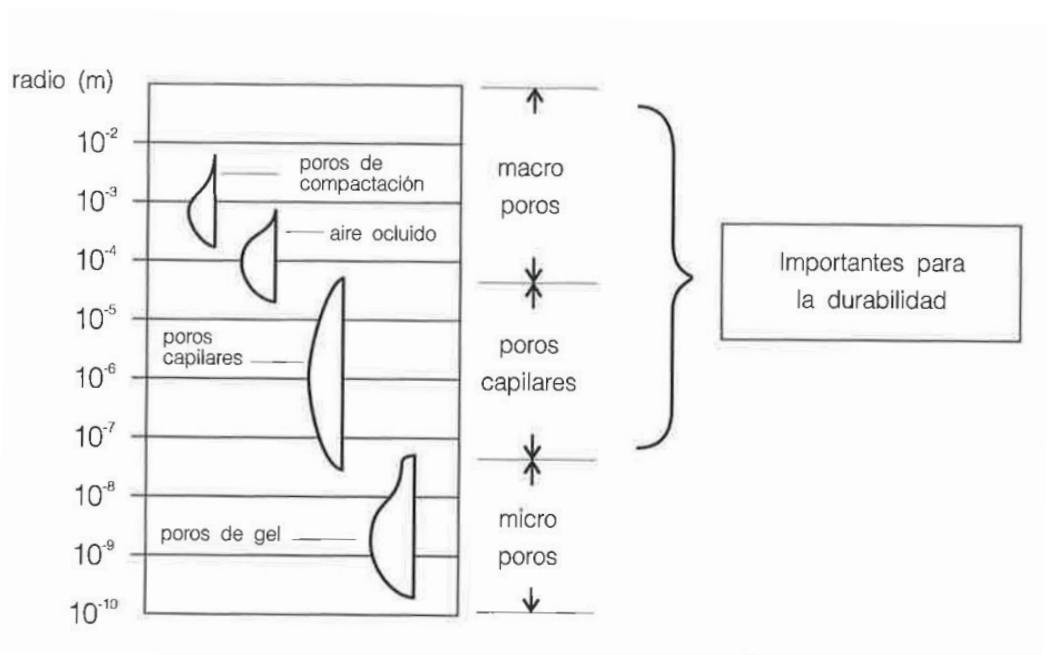


Figura 3. Red porosa del hormigón, según Setzer (Boletín nº12 GEHO – CEB) [4]

Entendido como se define la red porosa del hormigón, el manual de hormigón de Metha [5] define cómo actúan sobre ella las adiciones puzolánicas. Para ello, se apoya en el trabajo de laboratorio realizado con cementos con 0, 10, 20 y 30% de puzolana natural, ensayados con la misma relación agua-material cementante. Se evaluó la distribución de la red porosa del hormigón tras 28, 90 y 365 días (Figura 4) para obtener que, cuando se supera el 20% de adición, tras un año de curado, no se identifican en el hormigón poros superiores a 0,1 μm . Por tanto, se elimina gran parte de los poros importantes desde el punto de vista de la durabilidad, ya que la reacción puzolánica produce el afinamiento de su tamaño, transformando los huecos capilares grandes en una red microporosa.

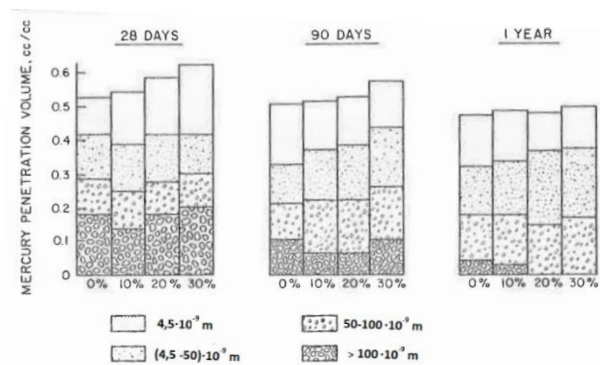


Figura 4. Distribución de poros en función del tipo de adición puzolánica. (METHA, P.K., MONTERIRO, P.J.M. Concrete. Structure, properties and materias) [5]

Son dos los procesos físicos de la reacción puzolánica que modifican la red porosa del hormigón:

- La formación de productos secundarios de hidratación del cemento (principalmente silicato cálcico hidratado) alrededor de las partículas puzolánicas, que tiende a llenar los huecos capilares grandes con material microporoso. El proceso de transformación de un sistema con huecos capilares grandes en un sistema microporoso se denomina **refinamiento del tamaño de poro**.
- La sustitución de cristales grandes y orientados de hidróxido cálcico por productos de reacción de baja cristalinidad, menor tamaño y más desorientados. Se produce, por tanto, el **refinamiento del tamaño de grano**.

También el documento Report nº7 de RILEM [6] muestra trabajos similares de evaluación de la distribución de poros del hormigón en función del porcentaje añadido, en este caso, de cenizas volantes.

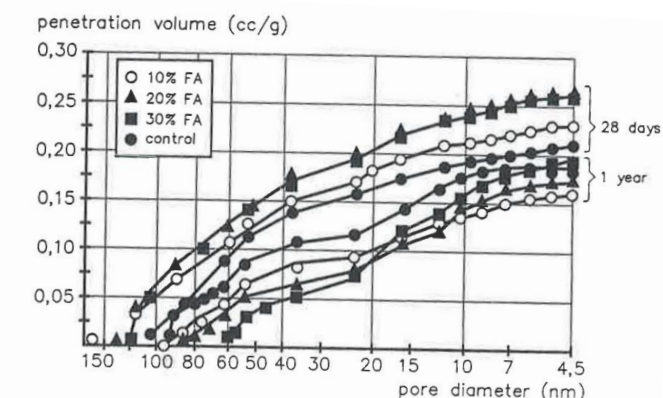


Figura 5. Perfil de porosimetría a 28 días y 1 año, en función del contenido de ceniza volante. (RILEM Report 7. Fly Ash in Concrete) [6]

Los resultados son similares en ambos estudios: las adiciones puzolánicas mejoran la permeabilidad del hormigón, refinando su red porosa.

2.1.2. CENIZAS VOLANTES

Las cenizas volantes son los residuos sólidos que se recogen por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados [7].

Para entender la reacción puzolánica de las cenizas en el hormigón, en primer lugar, hay que analizar los compuestos que forman una ceniza y cómo se presentan. Las cenizas volantes están compuestas [3,8] principalmente por esferas vítreas formadas durante el enfriamiento rápido del residuo de combustión del carbón pulverizado. La composición de estas esferas depende mayormente de la composición del carbón original y de la temperatura. Es la composición de la fase vítrea de las cenizas la que determina su reactividad, al ser la sílice amorfa en el vidrio la responsable principal de la actividad puzolánica de las cenizas, ya que reacciona con la portlandita para formar gel CSH.

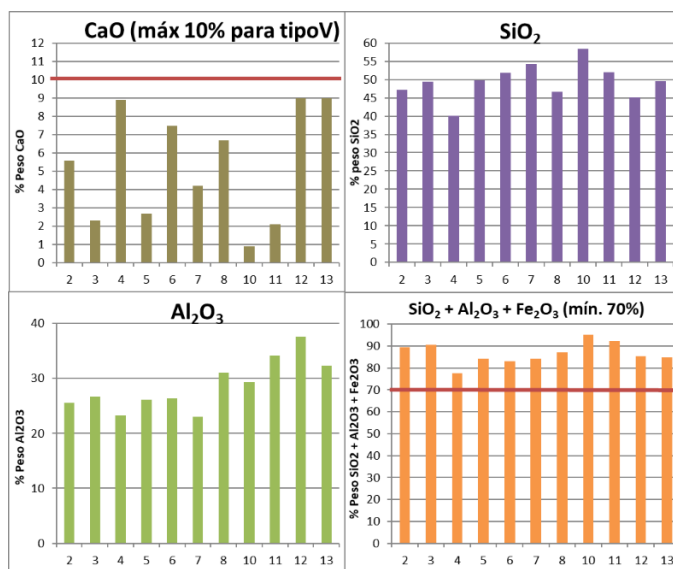


Figura 6. Composición química de 13 cenizas españolas (2002) [9]

Además del contenido en sílice vítrea y aluminio, las mayores diferencias en la fase vítrea están en la cantidad de calcio que contienen. Los carbones con bajo contenido de calcio (antracita, bituminosos y algunos lignitos) dan partículas vítreas de aluminosilicatos. Los carbones sub-bituminosos y algunos lignitos resultan en aluminosilicatos cálcicos.

Los efectos de las cenizas volantes sobre el hormigón son [1,10]:

- En el hormigón fresco:
 - Aumento del tiempo de fraguado, tanto del inicio como del final del mismo, permitiendo reducir la cantidad de agua para una consistencia concreta.
 - Aumento de la cohesión y trabajabilidad del hormigón.
 - Reducción de la exudación y segregación.
 - Al disminuir la cantidad de cemento, disminuye el calor de hidratación.
 - Aumento del volumen de material cementante, al ser la densidad de las cenizas inferior a la del cemento.
- En el hormigón endurecido:
 - Si se mantiene el hormigón en medio húmedo y a temperatura moderada, la resistencia a largo plazo puede llegar a superar a la resistencia del hormigón sin cenizas volantes.
 - La resistencia inicial se reduce.
- Durabilidad:
 - La reserva alcalina de los hormigones con cenizas puede ser menor que la de los fabricados sin ellas. Sin embargo, no modifica considerablemente la protección de las armaduras ya que, aunque puede disminuir la reserva alcalina, aumenta su impermeabilidad.

2.1.2.1 Tipos de cenizas en España

Las cenizas volantes adicionadas durante la fabricación del cemento, (Anejo 3 de la RC-16) [11] pueden ser silíceas (V) o calcáreas (W). Las primeras tienen propiedades puzolánicas; las segundas pueden tener, además, propiedades hidráulicas.

La ceniza volante silícea (V) es un polvo fino de partículas esféricas que tiene propiedades puzolánicas. Consta esencialmente de dióxido de silicio reactivo (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3). El resto contiene óxido de hierro (Fe_2O_3) y otros compuestos.

El contenido de dióxido de silicio reactivo no será inferior al 25% en masa.

La proporción de óxido de calcio reactivo (CaO) será menor del 10,0% en masa, y el contenido de óxido de calcio libre, determinado por el método descrito en la norma UNE-EN 451-1, no excederá del 1,0% en masa. Las cenizas volantes que tienen un contenido de óxido de calcio libre superior al 1,0% en masa, pero inferior al 2,5% en masa son también aceptables con la condición de que el requisito de la expansión (estabilidad) no sobrepase los 10 mm cuando sea ensayada conforme a la norma UNE-EN 196-3, usando una mezcla de un 30% en masa de ceniza volante silícea y un 70% en masa de un cemento tipo CEM I.

La ceniza volante calcárea (W) es un polvo fino que tiene propiedades hidráulicas o puzolánicas. Consta esencialmente de óxido de calcio reactivo (CaO), dióxido de silicio reactivo (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3). El resto contiene óxido de hierro (Fe_2O_3) y otros compuestos. La proporción de óxido de calcio (CaO) reactivo será superior a un 10 % en masa. Si esta proporción no supera el 15% en masa se exigirá, además, que el contenido en masa de dióxido de silicio (SiO_2) reactivo sea superior al 25%.

En caso contrario, su resistencia a compresión, determinada conforme a la norma UNE-EN 196-1, será de al menos 10 N/mm^2 a 28 días.

La ceniza, como componente del cemento, deberá cumplir también lo especificado en el Anejo 2 de la RC-16 [11]:

- la relación $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$, en tanto por ciento en masa, debe ser superior a 3,5, siendo CaO el óxido de calcio reactivo definido en la norma UNE-EN 197-1.
- la ceniza volante silíceas molida a finura Blaine equivalente a la del cemento de referencia, con una tolerancia de $\pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$, y mezclada con éste en proporción cemento/material puzolánico igual a 75/25 en masa, deberá cumplir el ensayo de puzolanidad a la edad de 8 días o 15 días, según la norma UNE-EN 196-5.
- La ceniza volante silíceas (V) molida a finura Blaine equivalente a la del cemento de referencia ($\pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$) y mezclada con éste en proporción cemento/ceniza o puzolana natural igual a 75/25 en masa, deberá presentar una resistencia a compresión a la edad de 28 días igual o superior al 75 por ciento de la resistencia del cemento de referencia a la misma edad (índice de actividad resistente, IAR), según el método de ensayo de la norma UNE-EN 196-1. El cemento de referencia, tanto para el ensayo de puzolanidad como para el de resistencia, será el CEM I con un contenido en clínker de $\text{C3A} \leq 5,0\%$.

Cuando las cenizas volantes se adicionan al hormigón, el Código Estructural [7] no diferencia tipos de ceniza (V o W) como hace la RC-16 [11], aunque la limitación al calcio que realiza la norma implica que sólo se pueden utilizar cenizas silíceas (V). Además, no se fijan límites al contenido de SiO_2 reactiva, pero se evalúa indirectamente a través del Índice de Actividad Resistente.

Aunque están reglamentadas, las cenizas calcáreas no se utilizan en cementos puzolánicos, y no se pueden adicionar al hormigón, por tanto, el estudio se centrará en el uso de cenizas volantes silíceas ($\text{CaO} < 10\%$).

Tabla 1. Requisitos químicos. Cenizas volantes. Código Estructural [7]

(Límites expresados en masa de ceniza seca)

Cloruros	$\leq 0,10 \%$
Pérdida por calcinación	$\leq 5\%$: Categoría A
SO_3	$\leq 3,0 \%$
CaO libre	$\leq 2,5 \%$ (por encima del 1,5% hay que garantizar la estabilidad a volumen)
CaO reactivo	$\leq 10,0 \%$
Finura (retenidos en el tamiz 45 micras)	Clase N: $\leq 40\%$ Clase S: $\leq 12\%$
Índice de actividad	$\geq 75\%$ a 28 días $\geq 85\%$ a 90 días
Estabilidad a volumen	$< 10 \text{ mm}$
Agua necesaria para la muestra	$\leq 95\%$ de la del cemento de referencia (Sólo para categoría S)

Puzolanas naturales

Las puzolanas son sustancias naturales de composición silíceas o silico-aluminosa o combinación de ambas. Las puzolanas son también puzolánicas: finamente molidas y en presencia de agua reaccionan, a la temperatura ambiente normal, con el hidróxido de calcio disuelto $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ para formar compuestos de silicato de calcio y aluminato de calcio capaces de desarrollar resistencia.

Aunque el origen es muy distinto, la composición es similar y propiedades de las puzolanas naturales y de las cenizas volantes equivalentes.

Las puzolanas están compuestas esencialmente por dióxido de silicio reactivo (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3). El resto contiene óxido de hierro (Fe_2O_3) y otros óxidos. La proporción de óxido de calcio reactivo es de poca importancia para el endurecimiento. Las puzolanas deben prepararse correctamente, es decir, deben ser seleccionadas, homogeneizadas, secadas o tratadas térmicamente y pulverizadas, dependiendo de su estado de producción o de suministro. Las puzolanas naturales solo pueden adicionarse al cemento. Su adición directa al hormigón no está recogida en el Código Estructural.

En la normativa española, las exigencias a las puzolanas naturales como componente del cemento son las mismas que las exigencias a las cenizas volantes:

- El contenido de dióxido de silicio reactivo (SiO_2) no será menor del 25% en masa.
- la relación $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$, en tanto por ciento en masa, debe ser superior a 3,5.
- La puzolana molida a finura Blaine equivalente a la del cemento de referencia y mezclada con éste en proporción cemento/material puzolánico igual a 75/25 en masa, deberá cumplir el ensayo de puzolanidad a la edad de 8 días o 15 días. A 28 días tendrá un índice de actividad resistente superior al 75%.

Los tipos de cementos que se pueden obtener con cenizas volante (V) tienen un equivalente con propiedades similares en cementos con puzolana natural (P), siempre y cuando la composición de ambas adiciones sea similar.

En este capítulo, las propiedades del hormigón con cenizas volantes y la aplicación de esta adición a estructuras en ambiente marino se hace extensible a los hormigones con puzolana natural. Por ello, en los ejemplos de estructuras portuarias con ceniza volante se han incluido estructuras realizadas con puzolanas naturales.

2.1.2.2. Otras clasificaciones de cenizas volantes.

En el caso de Estados Unidos [12], ASTM C618 diferencia dos tipos diferentes de cenizas en función de su composición química elemental: clase C y clase F.

Los cuatro constituyentes principales de una ceniza varían de forma considerable: SiO_2 (35-60%), Al_2O_3 (10-30%), Fe_2O_3 (4-20%) y CaO (1-35%). La suma de los 3 primeros componentes (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) debe superar el 70% para que sea clasificada como ceniza de clase F, mientras que sólo debe superar el 50% para que sea de clase C. Las cenizas de clase C generalmente contienen más del 20% de CaO , por lo que la suma de silicio, aluminio y hierro es considerablemente inferior al 70%.

En Canadá [13] se emplea una división en tres grupos:

- Clase F: bajo contenido de calcio (< 8wt% CaO)
- Clase CI: contenido intermedio de calcio (8-20 wt% CaO)
- Clase CH: alto contenido de calcio (> 20wt% CaO)

Cuando se utilicen estudios de adiciones puzolánicas con clasificaciones de Estados Unidos o Canadá, se considerarán equivalentes a las cenizas silíceas europeas (V), las cenizas tipo F.

2.1.3. HUMO DE SÍLICE

El humo de sílice es un subproducto que se origina en la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón en hornos eléctricos de arco para la producción de silicio y ferrosilicio [7].



Figura 7. Esquema de obtención de silicio y microsílíce en la fábrica de Sabón. A Coruña [14]

Este material, también llamado microsílíce o sílice activa, es un producto de gran finura que se recoge en filtros de mangas, y cuya composición es de microesferas de sílice amorfa en un porcentaje comprendido entre el 85 y 98% [14].

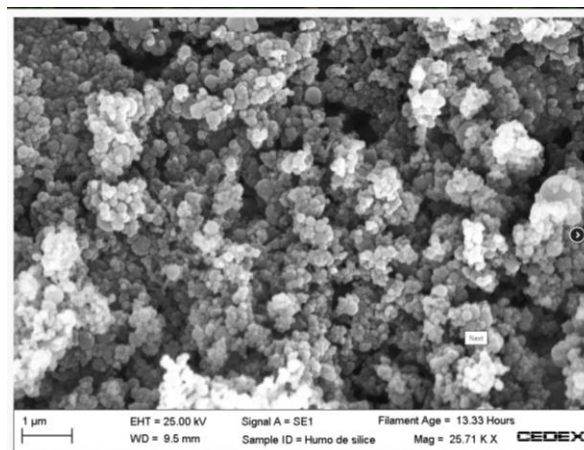


Figura 8. Microsílíce en el MEB [14]

La composición del humo de sílice variará en función del producto que se quiere obtener en el proceso industrial. La siguiente tabla muestra la composición del humo de sílice en España, en función del material de origen [14]. Se observa cómo, en todos los casos, el contenido en sílice amorfa es muy elevado.

Tabla 2. Composición química del humo de sílice [14]

COMPOSICIÓN (%)	SILICIO	FERRO-SILICIO	OTRAS ALEACIONES	HUMO DE SÍLICE PRODUCIDO EN ESPAÑA
SiO ₂	92	74-98	87	+95
C libre	2,6	2,5	1,7	-
SiC	1,8	0,2	0,5	-
MgO	0,6	0,6	1,0	0,22
Si libre	0,3	0,1	0,1	-
Fe ₂ O ₃	0,1	0,5-3	1,0	-
Al ₂ O ₃	0,2	1-2,5	0,3	-
CaO	0,5	0,3	6,0	0,68
Na ₂ O	0,1	1	0,2	0,10
K ₂ O	0,6	1	1,6	0,22
S total	0,2	0,4	0,6	-
SO ₄	-	-	-	0,076
Cl	-	-	-	0,006
Pérdida al fuego(1.000°C)	2,8	3,0	4,0	2,78

El humo de sílice es una adición puzolámica por ser un material muy rico en sílice amorfa. Esta actividad puzolánica es efectiva a partir del segundo día de fabricación del hormigón, y evoluciona con la edad. Se considera que a los 90 días la actividad puzolánica del humo de sílice ha finalizado [14]. La rapidez con que evoluciona esta adición puzolánica se relaciona con la elevada finura del humo de sílice que, con diámetro de partícula medio de 0,15 micras, aporta entre 50.000 y 100.000 partículas de humo por cada grano de cemento en el hormigón [15].

Pero la elevada finura del humo de sílice, además de acelerar la reacción puzolánica, modifica la trabajabilidad del hormigón: aumenta la cohesión, pero también aumenta la demanda de agua, siendo necesario el uso de superplastificantes para que la consistencia sea adecuada [15].

Al igual que sucede con el resto de las adiciones, el humo de sílice hace más homogénea a la red porosa del hormigón, disminuyendo el número de poros de mayor tamaño. La reducción de poros también hace que poros continuos se transformen en poros discontinuos, reduciendo por tanto la permeabilidad, y de esta manera, mejorando la durabilidad [16].

El humo de sílice mejora la resistencia a compresión del hormigón. La mayor ganancia se produce entre 3 y 28 días de edad.

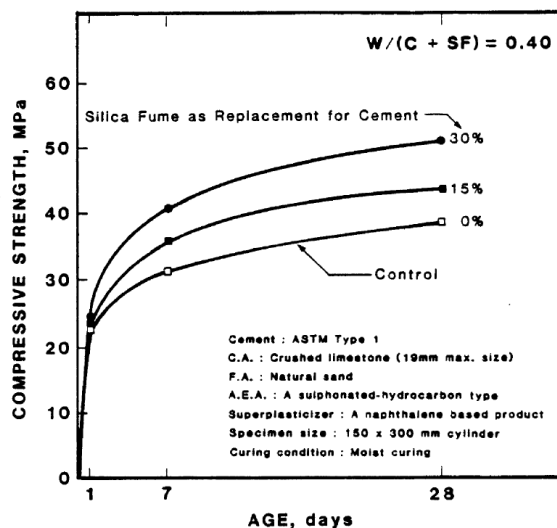


Figura 9. Efecto del humo de sílice en la ganancia de resistencia a compresión (ACI). Durabilidad. [16].

Las propiedades del humo de sílice en el hormigón (aumento de la cohesión, aumento de la resistencia a compresión y disminución de la porosidad) determinan sus aplicaciones principales [3]:

- Hormigón proyectado: el humo de sílice da cohesión al hormigón fresco, facilitando la puesta en obra y mejorando la eficiencia de las fibras.
- Hormigón de alta resistencia: con el uso de humo de sílice y superplastificantes se alcanzan resistencias de hasta 130 MPa en hormigones fabricados in situ. Trabajar con altas resistencias permite mejoras en el diseño, reduciendo secciones en elementos a compresión, o permitiendo el aumento de luces en elementos a flexión.
- Hormigón ligero estructural [17]: es un hormigón 25 a 30% más ligero que el hormigón estructural, que se obtiene sustituyendo todo o parte del árido grueso por árido ligero. Para alcanzar altas resistencias se incorporan al hormigón adiciones puzolánicas (entre ellas el humo de sílice) y superplastificantes, que permiten mantener la relación agua-material cementante por debajo de 0,45. El menor peso de este hormigón en puentes permite menos armado, mayores luces, recrecidos sin modificar cimentaciones, etc.
- Hormigón de alta durabilidad: se introduce para proteger al hormigón de la reacción álcali sílice y/o de los cloruros.

Humo de sílice en España

El humo de sílice, adicionado durante la fabricación del cemento (Anejo 3 de la RC-16) [11], debe cumplir las siguientes especificaciones:

- Contenido de dióxido de silicio amorfo de, al menos, el 85% en masa.
- Pérdida por calcinación inferior al 4% en pasa (empleando un tiempo de calcinación de una hora).
- Superficie específica (BET) de, al menos, 15 m²/g.

De esta manera se controla la finura, reactividad e impurezas del material.

El humo de sílice, junto con las cenizas volantes, son las únicas adiciones que pueden ser añadidas durante la fabricación del hormigón. En este caso, las características de la adición quedan fijadas por el Código Estructural, tal como se recoge en la Tabla 3.

Tabla 3. Requisitos esenciales del humo de sílice. Código Estructural [7]

Dióxido de silicio (SiO ₂)	≥ 85%
Cloruros	≤ 0,30 %
Pérdida por calcinación	< 4%
Sulfatos (SO ₃)	≤ 2,0 %
CaO libre	≤ 1,0 %
Superficie específica (m ² /g)	15,0 – 35,0
Índice de actividad resistente	≥ 100%
Silicio elemental	≤ 4,0 %

A diferencia de lo que ocurría con las cenizas volantes, no existen diferentes tipos de humo de sílice. Además, las exigencias a esta adición son iguales, independientemente de que se añadan en el cemento o durante la fabricación del hormigón.

Otras clasificaciones del humo de sílice.

En el caso de Estados Unidos, la norma ASTM C1240 [18] y la norma AASHTO M307 [19] indican las exigencias fijadas al humo de sílice para su utilización en el hormigón. La siguiente tabla recoge las exigencias de ASTM, similares a las españolas y a las de ASSTHO.

Tabla 4. Requisitos esenciales del humo de sílice. ASTM.

Dióxido de silicio (SiO ₂)	≥ 85%
Pérdida por calcinación	< 6%
Superficie específica (m ² /g)	≥15,0
Índice de actividad resistente	≥105%
Silicio elemental	≤ 4,0 %
Partículas de más de 45 micras	≤ 10,0 %

2.1.4. ESCORIAS DE ALTO HORNO

El alto horno [14] es la instalación utilizada para la obtención del arrabio, que a su vez es la materia prima con la que se fabrica el acero. El alto horno se alimenta con minerales de hierro, coque y fundentes. Los productos finales obtenidos son el arrabio y la escoria, que fluyen juntos en estado líquido hasta decantarse por diferencia de densidad y separarse.

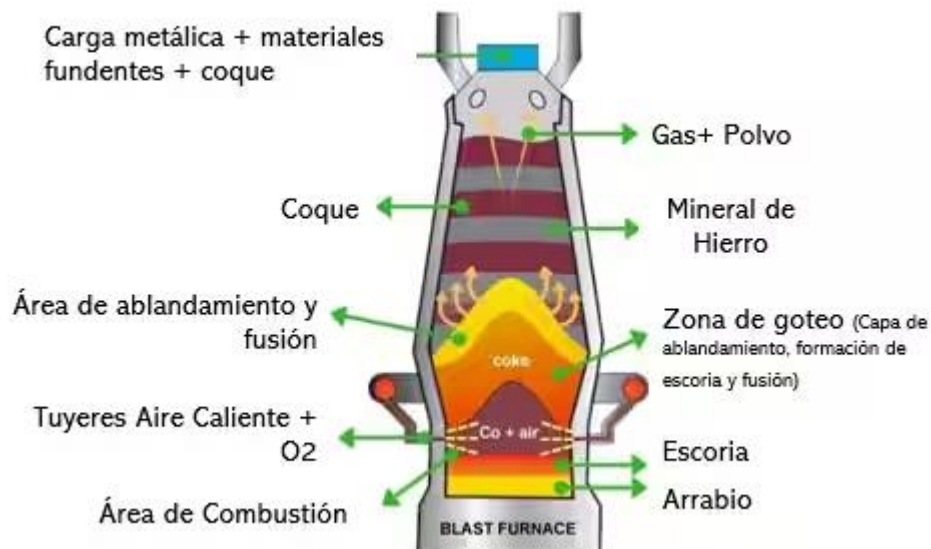


Figura 10. Esquema de alto horno (Web Thermofisher Scientific)

El tipo de escoria obtenido dependerá del proceso de enfriamiento empleado. En el cemento se utiliza la escoria granulada, que se obtiene al enfriar la escoria fundida sobre un chorro de agua fría, formándose partículas alveolares cortantes, similares a una arena. Esta escoria se seca y muele (finura Blaine de 400 a 500 m²/kg) hasta obtener una finura similar o menor a la del cemento portland.

La composición media de las escorias (datos de la factoría de Gijón [14]) son:

Tabla 5. Composición de las escorias [14]

Compuesto	Porcentaje
CaO	38-42
SiO ₂	32-37
MgO	7-9
Al ₂ O ₃	10-14
S	<1
FeO	0,4-0,8
MnO	0,2-0,6
TiO ₂	0,3-0,5
Índice basicidad (CaO +MgO)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	≤1,2
Índice de basicidad simple CaO/SiO ₂	≤1,3

La escoria granulada, al conservar su calor de cristalización, tiene una gran riqueza energética y una hidraulicidad latente que permite formar, en contacto con agua, una serie de productos hidratados que cristalizan dando origen a un cuerpo sólido y estable frente a la acción del agua. La reacción es mucho más lenta que en el caso del cemento, existiendo tres vías para acelerarla: utilización de activantes químicos, aumento de la superficie específica y aumento de temperatura. De las 3 vías, los activantes químicos es la más utilizada, y en especial la activación básica, que consiste en aumentar el pH de la disolución acuosa por encima de 12, acelerando la disolución de los componentes. Los activantes básicos más utilizados son el cemento y la cal.

Los productos principales de hidratación que se forman en la mezcla entre cemento portland y escorias son esencialmente los mismos que los formados en la pasta de cemento hidratada: silicato cálcico - alcalino hidratado (CSH), ya que cuando el cemento con escorias se hidrata, las escorias reaccionan con los hidróxidos sódico, potásico y cálcico para formar CSH adicional [20].

Las escorias en los cementos hacen que el hormigón sea más fácil de colocar y compactar. Así, los ensayos han mostrado cómo al aumentar el contenido en escorias es necesario disminuir la relación agua/material cementante para mantener igual la consistencia del hormigón.

Las escorias también producen un aumento claro en el tiempo de fraguado del hormigón. Una sustitución del 35 a 40% por escorias, produce un aumento de 1 hora en el tiempo de fraguado.

Respecto a las resistencias, estas se ven reducidas a edades tempranas. El porcentaje de reducción estará relacionado con el grado de finura del cemento con escorias. Si embargo, a edades mayores, los cementos con escorias pueden incluso sobrepasar la resistencia del hormigón equivalente con cemento portland.

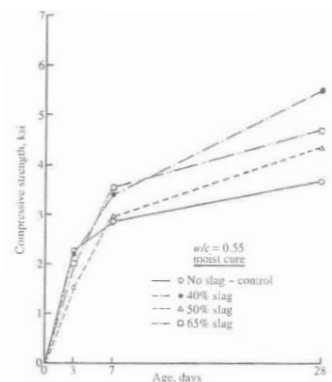


Figura 11. Resistencia a compresión del hormigón que contiene diferentes porcentajes de escorias, comparados con hormigón realizado sólo como cemento Portland [20]

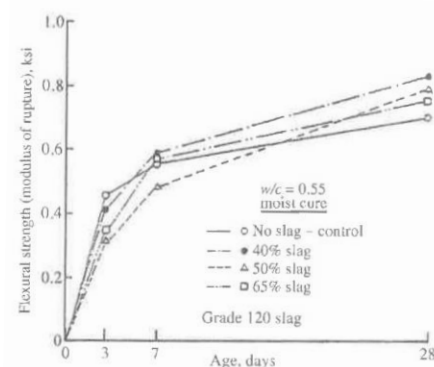


Figura 12. Resistencia a flexión del hormigón que contiene diferentes porcentajes de escorias, comparados con hormigón realizado sólo como cemento Portland [20]

El tiempo de curado es muy importante en el caso de los cementos con escorias. Los hormigones deben mantenerse en condiciones de temperatura y humedad adecuados durante el primer periodo de endurecimiento para que desarrolle toda su capacidad potencial de resistencia y durabilidad. A partir del 30% de escorias, el hormigón se hace aún más susceptible a la pérdida de resistencias por falta de curado.

La permeabilidad de los hormigones con escorias es muy inferior a la permeabilidad obtenida sin ellas. Y a mayor contenido de escorias, menor permeabilidad final se obtendrá. Como en el caso de las cenizas, la microestructura de la matriz cementante varía según avanza la reacción de las escorias con el hidróxido sódico, potásico y cálcico, que se genera en la hidratación del cemento Portland. Esta disminución de permeabilidad se traduce en una clara disminución de la penetración de los cloruros en el hormigón expuesto al ambiente marino.

Las escorias, desde un punto de vista estricto, no son una adición puzolánica, sino un componente del cemento con propiedades hidráulicas que se activa con el pH que aporta el clinker. Aun así, se incluye en el capítulo de las adiciones puzolánicas, ya que la mezcla escoria/cemento da productos de hidratación esencialmente iguales a los de la pasta de cemento y refinan la red porosa del hormigón, al igual que sucede con el humo de sílice o las cenizas volantes.

2.1.4.1 Escorias en España

La Instrucción para recepción de cementos RC-16 [11] indica que la escoria granulada de horno alto [11] debe cumplir:

- Estar constituida, al menos en dos tercios de su masa, por fase vítrea.
- Relación en masa $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2) > 1,0$.
- La suma de óxidos de calcio, magnesio y silicio $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2)$ no podrá ser inferior a dos tercios de su masa. El resto, contiene óxido de aluminio (Al_2O_3) junto con pequeñas cantidades de otros compuestos.

2.1.4.2 Otras clasificaciones de las escorias

La norma ASTM C989 caracteriza a las escorias que se van a utilizar como adición a morteros y hormigones. Se clasifican las escorias en 3 grupos, en función del índice de actividad que tengan. En el caso de esta adición, la actividad se evalúa comparando los resultados de resistencia de un mortero con cemento portland y de un mortero con un 50% de sustitución de cemento por escoria.

La Tabla 6 muestra los tipos de escorias, así como las exigencias físicas y químicas que la norma fija para ellas.

Tabla 6. Composición de las escorias

Propiedades físicas		
Cantidad retenida en el tamiz de 45 micras		20
Contenido de aire de mortero de escorias (%máximo)		12
Propiedades químicas		
Máximo Contenido de sulfuros (%S)		2,5
Contenido máximo de sulfatos (%SO ₃)		4
Índice de actividad de las escorias (50/50)		
	Índice de actividad 7 días	Índice de actividad 28 días
Grado 80	---	70
Grado 100	70	90
Grado 120	90	100

2.1.5. MÁXIMO CONTENIDO DE ADICIONES PUZOLÁNICAS

2.1.5.1. España

Las **cenizas volantes** pueden ser un componente del cemento. En este caso, en España se regula según la Instrucción para la Recepción de Cementos (RC-16) [11]. Los cementos con cenizas volantes que recoge la Instrucción son:

Tabla 7. Cementos con cenizas volantes según RC-16 [11]

CEM II	Cemento Portland con cenizas volantes	CEM II/A-V	6-20% cenizas
		CEM II/B-V	21-35% cenizas

Por tanto, el cemento con mayor contenido de **ceniza posible** tendrá un **35%**. Lo mismo sucede con las **puzolanas naturales** (P).

En el caso del **humo de sílice**, el único cemento que recoge la Instrucción es:

Tabla 8. Cementos con humo de sílice según RC-16 [11]

CEM II	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D	6-10% humo de sílice
--------	-------------------------------------	------------	----------------------

Por tanto, ningún cemento podrá exceder el **10 % de humo de sílice**.

Finalmente, en el caso de **las escorias**, los tipos de cementos que define la Instrucción RC-16 son:

Tabla 9. Cementos con humo de sílice según RC-16 [11]

CEM II	Cemento Portland en escoria	CEM II/A-S	6-20% escoria
		CEM II/B-S	21-35% escoria
CEM III	Cemento de alto horno	CEM III/A	36-65% escoria
		CEM III/B	66-80% escoria
		CEM III/C*	81-95% escoria

* No permite su uso el código estructural para hormigón armado

El mayor contenido de escorias de un hormigón armado en ambiente marino será del 80%.

Las cenizas volantes y el humo de sílice también pueden ser **adiciones al hormigón**, en cuyo caso quedan reguladas por el Código Estructural (la normativa no prohíbe adicionar escorias, pero requiere de un estudio específico). En ambos casos, se utilizará en el hormigón un CEM I. El contenido máximo de cenizas volantes es del 35% del peso de cemento, y en el caso del humo de sílice, del 10% del peso de cemento. En hormigón pretensado, el contenido de cenizas se baja hasta el 20% del peso de cemento.

Suponiendo un hormigón con 350 kg/m³ de CEM I, se podrá añadir a cada metro cúbico 122,5 kg de cenizas volantes o 35 kg de humo de sílice, resultando en un 26% y 9% de adición en porcentaje de material cementante, respectivamente.

Finalmente, los cementos españoles pueden contener más de una adición puzolánica. Son los cementos puzolánicos y los cementos compuestos.

Tabla 10. Cementos con más de una adición según RC-16 [11]

CEM IV	Cemento puzolánico	CEM IV/A	11-35% de ceniza, puzolana y/o humo de sílice*
		CEM IV/B	36-55% de ceniza, puzolana y/o humo de sílice*
CEM V	Cemento compuesto		18-30 de puzolana y/o ceniza
		CEM V/A	18-30% de escorias
			40-64% Clinker
		CEM V/B**	31-49% de puzolana y/o ceniza
			31-49% de escorias
			20-38% Clinker

* El porcentaje de humo de sílice está limitado al 10%

**No permite su uso el código estructural para hormigón armado

Por tanto, **los cementos IV permiten aumentar el contenido en cenizas más humo de sílice hasta alcanzar el 55% de adición puzolánica (con un máximo de 10% de humo de sílice).**

Finalmente, los **cementos V** permiten, además, mezclar cenizas con escorias. En el caso de hormigón armado estructural, se podrá adicionar **como máximo un 30% de cenizas más un 30% de escorias.**

2.1.5.2. Estados Unidos y Canadá

La mayor parte de los cementos utilizados en construcción en Estados Unidos son cemento Portland, según las especificaciones de la norma ASTM C 150, o cementos con adiciones, según la norma ASTM C 595.

La ASSHTO (American Association of State Highway and Transportation Officials) tiene normas equivalentes (M85 para cemento Portland y M240 para cementos con adiciones); y lo mismo sucede con la normativa canadiense (Canadian Standards Association CSA). Así, la norma CAN/CSA 3—A5—M88 designa al cemento Portland en cinco clases diferentes (Types 10, 20, 30, 40, or 50), correspondiendo a los cinco tipos de cemento portland que define la norma ASTM C 150 (Types I, II, III, IV, or V), y la norma CAN/CSA—A362 describe los cementos con adiciones.

Cuando los cementos puzolánicos están definidos por la norma ASTM C595 (cementos combinados puzolánicos), la norma considera cemento portland-puzolánico al cemento hidráulico consistente en la mezcla uniforme de cemento Portland o cemento Portland con escorias y componente puzolánico, obtenida moliendo ambos de forma conjunta o mezclado el cemento Portland con la ceniza finamente molida. Se definen los siguientes tipos de cemento:

- Tipo IS: Cemento Portland con Escorias. El límite superior para las escorias es del 95% del total de material cementante. Cuando se excede el 70% de escorias, el cemento puede contener también hidróxido cálcico.
- Tipo IP. Cemento Portland puzolánico. El contenido de adición puzolánica máximo será del 40% del material cementante.
- Tipo IT. Cemento Portland ternario. Con hasta 70% de la mezcla escoria + caliza + puzolana, en el que el contenido de puzolana no puede superar el 40% y el contenido de caliza no puede superar el 15%.

La misma norma ASTM C595 fija las condiciones que deben cumplir las diferentes adiciones para ser parte del cemento.

Tanto las escorias como las cenizas volantes pueden ser también adiciones directas al hormigón. Las condiciones que deben cumplir quedan descritas en las normas ASTM C618 y ASTM C989, para las cenizas y las escorias, respectivamente. Las escorias se suelen adicionar al hormigón entre el 25 y 70% del total de material cementante dosificado, según ACI [20], acorde a lo que la norma ASTM C595 utiliza para definir el cemento IS. En el caso de las cenizas adicionadas al hormigón, ACI no indica rangos recomendados, especificando tan solo que la proporción de cemento y adición debe ser seleccionada en cada caso acorde a las necesidades [8].

No define la normativa americana el cemento con humo de sílice. Por tanto, esta adición puzolánica sólo se adiciona en el hormigón. La norma ASTM C1240 determina las condiciones que debe cumplir el humo de sílice cuando se utiliza como adición al hormigón. El manual de uso del humo de sílice en el hormigón, editado por el US Department of Transportation [15], indica que, para hormigones de altas prestaciones, el contenido típico de humo de sílice que se utiliza está entre el 4 y el 15% del peso de cemento.

2.2. **ADICIONES EN HORMIGÓN EXPUESTO AL AMBIENTE MARINO**

El American Concrete Institute edita una guía para el diseño y construcción de estructuras portuarias y costeras de hormigón (ACI 357.3R-14. [21]). Este documento indica que estas estructuras deben realizarse con un hormigón específicamente diseñado para las condiciones ambientales severas a las que están expuestas. Y en este sentido, se indica que la reducción de la permeabilidad del hormigón y la prevención de reacciones químicas expansivas, como la reacción álcali árido o el ataque por sulfatos, se pueden prevenir por el uso de cenizas volantes, escorias o humo de sílice, como parte del material cementante. Anterior a esta guía, se lleva a cabo una guía para el diseño y construcción de estructuras

fijas offshore (ACI 357R-84 Reapproved 1997. [22]). De igual manera, en el apartado destinado a materiales y durabilidad, se vuelve a indicar que el uso de materiales puzolánicos mejora la protección frente a la corrosión del armado de estas estructuras. Finalmente, el documento ACI más actualizado es un estado del arte sobre estructuras de hormigón flotantes (ACI357.2R10. [23]). Cuando se valora el hormigón empleado en estas estructuras, se indica que este hormigón requiere frecuentemente del uso de adiciones puzolánicas.

Por tanto, el uso de adiciones puzolánicas (cenizas volantes, escorias y/o humo de sílice) disminuye de forma significativa la permeabilidad del hormigón y, por tanto, aumenta el tiempo necesario para que los cloruros alcancen el armado y se inicie la corrosión. Por ello, el hormigón en ambiente marino requiere frecuentemente del uso de adiciones puzolánicas que, junto con los superplastificantes, permiten disminuir al máximo su permeabilidad y, por tanto, maximizar su vida útil por corrosión [21–24].

Uno de los estudios más completos que se ha llevado a cabo para dar valor al uso de adiciones puzolánicas en ambiente marino es el llevado a cabo en la Isla de Moose, en el estado de Washington (Estados Unidos) [25]. Este proyecto de investigación, ubicado en el Atlántico Norte, se inicia en 1936 para el estudio del hormigón en ambiente marino. Desde entonces, se han llevado a cabo más de 40 programas de investigación en este tipo de ambiente. Los resultados obtenidos en hormigones con y sin adiciones puzolánicas situados en zona de carrera de mareas han mostrado que los hormigones que incorporan cenizas volantes, escorias y humo de sílice aumentan de forma significativa su resistencia a la penetración de los cloruros. Este beneficio parece incrementarse con el aumento del contenido de adición puzolánica. Hasta ahora, se conocen los resultados con contenidos de cenizas de hasta el 25%, de escorias hasta el 80% y de humo de sílice hasta el 20%. Actualmente, hay ensayos en curso para valorar el comportamiento de contenidos de hasta el 56% de cenizas volantes.

Decidir el contenido óptimo de adiciones, qué adición utilizar o si utilizar más de una no dependerá sólo de los resultados de durabilidad a largo plazo. Otros factores como la resistencia inicial del hormigón, la disponibilidad de materiales, el calor de hidratación o la necesidad de curado prolongado tienen que ser valorados para optimizar el contenido ideal de adición a emplear.

A continuación, se exponen de forma específica para cada adición puzolánica, los beneficios que aportan al hormigón expuesto al ambiente marino.

2.2.1. CENIZAS VOLANTES

El **American Concrete Institute (ACI)** [8] ha realizado una Guía para el uso de cenizas volantes en el hormigón. En este documento, el apartado 3.2 muestra la influencia que tienen las cenizas volantes en las propiedades del hormigón endurecido, y el apartado 3.2.10 expone que una de las propiedades que se mejora es la protección frente a la corrosión.

En primer lugar, es importante señalar que, aunque la reacción puzolánica puede bajar el pH del hormigón, al consumir Ca(OH)_2 , se ha demostrado que el ambiente en el interior del hormigón es similar en hormigones con y sin adición, manteniéndose, por tanto, la pasividad de las armaduras cuando el hormigón contiene cenizas volantes.

A esto, hay que sumar el efecto beneficioso de las cenizas al disminuir la velocidad de ingreso de agua, cloruros y oxígeno. La adición de cenizas volantes disminuye de forma significativa el coeficiente de difusión de cloruros en el hormigón. A edades cortas (28 días), la disminución puede ser pequeña, pero se hace muy importante con el paso del tiempo. Así, tras un año, puede ser significativo, y con el paso del tiempo, se llega al alcanzar una disminución respecto al mismo hormigón sin cenizas de un orden de magnitud.

En el mismo sentido, la asociación para el desarrollo de las cenizas publica un documento resumen del desarrollado por el centro de investigación británico **Building Research Establishment (BRE Nº 62)** para explicar el uso de cenizas volantes en ambiente marino [26]. En este documento se valora cómo mejora la resistencia del hormigón a los cloruros con la adición de cenizas volantes, mostrando los

perfiles de cloruros obtenidos tras sumergir en agua de mar hormigones con 0%, 20% y 40% de cenizas volantes durante dos años.

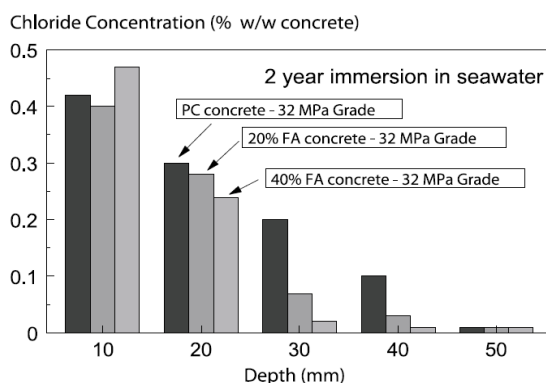


Figura 13. Penetración de cloruros en un hormigón de 32MPa fabricado con y sin cenizas volantes. [26]

Además de los perfiles de cloruros, se utiliza la resistividad del hormigón como herramienta para conocer los beneficios de las cenizas volantes para resistir ambiente agresivo por cloruros. Así, demuestra que el uso de cenizas volantes proporciona siempre hormigones de alta resistividad, mientras que hormigones fabricados con cemento portland son siempre hormigones de baja resistividad. A partir de estos resultados experimentales se muestran las siguientes figuras que recogen de forma numérica cómo hormigones de alta resistividad mejoran la vida útil de las estructuras en ambiente marino.

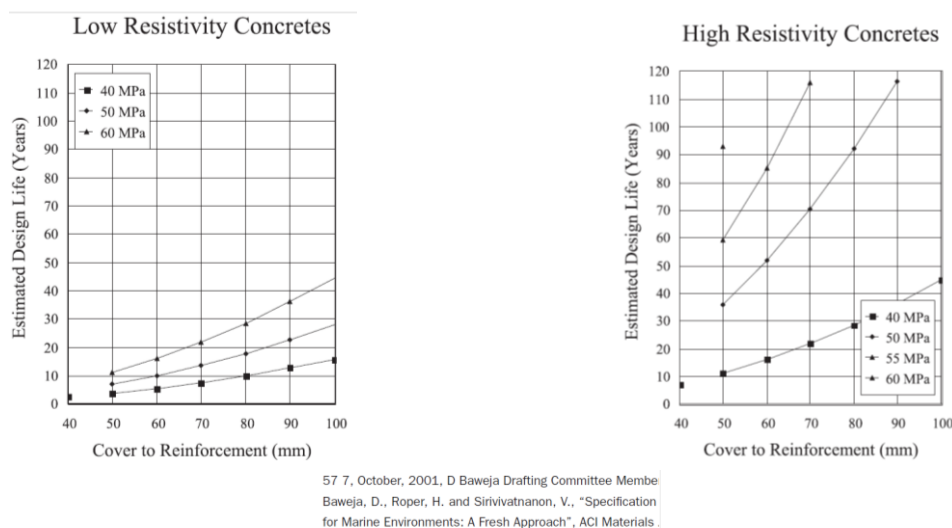


Figura 14. Vida útil estimada en función del espesor de recubrimiento y resistividad del hormigón. [26]

La **Portland Cement Association (PCA)** publica en 2007 un completo documento que recoge los beneficios de las cenizas volantes en el hormigón [27].

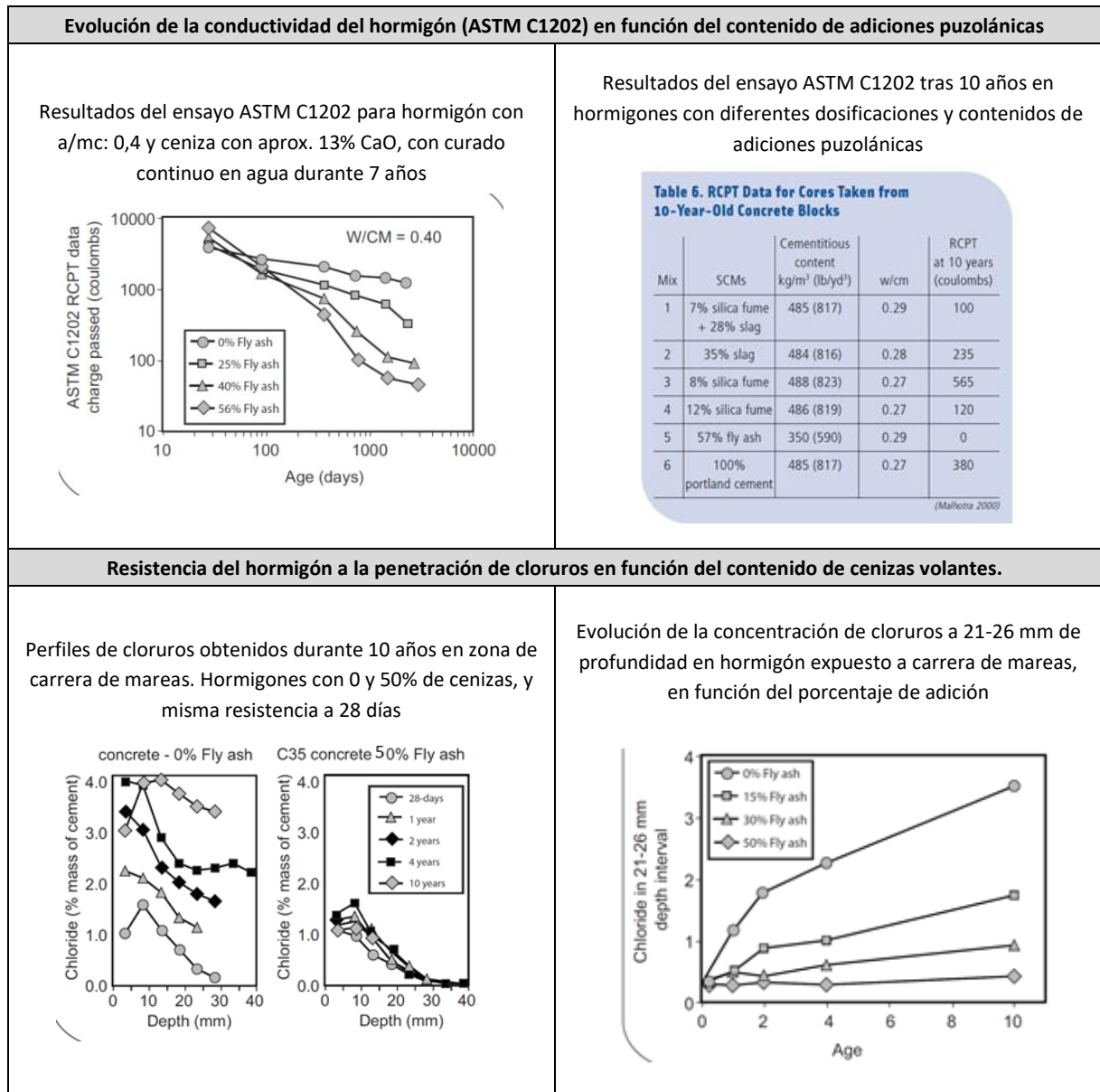
En primer lugar, indica que históricamente el contenido de cenizas en los hormigones se ha movido en el rango del 15% al 25% del total de material cementante. Actualmente, estos contenidos se están aumentando sensiblemente y, por ejemplo, niveles entre el 30 y 50% han sido utilizados en cimentaciones y presas para controlar los aumentos de temperatura. Aún más, se están estudiando dosificaciones incluso mayores, de entre el 40 y 60%, que proporcionan hormigones con buenas propiedades mecánicas y de durabilidad. Estos contenidos elevados de cenizas conllevan alargar los tiempos de fraguado y retardar las ganancias de resistencias, lo que puede retrasar los procesos constructivos. Por tanto, en cada obra concreta habrá que encontrar el porcentaje óptimo que maximice los beneficios económicos, ambientales y técnicos sin impactar en el proceso constructivo de la obra.

En el caso concreto de las estructuras en ambiente marino, el mismo documento de la PCA indica que las cenizas aportan beneficio al disminuir la permeabilidad al agua y a los gases, debido al refinamiento de los poros que produce la adición, tal como ya se ha expuesto anteriormente. Pero para medir la efectividad de estas adiciones, los ensayos de permeabilidad son difíciles de evaluar cuando se estudian hormigones de baja relación agua material cementante y adiciones puzolánicas.

Si en el documento del BRE se recurría a la resistividad, en este documento de la PCA se acude al ensayo también eléctrico propuesto por ASTM C1202 para conocer la eficacia de distintas adiciones, indicando que, aunque es un ensayo de conductividad y no de permeabilidad, es resulta un indicativo razonable de la resistencia a los cloruros de estos hormigones.

Las siguientes figuras resumen algunos de estos estudios, que demuestran la alta efectividad de las cenizas en la mejora del comportamiento del hormigón armado frente a la corrosión por cloruros.

Tabla 11. Estudios para la evaluación de la efectividad de las cenizas en mejorar la vida útil. [27]



Por tanto, parece que las cenizas volantes son un instrumento importante para mejorar la durabilidad del hormigón en ambiente marino.

2.2.2. HUMO DE SÍLICE

El manual para el uso del humo de sílice llevado a cabo por el **US Department of Transportation** muestra de forma gráfica las principales aplicaciones de esta adición, incluida la mejora de la resistencia del hormigón al ambiente marino.

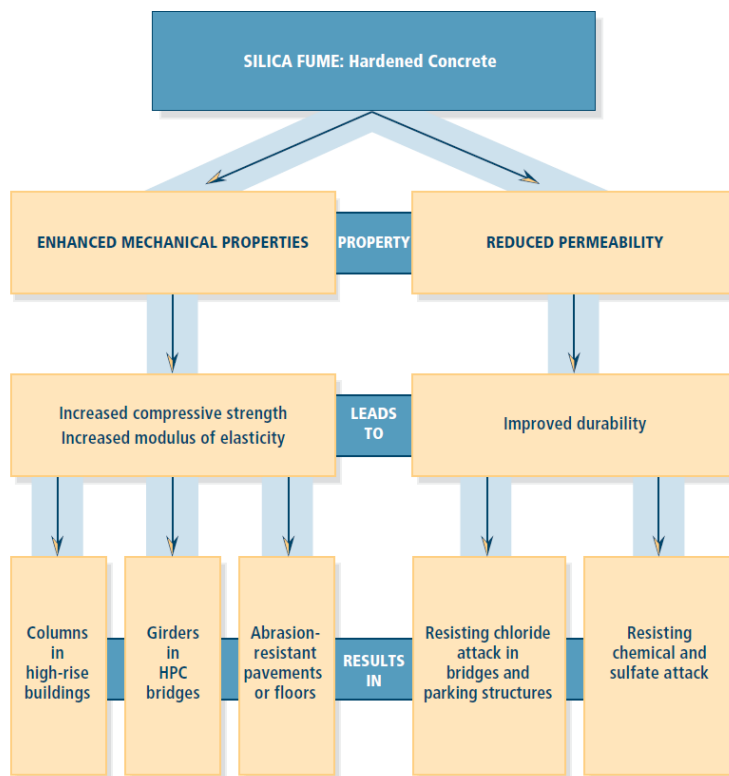


Figura 15. Propiedades y aplicaciones del hormigón con humo de sílice. [15]

Además, el **American Concrete Institute (ACI)** ha realizado una Guía para el uso del humo de sílice en el hormigón [16]. En este documento (ACI 243R96, Reapproved 2000: Guide for the Use of Silica Fume in concrete), el capítulo 6 está enfocado a las aplicaciones del humo de sílice.

El punto 6.12 indica que la resistencia que el humo de sílice aporta a la penetración de cloruros hace que esta adición sea importante para ambiente marino.

Diferentes agencias americanas han investigado intensamente la aplicación del humo de sílice en ambiente marino:

- El departamento de transporte de Florida demuestra que las pilas de puentes realizadas con hormigón con humo de sílice muestran un comportamiento significativamente mejor que las realizadas previamente con hormigón sin adicionar.
- El mismo departamento de Texas, y de Alabama realizan estudios similares con iguales conclusiones para la realización de pilas expuestas al ambiente marino.
- Igualmente, el departamento de Transporte de Maine utiliza el humo de sílice en puentes, muelles, diques exteriores, así como en otros elementos de hormigón de defensa del litoral.
- En la línea de ferrocarril del Pacífico sur se realizaron 192 elementos pretensados prefabricados para la construcción de 3 puentes con humo de sílice.

Otros estudios, como los realizados en un muelle sueco construido en 1977, en el que se han utilizado hormigones con y sin humo de sílice, o distintos estudios en hormigones en campo que recoge un trabajo de revisión realizado por centro noruego de investigación SINTEF [28], muestran las buenas prestaciones que el humo de sílice aporta al hormigón en ambiente marino.

También en 2017, la empresa productora de humo de sílice Elkem Silicon realiza un trabajo de revisión del papel del humo de sílice en el hormigón sostenible. Se recogen las siguientes estructuras en las que se ha empleado humo de sílice para prevenir la corrosión en ambiente marino [29]:

- El Puente de Oresund, entre Dinamarca y Suecia (construido entre 1995 y 1999), y el puente Bandra-Worli Sea en La India (inaugurado en 2009) usaron como material cementante opc+ms y opc+fa+ms.
- El Puente Nordhordland (inaugurado en 1994): hormigón ligero de 55MPa at 1900kg/m³ se utiliza para construir un puente flotante. El East Sea Bridge en Shanghai (inaugurado en 2005), de 32 km de longitud, utilizan cementos de 3 y 4 componentes para el hormigón en ambiente marino.

Finalmente, la publicación de 2003 realizada por M. Alexander y J. Mackechnie [30] realiza una correlación entre coeficientes de difusión medidos experimentalmente a los 3 años y ensayos eléctricos de laboratorio a 28 días. A partir de esta correlación, estudia cómo se comportan el humo de sílice, las cenizas volantes y las escorias en ambiente marino. Así, concluye que el cemento portland necesita recubrimientos muy elevados (75 mm y superiores), a lo que hay que sumar que es necesario alcanzar categoría resistente 60 o superior, lo que obliga a aumentar el contenido de cemento. Grandes espesores de recubrimiento y elevados contenidos de cemento ocasionan problemas de retracción y de temperatura de hidratación. Cuando se añade humo de sílice (10%), el recubrimiento necesario desciende hasta 60 mm. En el caso de las cenizas volantes y las escorias, la mejora en durabilidad es aún mayor, requiriendo sólo recubrimientos de 50 mm para garantizar la durabilidad.

2.2.3. ESCORIAS DE ALTO HORNO

El uso de cementos con escorias en hormigones de buena calidad reduce la permeabilidad del hormigón, lo que conlleva reducir la penetración de los cloruros que despasivan el armado en el hormigón [20][31].

Esta disminución de la permeabilidad se ve reflejada en el coeficiente de difusión que los hormigones con escorias presentan. Así, el estudio realizado por Ortega Et. Al. [32] evalúa el coeficiente de difusión en ensayos de laboratorio del hormigón con y sin escorias, en estado estacionario a partir de ensayos de resistividad en el hormigón saturado, y en estado no estacionario a partir del ensayo NTB-492.

Los resultados recogidos en la Figura 16 muestran cómo, a partir de 90 días, todos los resultados son mejores en hormigones fabricados con escorias (con contenido entre el 66 y 80%), que en hormigones fabricados con cemento portland.

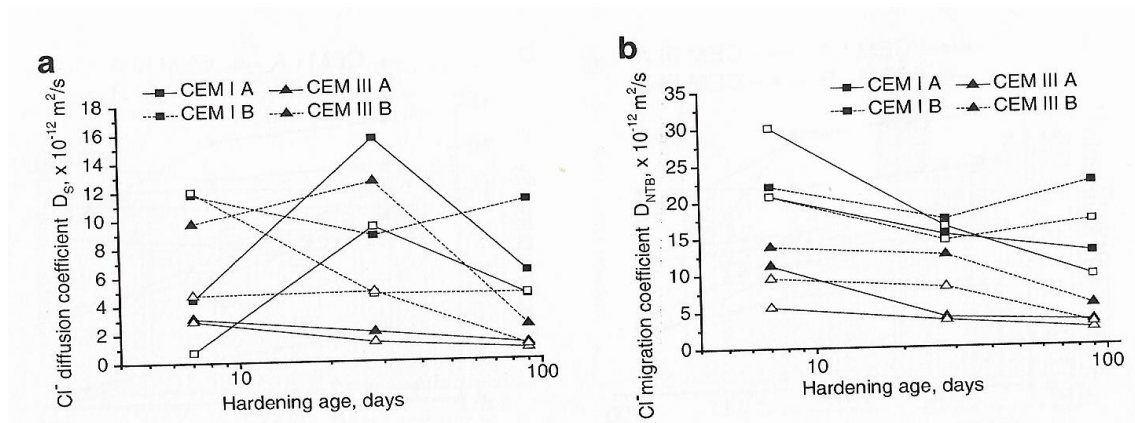


Figura 16. A la izquierda coeficiente de difusión en estado estacionario (a partir de la resistividad) y a la derecha coeficiente de difusión no estacionario a partir del ensayo NTB492. Puntos huecos corresponden a relación a/c 0,4 y los puntos rellenos a a/c 0,5. Las líneas continuas son morteros curados a 100% HR y 20°C; las líneas punteadas son morteros curados a 65%HR y 20°C. [32]

Resultados similares se obtienen en hormigones con diferentes contenidos de escorias y ensayados tras 90 días siguiendo el ensayo de difusión ASTM C 1556 [33].

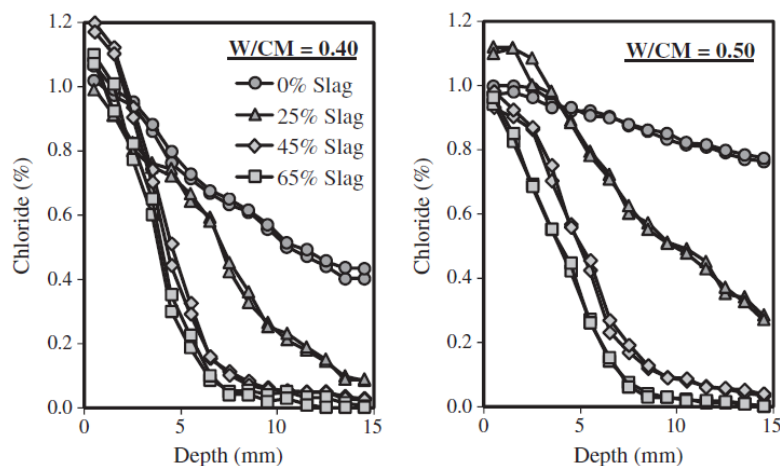


Figura 17. Efecto de las escorias en el hormigón tras curarse 90 días y ser ensayado en el ensayo de difusión ASTM C1556 [33].

Se observa claramente cómo aumentar el contenido de escorias se traduce automáticamente en mejor comportamiento del hormigón frente a los cloruros.

En el mismo sentido, se muestran los resultados obtenidos por Elkey, W, Et. Al [34], al evaluar la resistividad del hormigón con escorias (CEM III/B), con cenizas volantes (CEM II/B-V) y cemento Portland (CEM I).

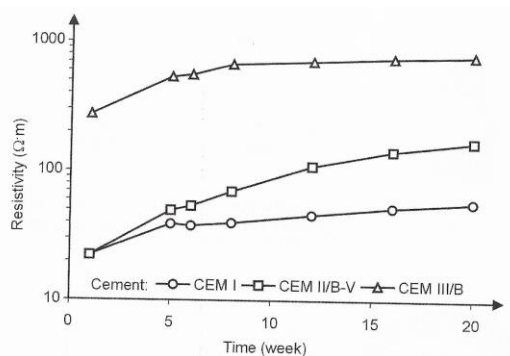


Figura 18. Hormigones con 3 cementos diferentes y a/c 0,45. [34]

El cemento con escorias se diferencia claramente del resto de cementos desde la primera semana, con resistividad 3 veces superior a la del resto de cementos. En cambio, el hormigón con cenizas volantes se comienza a diferenciar del cemento portland a partir de la octava semana. Por tanto, las escorias dan resistencias a los cloruros muy elevadas desde edades muy tempranas.

La experiencia más significativa de cementos con escorias en estructuras marinas se ubica en Holanda. Desde 1930 se han realizado muchas estructuras en ambiente marino con este tipo de cemento, y tras más de 50 años de vida de servicio se ha demostrado que la corrosión en estas estructuras es prácticamente inexistente. Además, estudios realizados a este respecto en el mar del norte han mostrado cómo hormigones sumergidos durante 17 años presentan coeficientes de difusión hasta 10 veces menores, y resistividades entre 3 y 10 veces más que el mismo hormigón realizado con cemento Portland.

2.2.4. CEMENTOS COMPUESTOS

Para mejorar las propiedades del hormigón, como en el caso de hormigones de altas prestaciones, se utilizan cementos ternarios: cementos con escorias y otras puzolanas, como el humo de sílice o las cenizas volantes. El uso de estos materiales se está incrementando [20].

La combinación de humo de sílice con cenizas o escorias permite alcanzar elevadas resistencias y durabilidades, sin retrasar sensiblemente el tiempo de endurecimiento del hormigón. Así, se proponen dos soluciones posibles [29]:

- 8-10% de humo de sílice con 20-30% de cenizas volantes.
- 6-10% de humo de sílice con 40-60% de escorias de alto horno.

Con este objetivo de conjugar altas resistencias, alta durabilidad y tiempos de endurecimiento rápidos, la combinación de escorias y humo de sílice encuentra aplicaciones en hormigones de altas prestaciones, como en la construcción de rascacielos (Scotia Plaza en Toronto o Society Townen en Ohio). También en la construcción de tableros de puentes (Ohio Department of Transportation define la dosificación con 30% de escorias, 4,5% de humo de sílice y a/mc de 0,38 para tal fin) [20].

De forma más concreta, el productor de microsílice Elkem Silicon [29] fija las siguientes características de hormigón para ser colocado en ambiente marino:

- La resistencia mínima debe ser de 45 MPa
- La relación agua-cemento no debe superar 0,38
- Adicionar humo de sílice
- El contenido de material cementante debe estar comprendido entre 380-450 kg/m³, incluyendo el 5 - 10% humo de sílice, incluyendo, además: cenizas volantes entre 25 – 40%, o escorias entre el 60 – 75%.
- El recubrimiento en todos los hormigones expuestos a ambiente marino debe ser de 75 mm.

La combinación de escorias con cenizas volantes ya se utiliza en usos comunes en Estados Unidos. Además, se ha aplicado en distintos campos: pistas de aterrizaje en Iowa, Minesota y Winsconsin; o en túneles para la construcción de contrapesos de hormigón en masa de bajo calor de hidratación [20].

2.3. NORMATIVA SOBRE ADICIONES PUZOLÁNICAS EN HORMIGÓN ARMADO EXPUESTO AL AMBIENTE MARINO

El beneficio de las adiciones puzolánicas para prevenir la corrosión en ambiente marino queda claramente reflejado en la bibliografía consultada. Por ello, las diferentes normativas terminan recogiendo esta tendencia, recomendando o imponiendo su uso para hormigones expuestos a los cloruros. A continuación, se recogen las normas más significativas.

2.3.1. ESPAÑA: CÓDIGO ESTRUCTURAL (2021) [7]

El Artículo 44 del Código Estructural fija los recubrimientos para ambiente marino. Se muestran los espesores necesarios para obtener 50 años de vida útil, en función del tipo de cemento utilizado.

Tabla 12. Recubrimiento para 50 años de vida útil

Tipo de elemento	Cemento	Recubrimiento, mm. (50 años de vida útil)		
		XS1	XS2	XS3
Hormigón armado	CEM III/A, CEM III/B, CEM IV, CEM II/B-V, CEM II/A-D u hormigón con adición de microsilíce superior al 6% o de cenizas volantes superior al 20%	25	30	45
	CEM II/B-S, B-P	30	35	65
	Resto de cementos utilizables	40	45	*

En el ambiente más agresivo, de carrera de mareas y salpicaduras (XS3), de forma implícita, se dificulta el uso de los cementos que no menciona, ya que se obliga a recubrimientos excesivos, desaconsejables desde el punto de vista de la ejecución del elemento. En el caso de los ambientes XS2 y XS1, sí es posible utilizar cementos incluso sin adiciones. Sólo se excluyen en ambiente marino las adiciones de esquistos calcinados, puzolana calcinada y cenizas volantes calcáreas.

Se desarrollan, a continuación, las exigencias para ambiente XS3, ya que son las más restrictivas.

En el caso de las **cenizas volantes**, se utilizarán cementos con concentración de **cenizas entre el 21-35%** de cenizas volantes (CEM II/B-V).

Aunque hasta ahora en este documento se ha tratado a la puzolana natural como una adición del cemento equivalente a las cenizas volantes, el Código Estructural las diferencia cuando el hormigón se ubica en ambiente marino. La normativa permite el uso de ambas adiciones en ambiente XS3, pero en el caso de las puzolanas naturales (CEM II/B-P; 21-35% de puzolana natural) se impone un aumento del recubrimiento de 20 mm, respecto a lo exigido a las cenizas volantes. Por tanto, **la normativa española, basándose en la experiencia de las materias primas disponibles en España, aunque reconoce la utilidad de las puzolanas naturales en el ambiente marino más agresivo, les presupone un peor funcionamiento que a las cenizas volantes, obligando a colocar mayor recubrimiento.**

Si se utilizan **escorias**, para obtener el mismo resultado que con las cenizas volantes, es necesario utilizar cementos CEM III/A o CEM III/B, es decir, **contenido de escorias entre el 36 y 80%**. Es posible disminuir el contenido de escorias hasta el 21%, pero en ese caso hay que aumentar el recubrimiento 20 mm.

Y para humo de sílice, se tendría que utilizar cemento CEM II/A-D u hormigones con más de un **6% de humo de sílice**.

Se pueden utilizar cementos formados por la **mezcla de cenizas volantes y humo de sílice (CEM IV)**. La suma de ambas adiciones puede variar en un rango entre el **11 y 55%**, estando el porcentaje de humo de sílice limitado a un máximo del 10%.

La instrucción RC-16 también incluye cementos que mezclan cenizas y escorias (CEM V). con un contenido máximo de cada adición del 30%. Sin embargo, **los cemento CEM V (cenizas más escorias) no aparecen dentro de los recomendados para ambiente XS3.**

En España no se pueden mezclar el humo de sílice y las escorias.

2.3.2. REINO UNIDO. MARITIME WORKS. PART 1-4: GENERAL – CODE OF PRACTICE FOR MATERIALS (BS 6349-1-4:2013) [35]

La norma inglesa BS 6349 proporciona recomendaciones para los materiales usados en el diseño y construcción de estructuras en ambiente marino.

Al igual que el Código Estructural, esta norma presenta una tabla de ambientes de exposición, recubrimientos, tipos de cemento, contenido mínimo de cemento y vida útil de la estructura. Se muestra, a modo de ejemplo, las exigencias para XS2/3 (de carrera de mareas) y XS3 (salpicaduras, spray) si se quiere alcanzar una vida útil de 50 años.

Tabla 13. Valores límites de dosificación y propiedades del hormigón, con árido de densidad normal y 20 mm de tamaño máximo, expuestos a corrosión de las armaduras en agua de mar del Reino Unido, para alcanzar una vida útil de 50 años

Compressive strength class ^{A)} , maximum water/cement ratio ^{B)} , ^{C)} and minimum cement or combination content (kg/m ³) ^{D)}											Permissible cement and combination designations with additional restrictions (where appropriate)
Nominal cover, in millimetres ^{E)} , ^{F)}											
30 + Δc	35 + Δc	40 + Δc	45 + Δc	50 + Δc	55 + Δc	60 + Δc	65 + Δc	70 + Δc	75 + Δc	80 + Δc	
XS2/3 – Frequently wetted lower tidal, backfilled											
—	—	C40/50 0.35 360	C35/45 0.40 360	C32/40 0.45 360	C28/35 0.50 340	C25/30 0.55 340	C20/25 0.55 340	C20/25 0.55 340	C20/25 0.55 340	C20/25 0.55 340	IIIA with 46% to 65% ggbs IIIB IIB-V+SR (25% to 35% fly ash) ^{G)}
—	—	—	C40/50 0.35 360	C35/45 0.40 360	C32/40 0.45 360	C28/35 0.50 360	C25/30 0.55 340	C25/30 0.55 340	C20/25 0.55 340	C20/25 0.55 340	IIIA with 36% to 45% ggbs IIB-V with 21% to 24% fly ash ^{G)}
—	—	—	—	—	—	—	—	C40/50 0.35 360	C35/45 0.40 360	C35/45 0.40 360	CEM I CEM II/A-L(LL), II/A, II/B-S
XS3 – Infrequently wetted upper tidal, splash/spray, “dry” internal faces of submerged structures											
—	—	—	C40/50 0.35 380	C35/45 0.45 360	C32/40 0.50 360	C28/35 0.55 340	C25/30 0.55 340	C20/25 0.55 340	C20/25 0.55 340	C20/25 0.55 340	IIIA with 46% to 65% ggbs IIIB with >66% ggbs IIB-V+SR (25% to 35% fly ash) ^{G)}
—	—	—	—	C40/50 0.35 380	C35/45 0.40 360	C32/40 0.45 360	C28/35 0.50 360	C25/30 0.55 340	C25/30 0.55 340	C20/25 0.55 340	IIIA with 36% to 45% ggbs IIB-V with 21% to 24% fly ash ^{G)}
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	C40/50 0.35 360	CEM I CEM II/A-L(LL), II/A, II/B-S

^{A)} Characteristic strength class: cylinder/cube (MPa). Lightweight aggregate concrete should conform to the equivalent strength classes.

^{B)} Maximum free water/cement ratio in accordance with BS EN 206-1:2000.

^{C)} Where there is difficulty in conforming to the strength required at 28 days because of the characteristics of the cement type or the combination then, provided that a systematic regime of checking is established to ensure conformity to the free water/cement ratio recommendation, the 28 day strength recommendation may be relaxed.

^{D)} Minimum cement content depends on maximum aggregate size (see Notes on Table 1, Table 2 and Table 3).

^{E)} Expressed as the minimum cover to reinforcement plus an allowance for deviation, Δc, to allow for workmanship and tolerance. An additional 10 mm should be allowed for prestressing strand.

^{F)} A dash (—) signifies that greater cover is recommended.

^{G)} The designation of cement type CEM IIB-V is deemed to contain 21% to 24% fly ash for the purposes of this table. The designation of IIB-V+SR contains 25% to 35% fly ash and is thus equivalent to a CEM IIB-V containing 25% to 35% fly ash as specified in BS EN 197-1.

Los dos ambientes indicados en la tabla 13 engloban el ambiente XS3 español. Comparando la tabla española e inglesa, esta segunda es menos restrictiva, ya que permite utilizar cementos sin adiciones, aunque emplear CEM I o cualquier CEM II/A obliga a recubrimientos superiores a 70 mm en carreras de marea y 80 mm en las salpicaduras y zona de spray.

Los cementos se agrupan en 3 calidades distintas:

- Las mejores prestaciones se obtienen con cementos que contengan entre 46 y 80% de escorias, así como con cementos con contenido de cenizas entre el 25% y 35%.
- En el segundo grupo, el contenido de cenizas está entre el 21 y 24%, y el de escorias entre el 35 y 45%.
- El tercer grupo engloba al resto de cementos puzolánicas (CEM II/A) y el cemento portland.

La normativa inglesa no contempla el humo de sílice de forma explícita en estas tablas para obtener los mismos resultados. Ahora bien, en los comentarios de la norma se indica que el humo de sílice puede ser beneficioso cuando se adiciona hasta un 10% del contenido total del material cementante, y también cuando se adiciona en un 5% en conjunción con cemento portland y cenizas o escorias.

2.3.3. ESTADOS UNIDOS. NAVAL FACILITIES ENGINEERING SYSTEM COMMAND (NAVFAC). 2021 [36]

El documento “Marine Concrete with Service Life Modeling”, realizado por “Naval Facilities Engineering Systems Command” (NAVFAC), es una guía de especificaciones que determina las exigencias para hormigón armado expuesto a ambiente corrosivo por cloruros cuyo proyecto exige una vida útil de servicio.

El documento define las exigencias de recepción y control del hormigón y sus componentes, y añade notas, que son recomendaciones que se deben introducir en el proyecto.

Sobre **el cemento**, indica el cuerpo del documento que:

- El cemento será tipo I, II o V. Deben tener contenido en C3A inferior al 10% y máximo contenido de álcalis del 0,8% Na₂O_{eq}.
- Los cementos deberían ser combinados con adiciones puzolánicas en el hormigón utilizado. Se consideran adiciones las cenizas volantes, escorias granuladas de alto horno, puzolanas naturales o calcinadas y cenizas ultrafinas.

Además, las notas añaden:

- Usar cemento Tipo II (resistencia media a los sulfatos) o Tipo V (alta resistencia a los sulfatos) en proyectos que se ubiquen en ambientes C3 a C5, y cuando se utilicen sales fundentes.
- Las estructuras portuarias son obras que tardan más de un año en ser ejecutadas. Con el tiempo los hormigones ganan resistencia. Se anima a los ingenieros de proyecto a diseñar los elementos estructurales con las resistencias que se alcancen a 56 y 90 días, mejor que a 28 días. Esto permite al constructor colocar hormigones con menos contenido de cemento portland, mejorando el precio, la sostenibilidad y la durabilidad de las estructuras.

Sobre **las adiciones puzolánicas**, el cuerpo del documento indica:

- El hormigón debería contener siempre adiciones puzolánicas independientemente de que los áridos sean reactivos o no.

Y las notas añaden:

- Se anima al ingeniero del proyecto a prescribir el uso de adiciones puzolánicas. Se produce una mejora considerable en la sostenibilidad, durabilidad y coste inicial del hormigón colocado. Por ejemplo, reemplazar un 50% del cemento por cenizas volantes tipo F se ha demostrado efectivo para conseguir las condiciones de resistencia, baja permeabilidad, retracción y capacidad para conseguir una estructura que cumpla con la vida útil de diseño, con menor coste y menor huella de carbono.
- Sustituciones por encima del 50% de cemento necesitan un estudio.

En cambio, este documento no aconseja el uso de humo de sílice en obras marítimas. Debe ser utilizado solo en obras realizadas fuera de Estados Unidos continental, cuando no haya disponibles escorias de alto horno o cenizas volantes tipo F.

Además, el máximo contenido de humo de sílice que se permite es del 7% del peso total de material cementante.

En caso de que fuera necesaria su utilización, se debe examinar cada metro cúbico de hormigón con humo de sílice colocado para asegurarse de que el humo de sílice está disperso correctamente en el hormigón. Para ello, un laboratorio especializado debe realizar análisis por microscopía del hormigón y documentar los resultados obtenidos. También se debe asegurar que el contratista utiliza fabricantes de hormigón con solvencia, experimentados en la dosificación, mezcla, colocación y curado del hormigón con humo de sílice.

2.3.4. JAPÓN: TECHNICAL STANDARDS AND COMMENTARIES FOR PORT AND HARBOUR FACILITIES IN JAPAN. 2009. [37]

Japón dispone de normativa específica para la construcción de puertos e instalaciones portuarias. La parte II de la normativa se centra en definir las acciones y los requisitos de resistencia de materiales, y dentro de esta parte, el capítulo 11 define los materiales.

El punto 8 indica que, de los distintos tipos de cemento, aquellos que presentan características de resistencia al agua de mar son: los cementos de bajo calor de hidratación, los de escorias de alto horno y los de cenizas volantes. Estos cementos tienen la ventaja de tener un comportamiento excelente frente al agua de mar, buen aumento de la resistencia a largo plazo, y bajo calor de hidratación. En cambio, presentan la desventaja de ser hormigones de baja resistencia inicial. Por lo tanto, cuando se usan estos tipos de cemento, debe cuidarse especialmente el curado inicial del hormigón.

2.3.5. AUSTRALIA: GUIDELINE FOR THE DESIGN OF MARITIME STRUCTURES (AS 4997-2005) [38]

La norma australiana para el diseño de estructuras en ambiente marino realiza algunas recomendaciones para el hormigón estructural en estructuras marítimas, entre ellas, colocar resistencia característica mínima de 40 MPa, contenido mínimo de material cementante de 400kg/m³ y no superar la relación agua/material cementante de 0,4.

Respecto al material cementante, se puede utilizar cemento portland o cemento portland con adiciones, si bien se indica que los cementos con adiciones pueden mejorar la resistencia del hormigón a la penetración de los cloruros, además de disminuir el calor de hidratación, reduciendo la probabilidad de que se produzcan fisuras por retracción térmica. Cuando se utilizan cementos con adiciones se debe prestar especial atención a la colocación y curado para garantizar que el hormigón colocado cumpla sus prestaciones.

2.3.6. ALEMANIA: RECOMMENDATIONS OF THE COMMITTEE FOR WATERFRONT STRUCTURES HARBOURS AND WATERWAYS EAU 2012. [39]

El libro es un manual para el diseño, ejecución y mantenimiento de estructuras portuarias. Tan solo en el capítulo referente a muelles y superestructuras se dedica un apartado al hormigón. En este apartado se indica que el ambiente de exposición de las estructuras es el factor crítico que marcará la selección del hormigón, determinando los requerimientos mínimos del hormigón, espesor de recubrimiento y ancho máximo de fisura. No se realizan indicaciones respecto a los tipos de cemento que se aconseja o no utilizar.

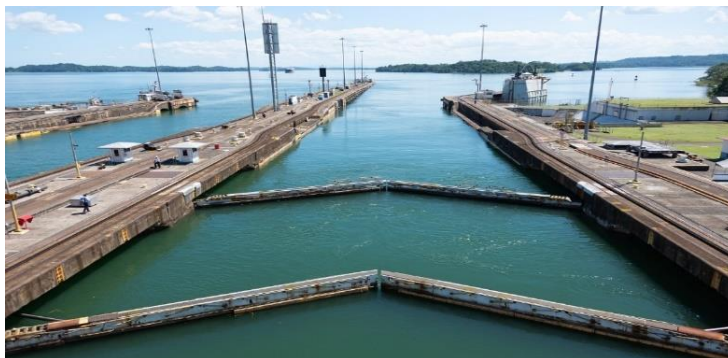
2.4. EJEMPLOS DE CONSTRUCCIONES CON ADICIONES PUZOLÁNICAS EN AMBIENTE MARINO

2.4.1. CONSTRUCCIONES CON CENIZAS VOLANTES

En este apartado se incluyen, además de los hormigones realizados con la adición de cenizas volantes, aquellas construcciones realizadas con la adición de puzolanas naturales.

2.4.1.1. Nuevo Canal de Panamá (entrada en servicio en 2016)

En 2016 entra en servicio el tercer juego de esclusas del Canal de Panamá. Es una obra en la que se colocan 5 millones de toneladas de hormigón, lo que la convierte en la obra con mayor volumen de hormigón colocado [40].



Fotografía 1. Vista general del Canal de Panamá (pixabay.com).

Aunque el canal original se realiza con hormigón en masa, se decide que la nueva estructura esté armada por motivos sísmicos. Se definen dos tipos de hormigón: marino y estándar. El hormigón marino se coloca en la cara exterior de la estructura, y debe cumplir requerimientos más estrictos. El hormigón se fabrica in situ, se coloca por bombeo y debe tener relación a/c máxima de 0,4. Se fija el ensayo ASTM C1202 como criterio de aceptación del hormigón, desde el punto de vista de la durabilidad.

La Tabla 14 muestra las dosificaciones colocadas con cemento resistente a los sulfatos y puzolanas naturales, así como sus propiedades físicas principales: consistencia, contenido de aire, densidad y resistencia a compresión a 28 y 90 días.

De las 8 dosificaciones utilizadas, 4 contienen cemento (siempre de resistencia media a los sulfatos) y puzolanas naturales. Las otras 4 dosificaciones contienen también humo de sílice y se valorarán en apartados posteriores. El contenido de puzolana es del 13 y 23% del material cementante, para las dosificaciones sin humo de sílice. La relación agua-cemento varía entre 0,29 y 0,35.

Tabla 14. Dosificaciones con puzolana natural. Canal de Panamá [40]

Planta hormigón	Atlántico		Pacífico	
Dosificación	375 (23PN OSF)	332 (13PN OSF)	375 (23PN OSF)	332 (13PN OSF)
Tipo de cemento	Panamá CEM II	Panamá CEM II	Panamá CEM II	Panamá CEM II
Cemento kg/m ³	288,75	289	288,75	289
Puzolana kg/m ³	86,38	43	86,87	43
Conglomerante total kg/m ³	375	332	375	332
w/c ratio	0,30	0,34	0,35	0,34
Aditivos kg/m ³	4,5	1,99	4,31	2,63
Cono mm	80	100	110	95
Aire ocluido %	1,6	1	2,2	1,1
Densidad kg/m ³	2539	2548	2597	2570
Resistencia a 28 días MPa	50,1	42,6	53,0	45,3
	49,5	41,3	53,8	44,5
Resistencia a 90 días MPa	52,2	56,6	54,8	60,5
	55,0	56,4	---	61,2

2.4.1.2. The Jiaozhou Bay sea-crossing railway bridge (entra en servicio en 2011)

El Puente Jiaozhou [41] se ubica en China. Tiene una longitud total de 16,337 km, de los cuales 2,006 km se encuentran sobre el mar, con la parte inferior de sus pilas sumergidas en agua de mar y, por tanto, expuestas a ambiente de carrera de mareas y salpicaduras.



Fotografía 2. Puente de ferrocarril Jiaozhou Bay sea-crossing [41]

El Puente se realiza con un cemento Portland 52.5 R (II) (normativa China) suministrado por Shanshui cement corporation. Además, como adición puzolánica se utiliza una ceniza volante clase F. Finalmente, se emplea armado de acero resistente a la corrosión, tipo Cr10Mo1 alloy, en la sección del puente que pasa sobre el mar.

Con estos materiales, se definen dos tipos de hormigón:

- C40, con relación agua / material cementante de 0,33 para las pilas sobre tierra. 315 kg de cemento y 135 kg de ceniza volante F (30% de cenizas volantes).
- C50, con relación agua / material cementante de 0,30 para las pilas sobre el mar. 336 kg de cemento y 144 kg de ceniza volante F (30% de cenizas volantes).



Fotografía 3. Pila en la zona del puente expuesta a ambiente marino en todas sus posibilidades: sumergido, carrera de mareas, salpicaduras y ambiente aéreo [41]

2.4.1.3. El puente Sea cliff (finalizado en 2005)

El puente Sea Cliff [26] se ubica en Australia. Es un puente de 665 m de longitud, ubicado en ambiente marino.



Fotografía 4. Puente Sea Cliff [26]

El puente se diseña para una vida útil de 100 años. Para ello, la primera intención fue llevarlo a cabo con un cemento de escorias (60% escorias y 40% portland), combinado con humo de sílice. El hormigón presentaba muy baja resistencia inicial y necesitaba un tiempo de curado adicional, lo que habría retrasado los plazos de construcción. Para evitarlo, se fabrica finalmente con cemento portland y 25% de cenizas volantes. Tras la ejecución, se demuestra experimentalmente que el conglomerante y dosificación seleccionada garantizan la vida útil de la estructura.

2.4.1.4. Túnel de St. Clair River (1994)

Este túnel [27] se construye entre 1993 y 1994 entre Sarnia, Ontario, y Port Huron, en Michigan. El agua del terreno contiene cloruros (4000 ppm) y sulfatos (155 ppm). El ambiente combinado con la presión hidrostática de 35 m produce la penetración de cloruros y sulfatos, tanto por difusión como por permeabilidad.



Fotografía 5. Túnel de St. Clair [27]

Los requerimientos que se exigieron al hormigón del túnel fueron:

- Contenido de cemento entre 400 y 550 kg/m³
- Relación agua / material cementante: 0,36
- Resistencia a compresión a 28 días: superior a 60 MPa
- Coeficiente de difusión: $0,6 \cdot 10^{-12}$ m²/s a 120 días
- Permeabilidad al agua inferior a $25 \cdot 10^{-15}$ m/s a 40 días

Para conseguir estos requerimientos, se valoran dosificaciones con 6% de humo de sílice, 30% de cenizas volantes tipo C y relación agua-material cementante entre 0,29 y 0,32. Al iniciar la obra, se decide eliminar el humo de sílice y la mayor parte del túnel se realiza con cenizas volantes (25 a 35%) como única adición puzolánica. Esta dosificación no conseguía cumplir con el requisito de coeficiente de difusión a 120 días. Sin embargo, a los 3 años, se extraen testigos y se observa la buena calidad del hormigón, con resultados del ensayo ASTM C1202 por debajo de los 300 Culombios.

2.4.1.5. Victoria and Alfred Waterfront (1993)

En Ciudad del Cabo (Sudáfrica) se realiza la completa transformación de una zona poco utilizada del puerto [40]. Una de las estructuras que incluye esta transformación es la realización del muro que rodea la nueva zona residencial en la costa. Este muro se encuentra en ambiente marino, y una parte de él se realiza con hormigón armado, tal como se observa en la siguiente figura y fotografía.



Fotografía 6. Muro en ambiente marino [40]

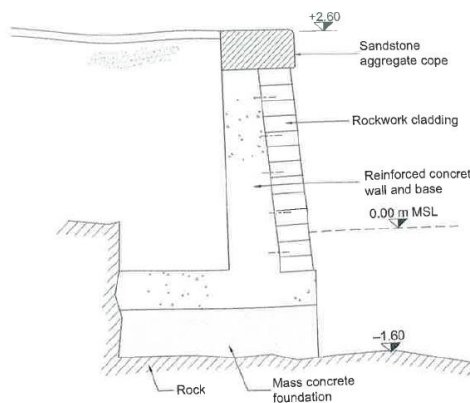


Figura 19. Esquema del muro en ambiente marino [40]

Para el hormigón del muro se utiliza cemento Portland más un contenido de cenizas volantes entre el 30% y 35%, con un contenido mínimo de material cementante de 420 (kg/m³) y una relación máxima agua cemento de 0,40. También se indica que se podrá sustituir la adicción de cenizas volantes por escoria de alto horno granulada, con concentración entre 45 y 55% del material cementante.

2.4.1.6. Tampa Bay's Sunshine Skyway Bridge (1987)

Otro ejemplo de Puente en ambiente marino realizado con cenizas volantes para garantizar su vida útil es el Tampa Bay's Sunshine Skyway Bridge (finalizado en 1987) [42]. Tanto las pilas como el tablero se realizan con cenizas volantes.

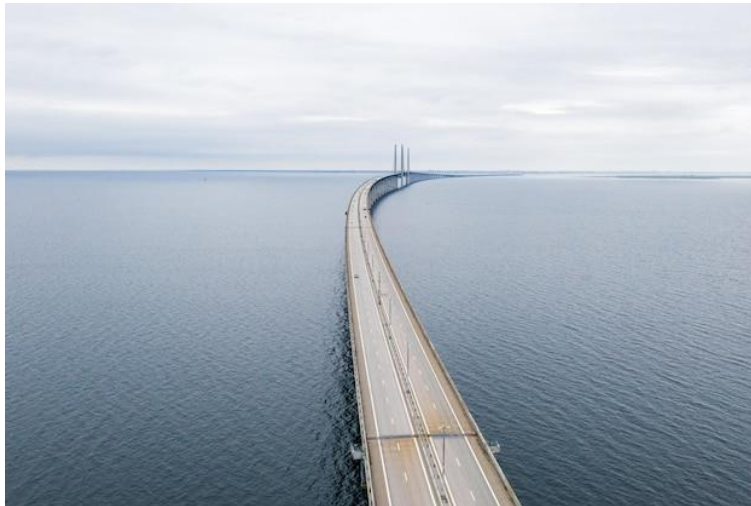


Fotografía 7. Tampa Bay's Sunshine Skyway Bridge (pixabay.com)

2.4.2. CONSTRUCCIONES CON HUMO DE SÍLICE

2.4.2.1. Puente del The Øresund Link (2000)

En el año 2000 entra en servicio en Dinamarca la estructura The Øresund Link [40].



Fotografía 8. Puente del The Øresund Link (www.freepik.es)

Al hormigón del puente, situado en ambiente marino, se le realizan las siguientes especificaciones:

- Contenido mínimo de material cementante: 340 kg/m^3
- Contenido mínimo de cemento Portland: 325 g/m^3
- Límites del contenido en Micro sílice: 5%
- Máxima relación agua/cemento: 0.40 (Tipo A) y 0.45 (Tipo B)

El hormigón Tipo A es utilizado para la zona de carrera de mareas, entre el nivel -3 m y +6 m. El tipo B para el resto del puente. Los datos exactos se representan en la siguiente tabla en función de la zona y del tipo del tipo de hormigón.

Tabla 15. Dosificación del Puente Øresund [40]

Datos en kg/m ³	Dosificación	
	A	B
Cemento Portland	375	341
Micro sílice	12,5	12,5
Agua	145	154
Agua/cemento	0,36	0,42

2.4.2.2. Guide for the Use of Silica Fume in concrete (ACI)

El documento del ACI sobre humo de sílice [16] detalla el uso exitoso del humo de sílice en algunas estructuras europeas situadas en ambiente marino:

- Gullfaks C platform es la primera plataforma offshore que se lleva a cabo con hormigón sin aligerar y humo de sílice. Se realiza en el Mar del Norte, en 1989. La estructura de hormigón (gravity base structure) tiene una altura de 262 m, y se lleva a cabo con 240.000 m³ de hormigón.



Fotografía 9. Gullfaks C platform 1989. Hormigón con humo de sílice [43]

- Durante 1986 y 1987, los segmentos de hormigón pretensado que forman el túnel que conecta Lolland y las islas de Falsten, en Dinamarca, se realizan con humo de sílice.
- El túnel submarino de Karsto, en Noruega, se realiza con humo de sílice.
- En Noruega, las partes de la planta eléctrica que quedan sumergidas en agua marina para aprovechar los movimientos del mar y generar electricidad, se realizan con humo de sílice.

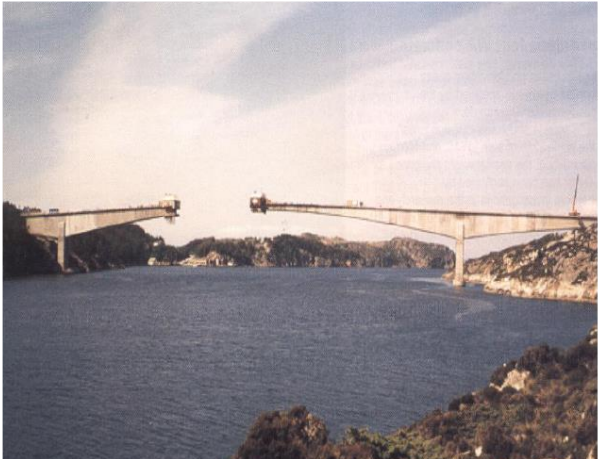
2.4.2.3. Hormigón estructural ligero con humo de sílice [17]

El hormigón ligero estructural es un hormigón 25 a 30% más ligero que el hormigón estructural. Este hormigón se obtiene sustituyendo todo o parte del árido grueso por árido ligero. Para alcanzar altas resistencias se incorporan al hormigón adiciones puzolánicas, combinados con superplastificantes que permitan relación agua/material cementante inferior a 0.45, cuando se va a exponer al ambiente marino.

Es un material que se está utilizando en la construcción de puentes. El menor peso de este hormigón hace que:

- Requiera menos armado
- Permita mayores luces
- Permita recrecidos sin modificar cimentaciones
- Reduzca las fuerzas sísmicas

A continuación, se muestran algunas estructuras en ambiente marino realizadas con árido ligero y humo de sílice. En las siguientes figuras se muestra la dosificación utilizada.

Puente flotante de Nordhordland [44]	Noruega
1999 Dosificación del hormigón ligero de los 10 pontones del puente flotante. • Cemento: 410 kg/m³ • Humo de sílice: 33 kg/m³ • Agua: 200 l/m³ • Resistencia a compresión >55 MPa	
El puente Stolma [44]	Noruega
1998 Dosificación del tablero del puente • Cemento I-52,5: 450 kg/m³ • Humo de sílice: 35 kg/m³ • Agua: 208 kg/m³ • Resistencia a compresión >60 MPa	

Plataforma offshore Heidrun [17]	Mar del Norte. Noruega
1995 Dosificación del hormigón • Cemento: 420 kg/m³ • Humo de sílice: 20 kg/m³ • Resistencia a compresión >60 MPa	
Puente Stovset [44]	Noruega
1994 Dosificación del hormigón de la zona central del tablero del puente • Cemento: 425 kg/m³ • Humo de sílice: 30 kg/m³	
Sistema de perforación CIDS [44]	Canadá
1984 Hormigón de 45 MPa Aire ocluido: 6-8 % Dosificación en la losa: 557kg/m³ cemento + 61 kg/m³ cenizas volantes Muros de conexión: 460 kg/m³ + 46 kg/m³ humo de sílice	

2.4.3. CONSTRUCCIONES CON ESCORIAS

2.4.3.1. Nueva terminal de contenedores en Puerto de Reino Unido (anterior a 2010)

Se diseña la viga cantil de la terminal de contenedores para proporcionar resistencia a la corrosión y resistencia a ciclos de hielo deshielo, evitando también fisuras por retracción en edades tempranas. Para ello, se diseña el hormigón con aireante y con fibra de polipropileno.

La dosificación detallada de la viga cantil es [45]:

- Clase resistente C32/40
- Contenido de cemento entre 375 kg/m^3 y 450 kg/m^3
- Cemento tipo IIIB (70% de escorias)
- Relación agua cemento máxima de 0,45
- Contenido de aire de $5 \pm 1,5\%$
- Fibra de polipropileno, con dosificación nominal de $0,9 \text{ kg/m}^3$

Se presta especial atención al proceso de curado del hormigón para asegurar los beneficios potenciales que ofrece utilizar un cemento con escorias.



Fotografía 10. Construcción del nuevo muelle en la zona inferior derecha de la fotografía [45]

2.4.3.2. Barreras contra tormentas del Scheldt oriental (1986)



Fotografía 11. Barrera contra las tormentas (www.freepik.es)

Esta estructura se ubica en los Países Bajos [40]. Los elementos de hormigón de la barrera contra tormentas se diseñan para una vida útil de 200 años. Se definen las siguientes dosificaciones para los distintos elementos de la barrera:

- Para el muelle: 350 kg/m³ de un CEM III/B, con relación agua cemento de 0,45.
- Para las vigas superiores: 325 kg/m³ de un CEM III/B, con relación agua cemento de 0,45.
- Para la parte superior de las barreras: 325 kg/m³ de un CEM III/B, con relación agua cemento de 0,44.
- Para la parte inferior de las barreras: 400 kg/m³ de un CEM III/B, con relación agua cemento de 0,38.

Esta obra se evaluó durante los siguientes 20 años. El comportamiento del hormigón frente a los cloruros fue correcto, debido principalmente al uso de cemento de escorias, la adopción de medidas suficientes para controlar la apertura máxima de fisura, un control de la ejecución correcto y un curado del hormigón adecuado.

2.4.4. CEMENTOS COMPUESTOS

En el apartado 2.2.4 se definían los cementos compuestos. La utilización de hormigones con contenido elevado de cenizas volantes, puzolanas naturales o escorias tiene siempre la consecuencia de ser hormigones que necesitan más tiempo para ganar resistencia. El humo de sílice es una adición puzolánica de elevada finura, por lo que las reacciones puzolánicas son más rápidas, y la velocidad de ganancia de resistencia es mayor. Por ello, añadir humo de sílice a otras adiciones puzolánicas permite alcanzar mayores resistencias en un menor periodo de tiempo, sin tener que renunciar a las grandes ventajas que ofrecen las adiciones puzolánicas, respecto a la mejor durabilidad que aportan frente a la penetración de cloruros.

Tan solo en el caso de una estructura portuaria en Sudafrica (apartado 2.4.4.4) se combina el uso de cenizas volantes con escorias de alto horno. Por la documentación disponible, parece que la decisión se adopta por abaratar costes y/o disponibilidad de materiales, y no por motivos técnicos.

2.4.4.1. Marc Basnight Bridge. 2019 (Herbert C. Bonner bridge replacement)

El Puente Gervert C. Bonner, situado en la North Carolina Highway 12, presentó problemas desde su construcción, en 1963. En 2019, el Puente se reemplaza por el puente Marc Basnight [46].



Fotografía 12. Construcción del puente Marc Basnight en primer plano, y puente a sustituir (Herbert C. Bonner) en la zona derecha de la fotografía. [46]

Con el objetivo de conseguir una vida útil de 100 años, NCDOT (North Carolina Department of Transportation) solicita en la licitación dosificaciones de hormigón robustas, que incluyan el uso generalizado de cenizas volantes, escorias, humo de sílice y baja relación agua cemento, con nitrito de calcio como inhibidor de corrosión. Además, se exige que todo el hormigón que se coloque en obra sea armado con acero inoxidable para proporcionar protección adicional frente a la corrosión y reducir los futuros costes de mantenimiento.

2.4.4.2. Nuevo Canal de Panamá (2016)

Tal como se indicó en el apartado de obras con cenizas volantes, en 2016 entra en servicio el tercer juego de esclusas del Canal de Panamá [40].



Fotografía 13. Vista general del Canal de Panamá (pixabay.com)

De las 8 dosificaciones utilizadas, 4 de ellas contienen puzolana natural (ya comentadas en el apartado 2.4.1.1). Otras 4 añaden además humo de sílice. La Tabla 16 muestra las dosificaciones colocadas con cemento resistente a los sulfatos, puzolanas naturales y humo de sílice, así como sus propiedades físicas principales: cono, contenido de aire, densidad y resistencia a compresión a 28 y 90 días.

Tabla 16. Dosificaciones con puzolana natural. Canal de Panamá. [40]

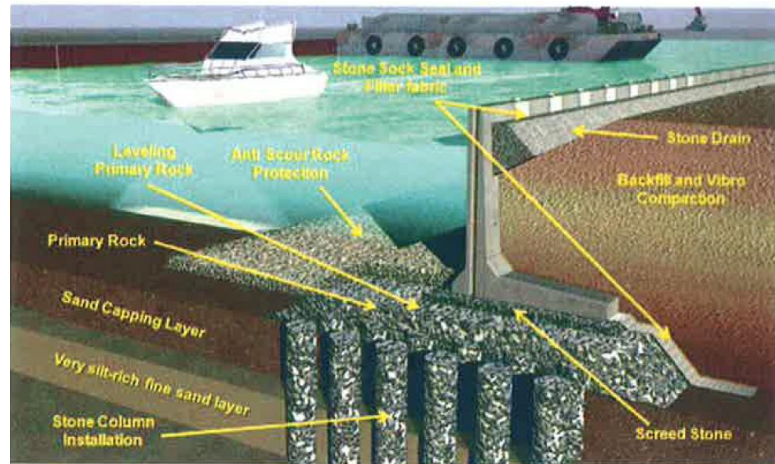
Planta hormigón	Atlántico		Pacífico	
Dosificación	375 (15PN 5SF)	332 (12,5PN 5,8SF)	375 (15PN 5SF)	332 (12,5PN 5,8SF)
Tipo de cemento	Panamá CEM II	Panamá CEM II	Panamá CEM II	Panamá CEM II
Cemento kg/m ³	300	264	300	264
Puzolana kg/m ³	56,3	47	56,3	46
Humo de sílice kg/m ³	18,8	19	18,8	19,5
Conglomerante total kg/m ³	375	330	375	328
w/c ratio	0,29	0,34	0,30	0,29
Aditivos kg/m ³	4,5	2,63	4,5	2,3
Cono mm	110	120	75	100
Aire ocluido %	1,9	1,6	2,0	1,6
Densidad kg/m ³	2653	2508	2534	2525
Resistencia a 28 días MPa	57,8	52,1	61,4	44,7
	58,1	51,5	61,0	48,4
Resistencia a 90 días MPa	68,4	58,4	78,3	58,1
	66,3	57,8	---	60,1

2.4.4.3. Dique de cierre en un puerto del Golfo Pérsico (2012)

Se realiza un dique de hormigón armado formado por elementos prefabricados en L.

Para alcanzar la vida útil de 100 años exigida por la propiedad se llevan a cabo las siguientes actuaciones [40]:

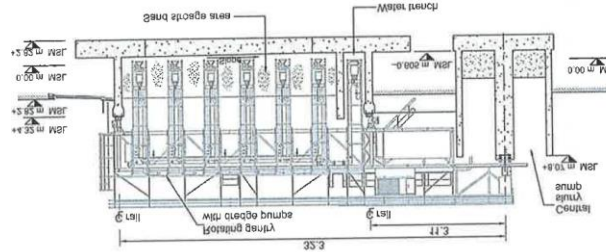
- Se utiliza un cemento ternario, formado por cemento portland, cenizas volantes y humo de sílice, en proporción 70:25:5.
- La relación agua-material cementante es de 0,37, y el contenido en material cementante es de 410 kg/m³.
- Se coloca un recubrimiento de 75 mm para garantizar los 100 años de vida útil.



Fotografía 14. Dique con elementos prefabricados en L [40]

2.4.4.4. Tolva de bypass de arena. Bocana del Puerto de Durban, Kwazulu-Natal, Sudáfrica (2010)

Adyacente a la bocana del Puerto de Durban, se ha llevado a cabo una trampa para arena, para así evitar que ciegue el canal de entrada al puerto. La arena de la trampa es dragada periódicamente para mantener operativa la trampa. Parte de esta arena entra en una instalación de hormigón que la decanta y bombea a través de tuberías hasta las playas de la ciudad, para evitar que desaparezcan por la barrera que implica los diques del puerto [40].



Fotografía 15. Sistema de decantación y bombeo de arena. Puerto de Durban [40]

Aunque esta estructura no se sitúa en el mar, se encuentra expuesta a las carreras de mareas, por lo que sufre periódicamente llenados y vaciados con agua de mar y, además, está expuesta a la abrasión de la arena en circulación.

El proyecto especificaba utilizar para este ambiente un hormigón con contenido mínimo de material cementante de 420 kg/m^3 , y utilizar o 25-30% de cenizas volantes, o bien, 40-50% de escorias de alto horno. Finalmente, el contratista utilizó, por ser la solución más económica, como conglomerante un cemento CEM II-A-M (V-L), con un 12% de cenizas volantes, y lo combinó con escorias hasta obtener un cemento que tuviera un 45% de adición puzolánica. Para cumplir con los requisitos de durabilidad, se combinó este conglomerante con un espesor de recubrimiento de 75 mm.

2.4.4.5. Muelle de cajones realizado con encofrado deslizante (anterior a 2010)

En el norte de África se realiza un muelle con cajones fabricados con encofrado deslizante, con 28 m de diámetro y 35 m de altura. Se plantea la dosificación del hormigón de los cajones teniendo en cuenta que la consistencia y tiempo de fraguado son fundamentales para ejecutar correctamente con encofrado deslizante.

La estructura se diseña para tener una vida útil de 100 años. Para comprobar la durabilidad del hormigón diseñado se utiliza el ensayo NORTEST (NT Build 443).

Las características principales de la dosificación adoptada son:

- Coeficiente de cloruros máximo de $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a 90 días (NT Built 443)
- Resistencia a compresión superior a 70 MPa
- Contenido de conglomerante: 480 kg/m^3
- Relación agua /conglomerante 0,35
- Utilización de cemento CEM IIA-V (20% de cenizas volantes) más 5% de humo de sílice
- Utilización de retardador de fraguado y superplastificante



Fotografía 16. Construcción del nuevo muelle en la zona inferior derecha de la fotografía [45]

2.4.4.6. Puente de Bandra-Warli (2009)

El puente de Bandra-Warli (finalizado en 2009 en la India) se realiza con hormigones con más de una adición. Por ejemplo, en el caso de la cimentación de las pilas, en que preocupaba los gradientes de temperatura y temperatura máxima durante el fraguado del hormigón, se coloca un hormigón de tipo M60 con mezcla de cemento portland, cenizas volantes y humo de sílice [47].

2.4.4.7. Túnel del The Øresund Link (2000)

The Øresund Link, en Dinamarca, utiliza hormigón con humo de sílice para la fabricación de puentes, como ya se ha descrito anteriormente, pero en el caso del túnel, al 5% de humo de sílice se le añade un 15% de cenizas volantes [40].

Los requerimientos formulados para el túnel fueron:

- Contenido mínimo de cemento Portland: 275kg/m³
- Contenido mínimo de cenizas volantes: 15%
- Límites del contenido en Micro sílice: 5%

Los datos exactos se representan en la siguiente tabla en función de la zona y del tipo del tipo de hormigón.

Tabla 17. Dosificación del Tunel Øresund. [40]

Tipo de hormigón (datos en (kg/m ³))	Túnel Øresund	
	A	B
Cemento Portland	324	295
Cenizas Volantes	52	50
Micro sílice	12	15
Agua	143	143
Agua/cemento	0.39	0.42

2.4.4.8. Great Belt East Bridge (1998)

El catálogo de residuos utilizables en construcción del CEDEX [14], en las aplicaciones de las cenizas volantes indicaba que el puente Great Belt East Bridge, finalizado en 1998 en Dinamarca, se realiza con cemento, 47 kg/m³ de cenizas volantes y humo de sílice. La durabilidad del hormigón frente a la corrosión se convirtió en uno de los principales objetivos del diseño en proyecto, concretándose en el uso de baja relación agua cemento, uso de cenizas volantes y humo de sílice, plastificantes aireantes y áridos de calidad mejorada, junto con el uso de protectores frente a la evaporación durante el curado [48].

2.4.4.9. The Storebælt Link (1998)



Fotografía 17. Puente Storebaelt (Martin Falbisoner. commons.wikimedia.org)

Para la construcción de dos puentes y un túnel en Dinamarca se fijaron los siguientes requerimientos a las dosificaciones [49]:

- Contenido mínimo de cemento Portland: 300 kg/m³
- Contenido mínimo de cenizas volantes: 10%
- Límites del contenido en Micro sílice: entre el 5% y el 15%
- Máxima adición (Cenizas volantes + micro sílice): 25%
- Máximo contenido de agua: 135 l/m³ (Tipo A) y 140 l/m³ (Tipo B)
- Máxima relación agua/cemento: 0,35 (Tipo A) y 0,40 (Tipo B)
- Mínima resistencia a la compresión: 45 MPa

Y con estos condicionantes, se definen las siguientes dosificaciones:

Tabla 18. Dosificación del Túnel Øresund. [49]

Tipo de hormigón (datos en (kg/m ³))	Puente Oeste		Túnel Este		Puente Este	
	A	B	A	B	A	B
Cemento Portland	328	335	335	315	320	310
Cenizas Volantes	40 (10%)	40 (10%)	41 (10%)	40 (11%)	47 (12%)	47 (13%)
Micro sílice	20 (5%)	20 (5%)	21 (5%)	15 (4%)	20 (5%)	19 (5%)
Agua	131	133	131	161	133	138
Aire (vol %)	6	6	0.8	5	-	-
* Se presenta entre paréntesis el porcentaje de cada adición, respecto al peso total de conglomerante.						

Con breves variaciones, todas las dosificaciones adicionan 10% de cenizas volantes y 5% de microsílíce.

2.4.4.10. The Confederation Bridge (1997)

El puente [40], ubicado en Canadá, une a las provincias de Prince Edward Island y New Brunswick. Entra en servicio en 1997.



Fotografía 18. The Confederation Bridge (Dennis Jarvis. <https://www.flickr.com/people/archer10/>)

El hormigón de la estructura se diseña para proporcionar una vida útil de 100 años. Además de estar expuesto a la corrosión, este hormigón sufre durante 6 meses de ciclos de hielo deshielo con agua de mar en invierno, y 2 meses de condiciones de abrasión severa en primavera.

Se fija como criterio para prevenir la corrosión alcanzar un coeficiente de difusión de $0,35 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Para conseguir esta exigencia, se utiliza un cemento con humo de sílice (7,5%), superplastificante de base polinaftaleno y cenizas volantes. Se utiliza una relación agua/cemento de 0,30, y se alcanza una resistencia a compresión media de 72 MPa. A continuación, se detallan los materiales utilizados para algunas partes del puente.

Tabla 19. Dosificaciones en diferentes partes del Puente Storebaelt. [40]

	Vigas Marinas	Escudo contra el hielo	Secciones gruesas
Relación agua/cemento	0,30	0,25	0,36
Agua (kg/m^3)	145	142	159
Cemento + 7,5% de humo de sílice (kg/m^3)	430	520	307
Cenizas volantes, Clase F (kg/m^3)	45	60	133
Árido grueso (kg/m^3) D_{max} 20 mm	1030	1100	1055
Arena	705	562	745
Agente retenedor de aire (l/m^3)	0,18	0,35	0,09
Reductor de agua (l/m^3)	1,80	1,60	-
Retardador del fraguado (l/m^3)	-	0,58	-
Superplastificante (l/m^3)	3,20	6,00	1,10

Con respecto a los escudos contra el hielo, se obtiene una resistencia media de 93 MPa.

2.5. ASPECTOS MÁS RELEVANTES DEL USO DE ADICIONES PUZOLÁNICAS EN HORMIGÓN ARMADO UBICADO EN AMBIENTE MARINO

ADICIONES PUZOLÁNICAS

- Se conocen como adiciones a aquellos materiales que pueden añadirse al cemento u hormigón para mejorar algunas de sus características físicas y/o químicas.
- La actividad puzolánica de una adición incluye todas las reacciones químicas que tienen lugar entre los componentes activos de la adición, la portlandita formada durante la hidratación del cemento portland y el agua. Los productos de reacción que se forman son similares a los de la hidratación del cemento, ya que la composición química de cemento y la mezcla adición-portlandita son similares.
- Las adiciones puzolánicas mejoran la durabilidad del hormigón, refinando su red porosa y, por tanto, reduciendo su permeabilidad.

TIPOS Y EFECTOS DE ADICIONES PUZOLÁNICAS

- Las cenizas volantes son los residuos sólidos de la combustión de carbones pulverizados en plantas termoeléctricas. Las puzolanas naturales son compuestos de origen natural con composición, prestaciones y exigencias normativas similares a las de las cenizas volantes.
- La escoria para cemento es un residuo de la obtención de acero en alto horno, obtenido al enfriar la escoria fundida sobre un chorro de agua fría. Este material se seca y muele hasta obtener una finura similar o incluso menor a la del cemento.
- Tanto las cenizas como las escorias aumentan el tiempo de fraguado, aumentan la cohesión y trabajabilidad del hormigón, reducen la exudación y segregación, y disminuyen el calor de hidratación. Estas dos adiciones necesitan curados prolongados del hormigón y disminuyen la resistencia en edades tempranas, aunque a edades mayores pueden incluso sobrepasar la resistencia del hormigón equivalente con cemento portland.
- El humo de sílice es un subproducto producido en hornos eléctricos de arco para la producción de silicio y ferrosilicio.
- El humo de sílice es una adición de elevada finura. Además de acelerar la reacción puzolánica (se considera finalizada a los 90 días), aumenta la cohesión, pero también aumenta la demanda de agua, siendo necesario el uso de superplastificantes para que la consistencia sea adecuada. El humo de sílice mejora la resistencia a compresión del hormigón. La mayor ganancia se produce entre 3 y 28 días de edad.
- Los conglomerantes aceptados por la normativa española no superan el 35% de cenizas volantes o puzolana (CEM II/B-V o CEM II/B-P), el 80% de escorias (CEM III/B) y 10% de humo de sílice (CEM II/A-D). En adiciones al hormigón tampoco se superan estas concentraciones. Ahora bien, la normativa española permitiría utilizar concentraciones muy superiores, mezclando adiciones: con hasta 30% de cenizas y/o puzolana más 30% escorias (CEM V/A), o con 35% de cenizas y/o puzolana más 10% de humo de sílice (CEM IV/B).
- Según el American Concrete Institute (ACI), está en aumento el uso de cementos con más de una adición puzolánica. En Estados Unidos son comunes los cementos con cenizas y escorias, y el humo de sílice se añade a cenizas y escorias para contrarrestar la baja resistencia inicial en hormigones con muy alta durabilidad.

ADICIONES EN HORMIGÓN EN AMBIENTE MARINO

- El American Concrete Institute (ACI), en sus guías para construcción de estructuras portuarias, estructuras de hormigón flotantes y estructuras offshore, indica la importancia de las adiciones puzolánicas para prevenir la corrosión, las reacciones expansivas y el ataque químico por agua de mar. Insiste el ACI en esta valoración de las adiciones en sus Reports sobre cenizas volantes y sobre

humo de sílice. En este mismo sentido, se manifiestan BRE (Building Research Establishment), PCA (Portland Cement Association) y el US Department of Transportation.

- La normativa española (Código Estructural), la normativa británica para estructuras portuarias (BS 6349-1-4:2013), la normativa japonesa para estructuras portuarias (Technical Standards and Commentaries for port and harbour facilities in Japan), la normativa de la Marina de los Estados Unidos para estructuras portuarias (NAVFAC – Marine concrete with service life modelling) y la normativa australiana para el diseño de estructuras marítimas (AS 4997-2005) indican, de una manera u otra, la importancia de las adiciones puzolánicas para mejorar la durabilidad del hormigón en estructuras marinas.
- Estudios de campo y laboratorio han empleado medidas directas de perfiles de cloruros en el hormigón (ASTM C1556), medidas de resistividad del hormigón y ensayos de permeabilidad a los cloruros (ASTM C-1202 ó NTB-492) para demostrar el efecto beneficioso de las adiciones para mejorar la durabilidad del hormigón expuesto al ambiente marino.

Se han recopilado dosificaciones reales de estructuras en ambiente marino cuya durabilidad frente a la corrosión por cloruros se garantizó con el uso de adiciones. En 8 estructuras se han empleado cenizas (normalmente entre 25 y 35%) o escorias (contenido del 70%). El humo de sílice se emplea principalmente en hormigones aligerados (plataformas offshore y tableros de puentes), con concentraciones generalmente entre el 7 y 10%. Destaca que, en 10 estructuras, se ha combinado el uso de cenizas volantes (entre 10 y 25%) con el uso de humo de sílice (entre 5 y 7,5%). Es una solución que aúna alta resistencia a compresión, en especial a edades bajas, gracias al humo de sílice, con una disminución del calor de hidratación por las cenizas y con una muy elevada durabilidad del hormigón, debido a la disminución importante de la permeabilidad por el uso de las dos adiciones puzolánicas.

3. INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Se define el inhibidor de corrosión ideal como el producto químico que, cuando se utiliza como aditivo del hormigón en la concentración adecuada, puede prevenir la corrosión del acero de armado, sin producir efectos adversos en las propiedades del hormigón [50].

3.1. FUNCIONAMIENTO DE LOS ADITIVOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Para entender cómo actúa un inhibidor de corrosión, en primer lugar, es necesario conocer cómo se produce el proceso de corrosión por cloruros en el hormigón expuesto a ambiente marino.

El hormigón, debido a los compuestos formados durante la hidratación del cemento, presenta un pH muy elevado, alrededor de 13 [1]. En estas condiciones, el acero embebido en el hormigón se cubre con una capa de óxidos, transparente e imperceptible, que actúa de barrera impidiendo su oxidación. Se dice que el acero está pasivado [51].

Los cloruros tienen la capacidad de destruir esa capa de óxidos que protege al acero. Por tanto, cuando los cloruros alcanzan en concentración suficiente al armado, éste se despasiva y, con contenido suficiente de oxígeno y agua, el acero se corroe. El proceso de corrosión finaliza con la formación de óxidos de hierro hidratados, con un aumento de volumen que puede alcanzar el 600%, lo que se considera la principal causa de la expansión y fisuración del hormigón.

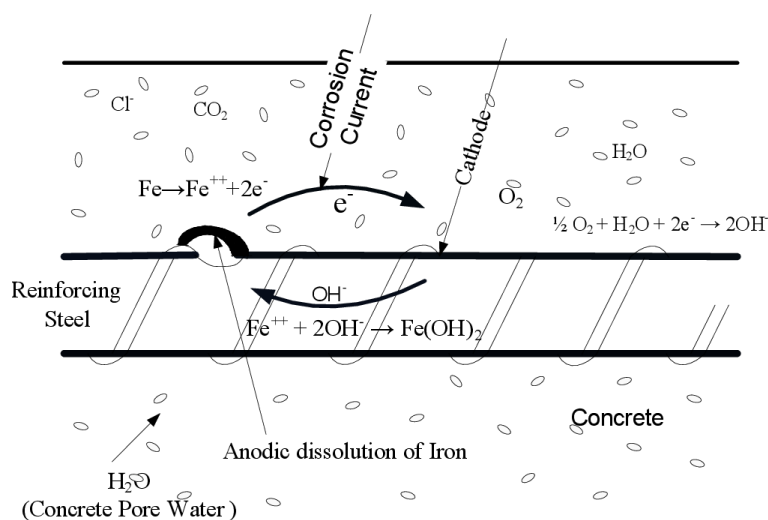


Figura 20. Corrosión en una barra de acero despasivada (Azher, S.A. (2005) A prediction model for the residual flexural strength of corroded reinforced concrete beams)

Los años de vida útil por corrosión de una estructura de hormigón armado se pueden dividir en dos periodos:

- El periodo de iniciación, que comienza con el contacto del hormigón con el agua de mar y se extiende en el tiempo hasta que se alcanza una concentración de cloruros suficiente sobre las armaduras para que éstas se despasiven.
- El periodo de propagación es el periodo en que se produce la corrosión del acero.

La Figura 21 representa ambos periodos.

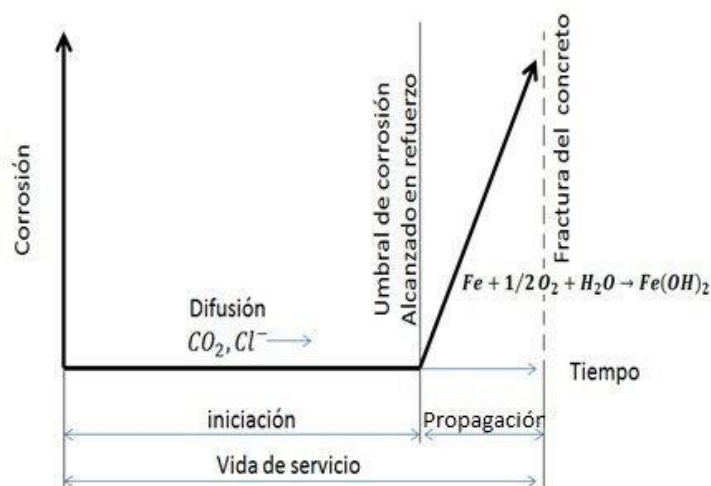


Figura 21. Periodo de iniciación y propagación en la vida útil de una estructura de hormigón armado expuesta a los cloruros. [51]

Expuestos los principios fundamentales del proceso de corrosión del armado del hormigón por cloruros, se pueden definir cómo actúa un inhibidor de corrosión[50]:

- Alargando el periodo de iniciación:
 - Mejora la resistencia del hormigón a la penetración de los cloruros
 - Aumenta la cantidad de cloruros que se pueden ver química o físicamente atrapados en el recubrimiento
 - Aumenta la cantidad de cloruros que el acero puede tolerar antes de que la capa de óxidos que cubre al armado se vea afectada y el acero se despasive (inicio de la corrosión)
- Ralentizando el periodo de propagación:
 - Aumenta la resistencia del hormigón a que el oxígeno alcance las armaduras y forme parte de la reacción catódica
 - Aumenta la resistencia eléctrica del hormigón (resistividad)
 - Modifica la composición química de los poros del hormigón, ya que es el electrolito que hace de puente eléctrico entra cátodo y ánodo.

Hay definiciones más estrictas de lo que es un inhibidor de corrosión. Por ejemplo, ISO 8044, lo define como sustancia química que disminuye la velocidad de corrosión, cuando está presente en el proceso de corrosión en una concentración adecuada, pero sin cambiar significativamente la concentración de cualquier otro agente corrosivo." (ISO 8044 1989). En esta definición se excluyen otros métodos de protección contra la corrosión como recubrimientos bloqueadores de poros u otros materiales, que cambian las concentraciones de agua, oxígeno y cloruro. Sin embargo, algunos inhibidores también presentan como propiedad secundaria ser bloqueadores de poros [52].

La clasificación más común aplicada a los inhibidores de corrosión los divide en: catódicos, anódicos o mixtos. Para entender esta clasificación, es necesario entender el proceso de oxidación - reducción que se produce durante la corrosión de las armaduras. En la corrosión del armado se producen dos reacciones químicas simultáneas:

- Oxidación (Ánodo): $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^-$
- Reducción (Cátodo): $H_2O + 1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow 2 (OH)^-$

La Figura 22 muestra la relación entre intensidad de corriente de corrosión generada en el cátodo y en el ánodo (i_1) y el potencial de corrosión en la superficie acero/hormigón (E_1), en ausencia de inhibidores.

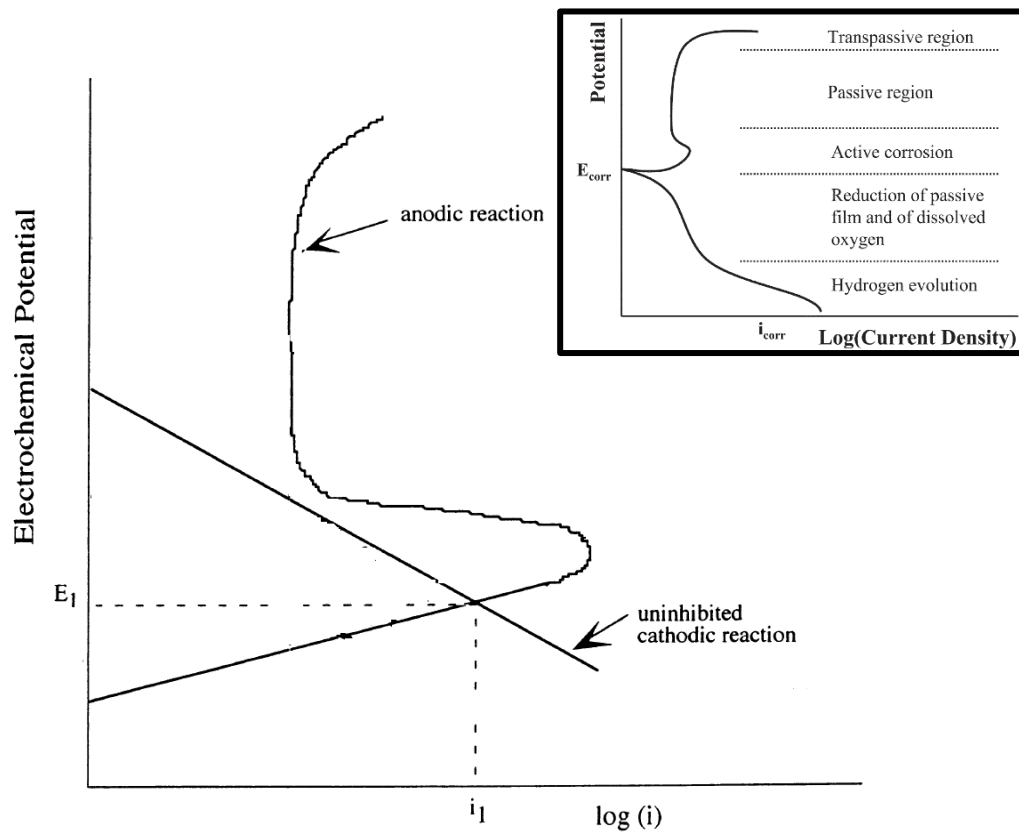


Figura 22. Intensidad de corriente y potencial de la reacción de corrosión de las armaduras del hormigón [50,53]

Sobre la figura anterior, la Figura 23 muestra cómo afecta cada tipo de inhibidor al proceso de corrosión:

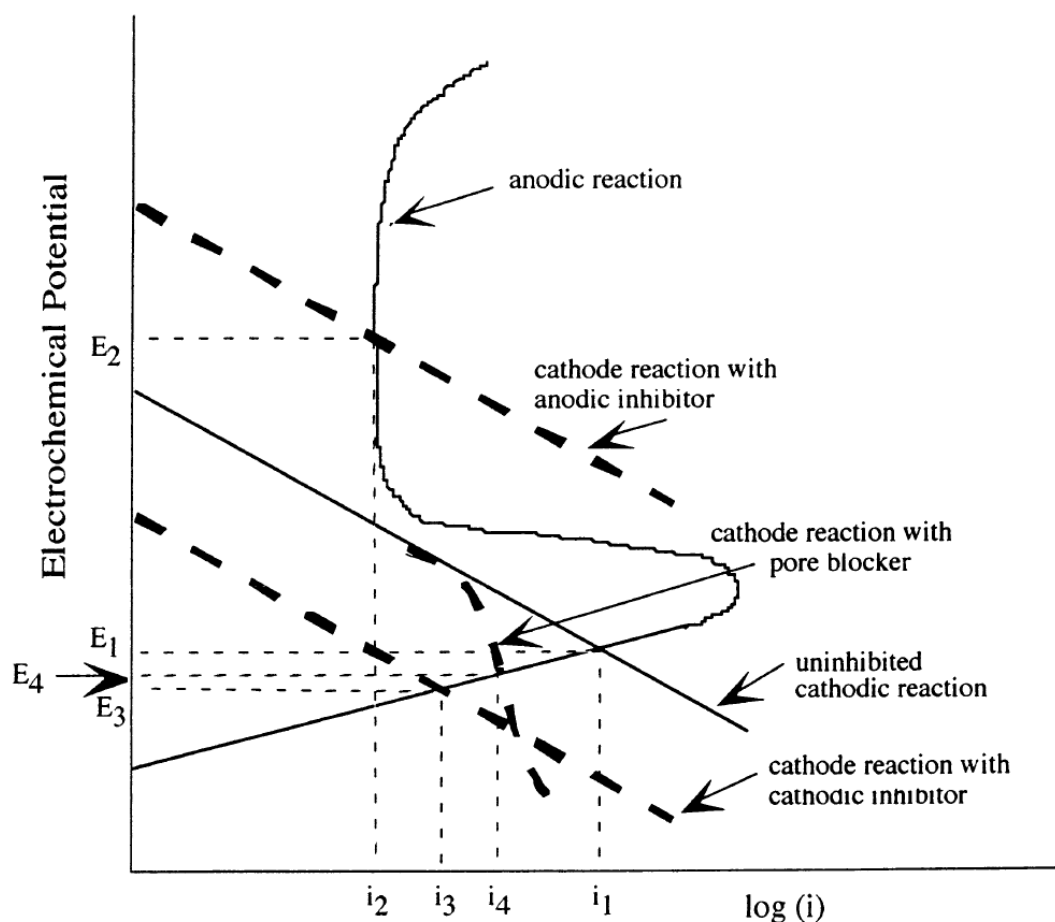


Figura 23. Efecto de los inhibidores de corrosión sobre la reacción de corrosión de las armaduras en el armado [50].

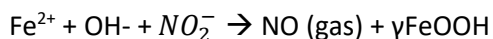
- Un **inhibidor tipo anódico** elevará el potencial hasta E_2 , consiguiendo que las curvas anódica y catódica se crucen en la región pasiva de la curva anódica (línea discontinua etiquetada con "reacción catódica con un inhibidor anódico") y la densidad de corriente de corrosión se reduce a i_2 , como se muestra en la figura [50]. El inhibidor anódico más común es el nitrito cálcico ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$). También se utilizan el nitrito sódico, el benzoato sódico y el cromato sódico [52].
- Un **inhibidor tipo catódico** simplemente reducirá la velocidad de la reacción catódica de modo que el potencial de corrosión y la intensidad de corriente se reducen, como lo indica la línea discontinua etiquetada "reacción catódica con inhibidor catódico", dando valores E_3 e i_3 [50]. Los más utilizados han sido el hidróxido sódico y el carbonato sódico, los cuales se supone que aumentan el pH en la zona próxima al armado, y reducen el transporte de oxígeno reforzando la capa pasiva que recubre al acero. También se han utilizado fosfatos, silicatos y polifosfatos [52].
- Un **inhibidor que bloquea los poros** limitará la entrada de oxígeno, reduce la corriente catódica, como lo muestra la línea "reacción catódica con bloqueador de poros", dando valores de potencial y corriente de E_4 e i_4 , respectivamente [50].
- Un **inhibidor mixto** actúa tanto en la reacción anódica como en la catódica. Reducen la velocidad de corrosión sin un cambio significativo en el potencial de corrosión. Generalmente funcionan por adsorción superficial sobre la superficie del acero en contacto con el inhibidor, formando una fina capa protectora. Forman este grupo los compuestos que tienen grupo hidrófobo, como las alcanolaminas (AMA) [52].

3.2. TIPOS DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN

3.2.1. NITRITO CÁLCICO (CN)

Los nitritos son los primeros compuestos que se estudian como inhibidores de corrosión. Su aplicación en hormigón comienza en los años 50.

Los nitritos son inhibidores anódicos. Los iones nitrito ayudan a que la capa de óxidos que pasiva al acero esté formada por γFeOOH , que es la forma de óxido de hierro más estable frente a los cloruros.



Estos inhibidores son eficientes tanto retrasando el inicio de la corrosión como ralentizando el proceso una vez iniciado [52]. Ahora bien, cuando el proceso de corrosión está avanzado, ninguna concentración de nitritos tiene capacidad inhibidora [54].

Respecto al alargamiento del periodo de inicialización, los nitritos son capaces de aumentar el umbral de cloruros para que se inicie la corrosión. De hecho, con la dosificación máxima admitida de nitritos, el umbral para que comience la corrosión puede pasar de 0,4% (pcem) hasta el 3% (pcem) [55].

Pero el aditivo será funcional dependiendo del contenido de nitritos y de cloruros presente. La efectividad de los nitritos se evalúa en términos de relación molar entre nitritos y cloro. Relaciones $[\text{NO}_2^-]/[\text{Cl}^-]$ por encima de 0,5-0,6 son suficiente para prevenir la corrosión por cloruros, tal como se observa en la Figura 24.

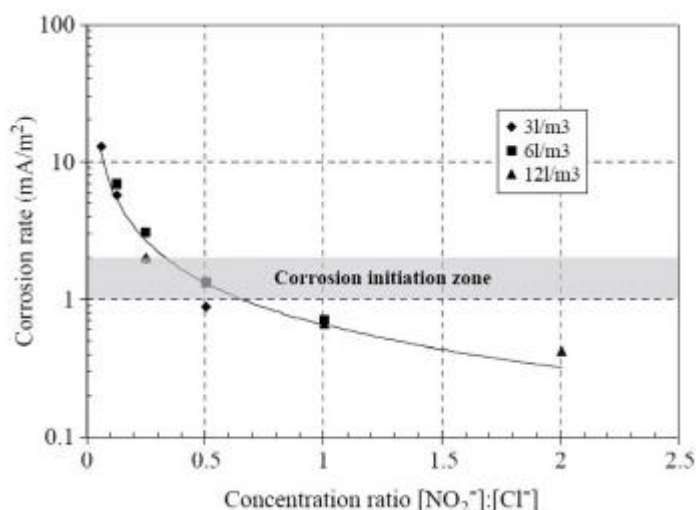


Figura 24. Intensidad de corrosión en función de la relación molar entre nitritos y cloro [56]

La dosificación mínima de inhibidor en el hormigón se calculará en función de la agresividad del ambiente en que está expuesto el hormigón, ya que este parámetro determinará la resistencia a los cloruros que deben mostrar las armaduras [55].

Son los inhibidores que mejores resultados presentan. Por ejemplo, en 2019 se publica un estudio de 10 años de duración realizado en Hawái para evaluar diferentes aditivos inhibidores de corrosión comerciales, con ensayos sobre hormigón en laboratorio y en ambiente marino de carrera de mareas.



Fotografía 19. Elementos de hormigón armado colocados en carrera de mareas para ensayar inhibidores de corrosión [57]

Los mejores resultados se obtuvieron con los inhibidores de nitritos, en comparación con los inhibidores de amina y carboxilato (que se expondrán en el apartado siguiente). Como conclusión final, este estudio recomienda una dosificación tipo para hormigones resistentes al ambiente marino que deberá tener una relación agua cemento de 0,35, el uso de aditivo de nitritos comercial (se ensaya Darex Corrosion Inhibitor y Rheocrete), con concentración de 20 l/m³ de hormigón y el reemplazo de un 15% de cemento por cenizas volantes o de un 5% del cemento por humo de sílice, considerando que las adiciones puzolánicas complementarán la eficacia de los inhibidores para proteger al armado [57].

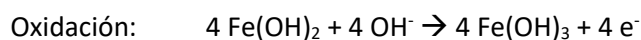
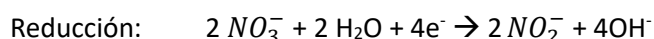
Los inhibidores de tipo nitrito, en estado fresco, pueden aumentar ligeramente el aire ocluido y mejorar la trabajabilidad del hormigón. También tienen efecto acelerador de fraguado. A edades cortas, la resistencia a compresión puede ser ligeramente mayor, aunque la resistencia final del hormigón (900 días) no se verá modificada, o es ligeramente inferior a la del mismo hormigón sin adición [56,58–60].

Ahora bien, aunque su efectividad es muy bien conocida, los nitritos presentan algunas limitaciones de seguridad y medioambientales, especialmente el nitrito sódico y potásico [55], de ahí que se utilice actualmente el nitrito cálcico. En general, los nitritos son un fuerte bactericida, pero también son compuestos muy tóxicos para organismos acuáticos [61]. Además, no son rentables, salvo que se fabriquen en gran volumen. Por tanto, están actualmente en desuso. En España, no se oferta actualmente por ninguna casa comercial de aditivos para hormigón.

3.2.2. NITRATOS

Los nitratos aparecen como una alternativa inorgánica a los inhibidores de nitritos. En comparación con los nitritos, los nitratos son más baratos y menos dañinos para el medio ambiente. Además, han sido utilizados tradicionalmente como aceleradores de fraguado, por lo que su compatibilidad con el hormigón está ya demostrada [55].

Como los nitritos, los nitratos se consideran un inhibidor aniónico, capaz de favorecer la pasivación del acero. Para ello, los nitratos favorecen la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ mediante la reducción de nitrato a nitrito. Las reacciones que se producen son:



Al igual que la efectividad de los nitritos está muy contrastada, existen dudas sobre la eficacia real de los nitratos como inhibidores de la corrosión. La mayoría de los estudios con resultados prometedores no proporcionan información completa sobre el contenido de cloruro que se ha alcanzado en el armado, o los aumentos del umbral de corrosión que obtienen son bajos [55].

Los nitratos son también aceleradores de fraguado, por lo que es posible que en los ensayos se esté afectando más al coeficiente de difusión, respecto a los hormigones de control, que al umbral de cloruros para que se inicie la corrosión [55].

3.2.3. INHIBIDORES ORGÁNICOS

Para evitar los problemas ambientales y de seguridad de los nitritos, desde los años 90 comienza el desarrollo de inhibidores de corrosión orgánicos: aminas, alcanolaminas, carboxilatos y mezclas emulsionadas de esteres, alcoholes y aminas [55].

Dentro del grupo de los inhibidores con base orgánica, las aminas y las alcanolaminas son muy de lejos los compuestos más utilizados [55].

Los compuestos orgánicos se clasifican generalmente como inhibidores mixtos, ya que tienen la capacidad de formar una capa protectora sobre la superficie del acero que cubre completamente la zona catódica y anódica [52]. Algunos de ellos también tienen efecto de bloqueador de los poros del hormigón, ralentizando el acceso hasta el armado de los cloruros y del oxígeno.

3.2.3.1. Aminas y alcanolaminas: DMEA, TETA y otros

El dimetil etanol amina (DMEA) es el componente principal de muchos inhibidores de corrosión comerciales.

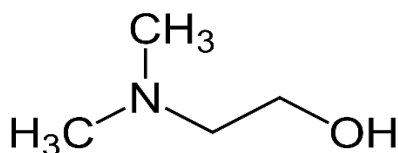


Figura 25. Dimetil etanol amina

Este compuesto se absorbe en la superficie del acero, formando una capa monomolecular que protege al acero del ataque de los cloruros. De hecho, DMEA contiene un grupo hidroxilo y un grupo amina, los cuales trabajan como grupos nucleófilos capaces de adsorberse sobre el acero, llegando incluso a formar un enlace de coordinación con el hierro.

La dosificación de estos compuestos se sitúa entre 10 y 15 l/m³ hormigón (utilizando productos comerciales con concentración del 20%).

Los últimos estudios realizados muestran que este compuesto es capaz de aumentar el umbral de cloruros hasta el 1,2-1,3 % (pcem), cuando se utiliza cemento Portland. Pero también se ha ensayado este compuesto con cementos con adiciones puzolánicas. Los mejores resultados se alcanzaron con un hormigón que contenía 25% de cenizas volantes, 10% de humo de sílice y un 3% de inhibidor. Además, se consiguió un aumento de la resistencia del hormigón de hasta el 20%, al ensayar tras 90 días de curado.

El trietilentetraamina (TETA) es otra amina que ha mostrado buenos resultados.

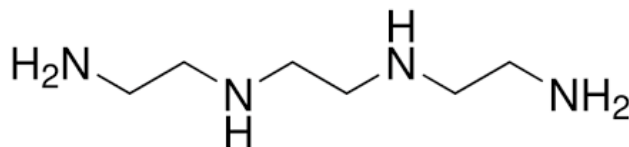


Figura 26. trietilentetraamina

Cuando se ensaya en el hormigón, se consigue aumentar el umbral de cloruros hasta 1.5-2% (pcem). Además, su utilización en 1% respecto al peso de cemento, no altera la trabajabilidad del hormigón fresco ni las propiedades mecánicas del hormigón endurecido [55].

Otro ejemplo de inhibidor orgánico son los inhibidores de amina y éster orgánico, compuestos que en el hormigón presentan un doble efecto: la amina forma una capa protectora sobre el acero y, además, el éster aporta un efecto hidrófugo, bloqueando el acceso al agua en los poros del hormigón. Por tanto, este tipo de amina presenta, además de una protección mixta (anódica y catódica), un efecto adicional de bloqueo de los poros del hormigón [52]. Estos inhibidores producen una disminución de la resistencia a compresión de entre el 10 y 20%, así como una disminución de la trabajabilidad del hormigón fresco, en especial cuando se ensaya con cemento de escorias. También aumenta ligeramente el contenido de aire ocluido del hormigón [58–60].

3.2.3.2. Carboxilatos

Los carboxilatos (sales con grupo carboxilo, $-\text{COO}^-$) son otro de los componentes más comunes dentro del grupo de inhibidores orgánicos. Entre ellos, destaca el tartrato sódico, el benzoato sódico y el glutamato sódico [55].

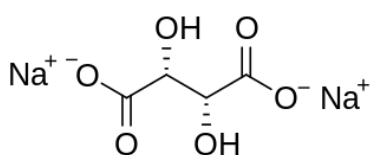


Figura 27. Tartrato sódico

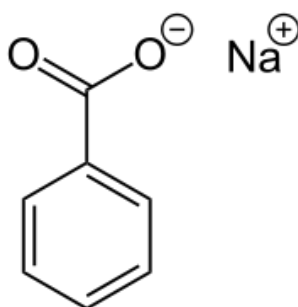


Figura 28. Benzoato sódico

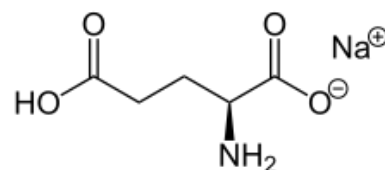


Figura 29. Glutamato sódico

La efectividad de estos inhibidores se ha cuantificado midiendo cómo varía el potencial de corrosión del acero en presencia de diferentes inhibidores (concentración 0,1M) con distintas concentraciones de cloruros. Los tres compuestos han tenido muy buen comportamiento frente a concentraciones bajas de cloruros (0,1M ClNa). Para concentraciones mayores, el mejor comportamiento es el de tartrato, que mantiene la misma eficiencia que en concentraciones bajas. El benzoato y glutamato, aunque en menor medida, también son efectivos.

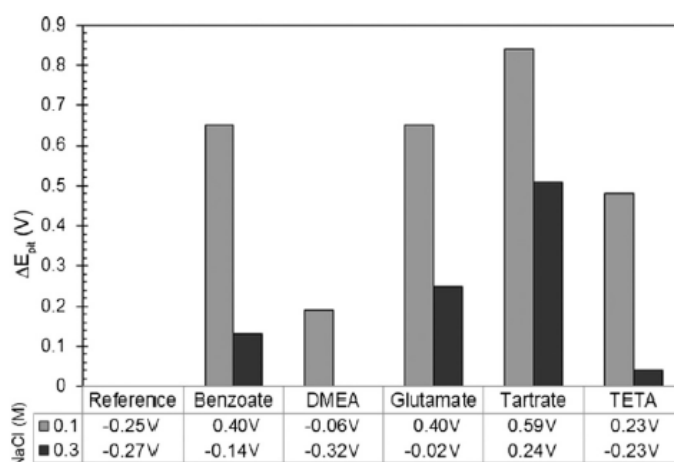


Figura 30. Eficacia de diferentes inhibidores orgánicos (aminas y carboxilos) en ensayo de laboratorio. [55]

Estos ensayos de laboratorio muestran mejor resultados con los carboxilatos que con las aminas, sobre todo con concentraciones elevadas de cloruros. Ahora bien, DMEA, TETA y el benzoato son los compuestos que han demostrado eficacia a largo plazo en ensayos sobre hormigón. El resto de los compuestos muestran resultados muy prometedores, pero en ensayos de laboratorio [55].

3.2.3.3. Otros inhibidores orgánicos

Los inhibidores poliméricos están ganando relevancia, ya que son productos de síntesis sencilla, bajo coste y su estructura presenta múltiples puntos de adsorción sobre la superficie del acero. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta ahora son escasos y poco concluyentes [55].

También los inhibidores de base sulfonada, como el TDS (Dodecylbenzenesulfonate de trietanolamina), son compuestos con resultados prometedores en los ensayos de laboratorio [55]. Este tipo de inhibidores funcionan correctamente retrasando el inicio de la corrosión, pero son poco efectivos una vez iniciado el proceso, y disminuyen sólo de forma leve la intensidad de corrosión [52].

3.2.4. INHIBIDORES MIGRATORIOS

Tanto de forma preventiva, antes de que se produzca el proceso de corrosión, como en trabajos de reparación, se utilizan los inhibidores migratorios: producto químico que se aplica en la superficie del hormigón, que debe penetrar hasta traspasar todo el recubrimiento y alcanzar la superficie de las armaduras.

En el caso de los procesos de reparación, la finalidad del inhibidor es reducir la velocidad de corrosión, y en el caso de utilizarse como medida preventiva, se aplica con la intención de retrasar el inicio de la corrosión y, una vez iniciada, ralentizar su avance [62].

Los inhibidores migratorios orgánicos suelen estar formados por dos componentes. Uno volátil (normalmente la alcanolamina) y otro no volátil (un ácido).

La mayor complejidad en estos inhibidores es evaluar el avance que tienen en el recubrimiento del hormigón, y si son capaces de alcanzar las armaduras en concentración suficiente. Además, estos materiales se complementan en algunos productos comerciales con otros componentes bloqueadores de los poros y/o hidrófugos. Por tanto, aunque el producto final demuestre efectividad en la reducción de la velocidad de corrosión, es difícil saber qué parte es debida al inhibidor de corrosión, y cuál es por un bloqueo de la humedad y oxígeno exterior.

Los resultados experimentales que evalúan la velocidad de penetración son muy heterogéneos [52]. Además, cuando el inhibidor se divide en una parte más volátil y otra menos, es necesario que ambas alcancen a las armaduras, y en muchas ocasiones sólo la parte volátil, que es la que avanza más rápido, es monitorizada.

Hay estudios, como el llevado a cabo para la valoración de un inhibidor de base amina, en el que los resultados fueron positivos [63].



Figura 31. Ensayo ASTM para el estudio de la eficacia de inhibidor migratorio en base amina. [63]

Se utilizó espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para llevar a cabo ensayos químicos de espectroscopía de conductividad electrónica (ESCA), y determinar así la composición elemental en la superficie de las muestras de acero, con el fin de evaluar la presencia del inhibidor sobre las barras. Estos ensayos permitieron conocer la capacidad del inhibidor para alcanzar el armado, por difusión líquida y vapor. Ahora bien, estos ensayos están limitados a hormigones llevados a cabo con cemento portland (450 kg/m³) y relaciones a/c de 0,4 y 0,6.

En cambio, otros estudios han mostrado resultados menos satisfactorios en la penetración de inhibidores migratorios en base amina en estructuras expuestas directamente al agua de mar, y por tanto, muy saturadas y con elevado contenido de sales [52].

Cuando se emplean inhibidores migratorios, hay que valorar sobre qué calidad del hormigón se ha testado el producto y cuál es la calidad sobre la que se quiere aplicar. La eficiencia de la migración disminuye según aumenta el espesor de recubrimiento y/o aumenta la calidad del hormigón. Se ha demostrado, por ejemplo, que pasar de 20 MPa a 30 MPa disminuye a la mitad la velocidad de migración [64]. También es importante conocer el contenido de cloruros que se tiene sobre las armaduras. Se ha probado, para un inhibidor migratorio en base alcanolamina, que la capa pasiva formada sobre el armado puede ser inestable si se ha superado el 1% de cloruros, expresado en peso de cemento. Por tanto, en algunos casos sería necesario aplicar el inhibidor en o sobre una reparación con mortero u hormigón, tras retirar el hormigón con cloruros, en lugar de confiar en la aplicación de estos productos sobre hormigones con contenido elevado de cloruros en la profundidad del armado. Siempre resulta más eficiente utilizar los inhibidores de corrosión como aditivos del hormigón que como producto aplicado sobre una superficie endurecida [64].

En resumen, los inhibidores de corrosión migratorios son productos difíciles de evaluar y los resultados son a veces contradictorios. Ahora bien, también son los compuestos comerciales que proporcionan más información técnica: documentos de idoneidad técnica y seguimiento del comportamiento en obras reales. En apartados posteriores, se describirán los resultados alcanzados en casos reales de aplicación en obra.

3.3. ESTUDIO DE LA EFICACIA DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN

3.3.1. ASTM G180 [65]

Este ensayo define un procedimiento para evaluar el comportamiento de potenciales aditivos del hormigón en inhibidores de corrosión. El ensayo no se lleva a cabo en hormigón, por lo que es una herramienta para evaluar potenciales inhibidores, pero no permite predecir el comportamiento final de éstos en obra.

El procedimiento consiste en la medida de la resistencia de polarización de una barra de acero en una celda de ensayo (Figura 32) que proporciona el montaje eléctrico de la Figura 33. Una disminución de la resistencia a la polarización del acero de un orden de magnitud por la adición del compuesto objeto de ensayo es un indicativo importante de que este aditivo puede ser un inhibidor de corrosión.

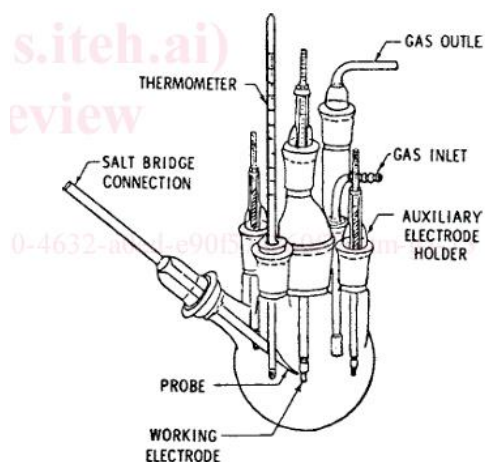


Figura 32. Celda de ensayo. [65]

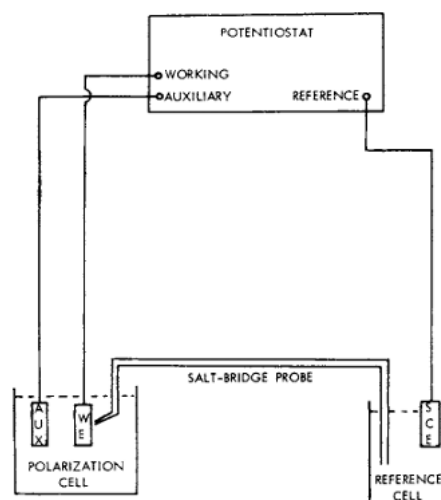


Figura 33. Montaje eléctrico del ensayo. [65]

La disolución de ensayo en la que se sumerge la barra de acero se obtiene del filtrado realizado tras mezclar 200 g de cemento con 1 litro de agua. Al producto resultante se añade hidróxido cálcico (4 g/l). y sobre esta disolución, se realiza el esquema eléctrico de la Figura 33. Los electrodos de medida serán:

- Electrodo de trabajo: acero templado
- Electrodo auxiliares: dos barras de grafito o de niobio platinizado, o una malla de platino
- Electrodo de referencia: Electrodo de calomelanos

Antes de iniciar las medidas, se añade a la disolución NaCl y el aditivo objeto de estudio.

El ensayo se realiza midiendo la resistencia de polarización (R_p) de la barra de acero, aplicando una velocidad de 0,167 mV/s, desde -20 mV a +20mV.

El aditivo estudiado será un potencial inhibidor de corrosión si reduce en un orden de magnitud el valor de $1/R_p$, en comparación con el mismo ensayo sin el aditivo. En caso contrario, serán necesarios otros ensayos para determinar si es un inhibidor.

3.3.2. ASTM G109 [66]

Esta norma tiene como objetivo predecir, en probetas de hormigón, las propiedades de inhibición de corrosión que tendrán los aditivos químicos.

Para la realización del ensayo se fabrican probetas de hormigón siguiendo la disposición de las siguientes figuras.

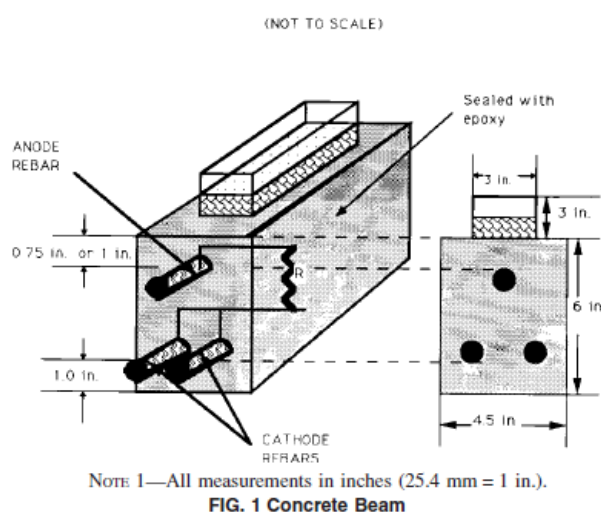


FIG. 1 Concrete Beam

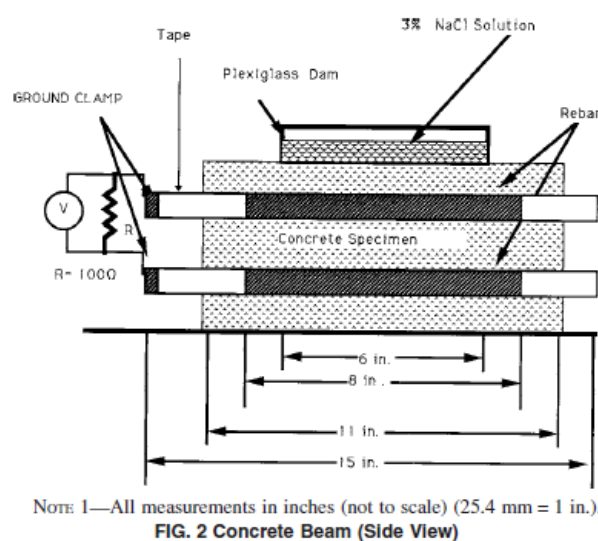


FIG. 2 Concrete Beam (Side View)

Figura 34. Probetas para el ensayo ASTM G109. [66]

Cada ensayo se realiza sobre 3 probetas de hormigón. Sobre cada una de ellas se coloca un depósito de metacrilato con cloruro sódico al 3%. En el interior del hormigón se colocan 3 barras, una superior y dos inferiores.

Para el seguimiento del ensayo se mide el voltaje que pasa a través de una resistencia de 100 ohmios que une la barra superior con las dos inferiores. La intensidad de corriente que está circulando será $I = V/100$ (A). Estas medidas se llevarán a cabo a las dos semanas de iniciarse el ensayo y, a partir de ese momento, cada cuatro semanas. El ensayo se prolonga hasta que la cantidad de corriente integrada en la macrocelda sea de 150 C o superior.

Al finalizar el ensayo se rompen las probetas y se evalúa el porcentaje de área de las barras que se ha corroído. También se mide el contenido de cloruros inicial del hormigón (en la base de las probetas) y el contenido de cloruros en la profundidad de las barras.

3.3.3. UNE 83992-2:2012 EX [67]

La norma de ensayo española describe un procedimiento para determinar los efectos de la composición de un hormigón (tipo de cemento, adiciones, aditivos, etc.) sobre la resistencia a la penetración de los cloruros, la concentración crítica de cloruros que hacen que se inicie la corrosión y la velocidad de avance de la corrosión, una vez iniciado el proceso. Por tanto, esta norma permite evaluar cómo afecta el uso de inhibidores de corrosión al avance de la patología.

El ensayo consiste en exponer una probeta de hormigón, en la que se ha embebido una barra de acero, a una corriente eléctrica por medio de dos electrodos, uno colocado en una disolución de cloruro sódico y de cobre (II) en contacto con una cara de la probeta, y el otro electrodo colocado en la cara opuesta. Los iones cloruro penetran de forma acelerada debido a la acción del campo eléctrico, y migran desde el recipiente de la disolución hasta el electrodo de la cara opuesta, encontrando en su camino al acero y desencadenando la corrosión.

El tiempo desde que empieza el ensayo hasta que comienza la corrosión es indicativo de la resistencia del hormigón al paso de los cloruros. Para identificar el inicio de la corrosión se mide periódicamente el potencial de la armadura frente a un electrodo de referencia hasta alcanzar un potencial de -300 mV respecto a un electrodo de calomelanos saturado.

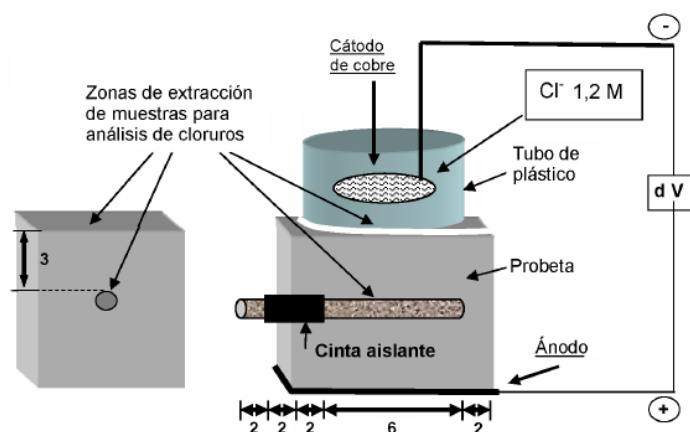


Figura 35. Diagrama del ensayo UNE 83992-2. [67]

Una vez iniciada la corrosión, es posible extraer la barra para medir con qué concentración de cloruros ha comenzado, o es posible monitorizar el proceso de corrosión, midiendo la intensidad de corrosión frente al tiempo. De esta manera, se puede saber si un inhibidor de corrosión modifica la concentración umbral para que se inicie la corrosión, y también si disminuye la velocidad de corrosión, una vez despasivada la armadura.

3.4. NORMATIVA PARA INHIBIDORES DE CORROSIÓN

3.4.1. CÓDIGO ESTRUCTURAL

El Código Estructural define como aditivo del hormigón a aquellas sustancias o productos que, incorporados en el hormigón antes del amasado en una proporción no superior al 5% del peso del cemento, producen la modificación deseada.

Los aditivos deben tener marcado CE, según la norma UNE-EN 934-2 [68]. La utilización de otros aditivos distintos a los contemplados en esta norma requiere de la aprobación previa de la dirección facultativa. Este es el caso de los inhibidores de corrosión, que no quedan recogidos expresamente en la norma.

3.4.2. ASTM C1582 [69]

La norma ASTM C1582 fija las exigencias para aditivos inhibidores de corrosión para hormigón armado.

En el caso de la resistencia a compresión, en los ensayos realizados a 3, 7, 28 días se admite una disminución de la resistencia a compresión y a flexión máxima del 20%. Se permite a la propiedad exigir este mismo criterio a los 6 y 12 meses.

Para comprobar la eficacia del aditivo se utilizará el ensayo ASTM G109, descrito anteriormente. Los criterios de aceptación para los inhibidores de corrosión son:

- Corriente integrada media de macrocelda: ≤ 50 C
- Área media corroída, respecto a la muestra de control $\leq 1/3$
- El contenido de cloruros en la barra ensayada debe ser superior o igual al umbral de cloruros a la finalización del ensayo.

3.5. INHIBIDORES COMERCIALES

A continuación, se describen los productos comerciales disponibles, con la descripción que las diferentes casas comerciales aportan sobre ellos.

3.5.1. INHIBIDORES PARA DOSIFICAR EN EL HORMIGÓN

Aunque no todos los productos comerciales proporcionan la misma información, tras la valoración conjunta de cuatro de ellos, se puede observar cómo todos los inhibidores consultados son productos orgánicos respetuosos con el medio ambiente, cuya base son aminas y carboxilatos. Funcionan como inhibidores catiónicos y aniónicos, retrasando el inicio de la corrosión (aumenta el umbral de cloruros para el avance del proceso) y retrasando su evolución, una vez iniciada la corrosión. La dosificación es muy variable, dependiendo del producto comercial utilizado. De forma global, pueden retrasar el tiempo de inicio de fraguado y pueden generar oclusión de aire, pero producen efectos mínimos sobre la trabajabilidad y la resistencia del hormigón [70–75].

La Tabla 20 muestra la composición química, dosificación y efectos sobre el hormigón de diferentes inhibidores disponibles en el mercado.

Tabla 20. Inhibidores comerciales dosificados al hormigón.

Composición Química	Dosificación	Efectos sobre el proceso de corrosión	Efectos sobre el hormigón
Inhibidor de corrosión orgánico, mezcla de aminas y carboxilatos. Es un producto de base biológica (67%)	La dosis es fija e independiente de los niveles de cloruros, de 0,6 l/m ³ hormigón.	Aumenta el umbral de cloruros para el inicio de la corrosión en un 54%, y reduce la intensidad de corrosión, una vez iniciado el proceso, en un 83%	Seguro y respetuoso con el medioambiente. Efecto mínimo sobre las propiedades del hormigón (trabajabilidad y resistencia). Puede causar un retraso del tiempo de fraguado inicial La combinación con algunos superplastificantes puede retrasar el tiempo de fraguado.
Inhibidor basado en carboxilato de amina	Dosificación de 10 l/m ³ de hormigón.	Actúa formando una película sobre la superficie del acero (cátodo) y evitando la disolución del metal por la formación de compuestos de baja solubilidad (ánodo). Ensayos ASTM G109 muestran la efectividad de estos aditivos retrasando el inicio de la corrosión, y ralentizando el proceso una vez iniciado (ligeramente, según la Figura 36).	No influye negativamente en las características del hormigón fresco y endurecido.
Aditivo orgánico inhibidor de la corrosión	Debe adicionarse con el agua de amasado, con dosis de 3 a 5 kg/m ³ de hormigón.	Se absorbe sobre las barras del armado y forma una película protectora uniforme que abarca las zonas activas, tanto catódicas como anódicas.	

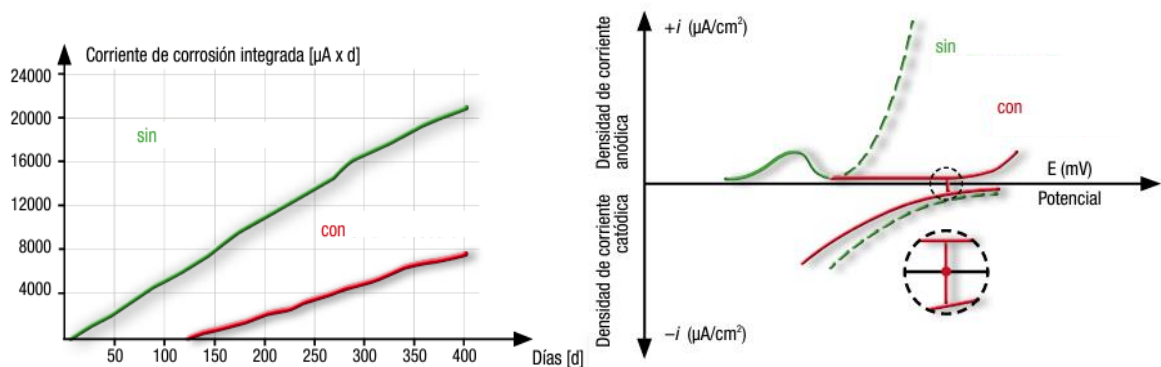


Figura 36. Efectividad de un inhibidor de corrosión. [73]

3.5.2. INHIBIDORES MIGRATORIOS

La valoración de 3 inhibidores de corrosión migratorios [76–78] muestra como todos tienen base orgánica, se aplican generalmente en un mínimo de dos capas y reducen la corrosión al tener capacidad para alcanzar al armado y crear sobre éste una capa protectora que lo protege de la corrosión.

Tabla 21. Inhibidores comerciales migratorios (aplicados en superficie).

Composición química	Dosificación	Efectos sobre el proceso de corrosión
Inhibidor de corrosión migratorio de superficie basado en aminocarboxilatos	Se aplica en espray, rodillo o brocha sobre las superficies de hormigón. 3,68 m ² /l para aplicaciones normales.	Se reduce la corrosión en un 72%, comparado con la muestra sin tratamiento, y mejora el comportamiento de los inhibidores migratorios basados en aminoalcoholes (Figura 37).
Inhibidor de corrosión migratorio (líquido incoloro de baja viscosidad) a base de silano e inhibidores de corrosión organofuncionales.	Brocha o rodillo en superficies pequeñas y con pistola a baja presión (no pulverización) u otros medios en superficies de gran extensión. Se debe aplicar aproximadamente 0,6 Kg/m ² en dos o tres capas, según aplicación.	Reduce la velocidad de corrosión de las armaduras, tanto por carbonatación como por cloruros, aumenta la resistividad del hormigón que recubre la armadura, y a nivel molecular, reduce la corrosión macrocelular (barra a barra) y la microcelular (en la misma barra).
Inhibidor de corrosión activo basado en componentes orgánicos.	La dosificación es de ~ 0.50 kg / m ² (~ 480 ml/m ²). Normalmente, se necesitan de 2 a 3 capas para lograr el consumo requerido.	Penetra a través del hormigón, por mecanismos de difusión en fase líquida y vapor, alcanzando 25 a 40 mm de profundidad en 1 a 2 meses. Forma una capa protectora monomolecular en la superficie del acero, retrasando el inicio de la corrosión y reduciendo la velocidad de avance.

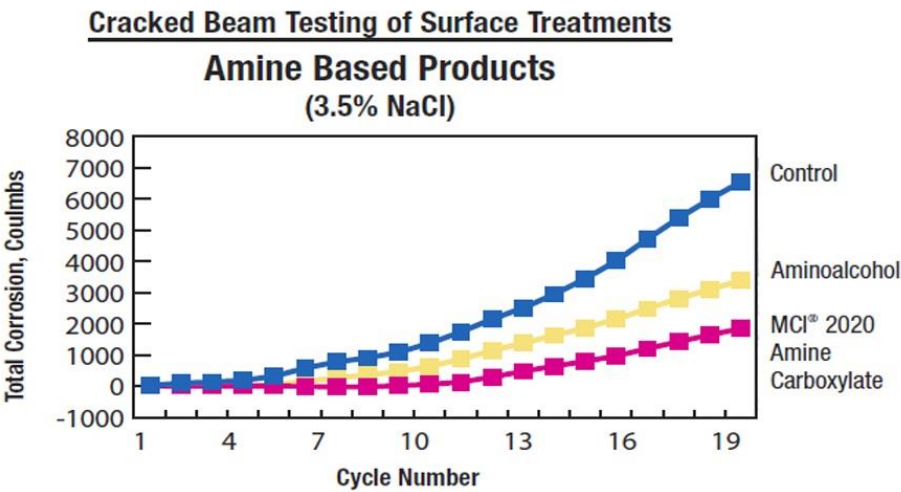


Figura 37. Efectividad del inhibidor de corrosión. [76]

3.6. APLICACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS REALES.

Se recoge, a continuación, la información más significativa sobre inhibidores de corrosión.

3.6.1. EDIFICIO ESTEL. BARCELONA (2018) [79]

Dentro de las labores de cambio de uso del Edificio Estel se procedió a la protección de la estructura de hormigón mediante el empleo de inhibidores migratorios de corrosión.

La intervención consistió en la protección de la estructura frente al ambiente marino de Barcelona mediante la aplicación en pilares y losa de los forjados, en todas las plantas, de un sellador de superficie que utiliza una mezcla de silicatos reactivos, agentes activadores de superficie e inhibidores de corrosión migratorios para proteger al hormigón armado frente a la corrosión.

Según la información aportada por el fabricante del producto aplicado, la capa de protección colocada alcanza y se adhiere a la superficie de las armaduras, proporcionando una protección frente a la corrosión mucho más efectiva que la proporcionada por la capa de pasivado del acero en pH alcalino. También aumenta, en más del doble, el umbral de cloruros necesario para que la corrosión se inicie, además de reducirse la velocidad de corrosión de las armaduras una vez iniciado el proceso.

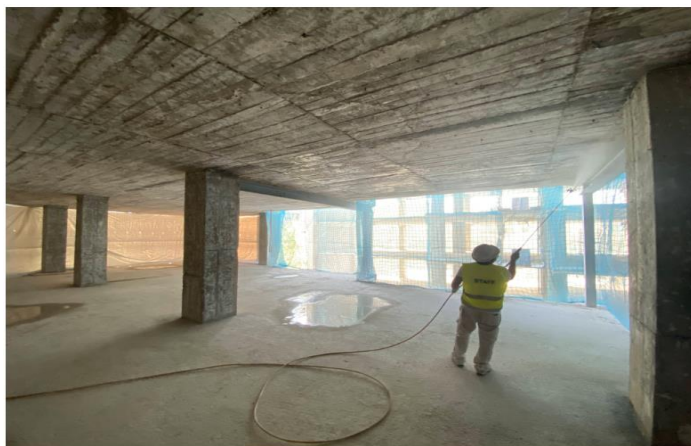


Figura 38. Aplicación de inhibidor de corrosión en superficie. [79]

3.6.2. PABELLONES B Y C DEL MERCADO DE MERCABARNA (BARCELONA, 2018), TABLERO DE PUENTE FERROVIARIO EN PRAVIA (ASTURIAS, 2015), PUERTO DE ALGECIRAS (2020) [80]

Se realiza la evaluación de un agente inhibidor de corrosión aplicado en superficie sobre tres estructuras de hormigón para reducir la velocidad del proceso de corrosión ya iniciado, frenando así dicha patología. El compuesto, según declara el fabricante, penetra en el hormigón y protege al acero de la corrosión mediante un proceso de adsorción de la parte mineral en la superficie del armado.



Figura 39. Aplicación del inhibidor en el tablero del puente de Pravia. [80]

Para el estudio de las naves en Barcelona, se realizaron medidas electroquímicas antes de aplicar el producto inhibidor, tomadas 4 meses después de aplicar el producto, justo antes de colocar una pintura anticarbonatación. Finalmente, se tomaron valores de seguimiento a los 3 años. A continuación, se representan las medidas de intensidad de corrosión obtenidas.

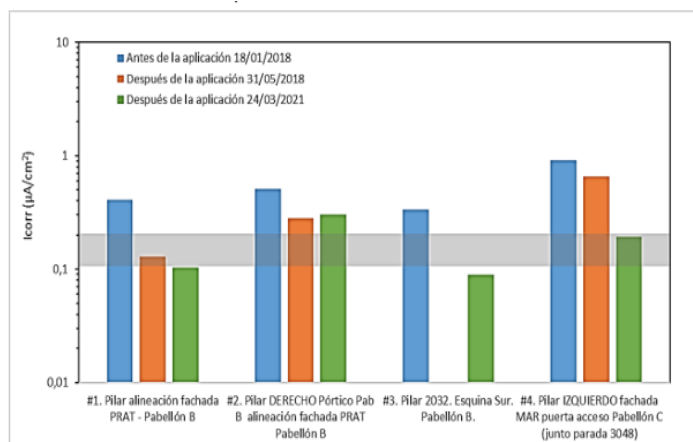


Figura 40. Medidas de Intensidad de Corrosión a diferentes edades. Naves de Barcelona. [80]

La grafica muestra que la corrosión existente debida a la presencia de iones cloruros ha disminuido de manera importante hasta situarse en un rango de corrosión baja o despreciable.

En el caso del estudio del tablero de un puente, se realizaron medidas electroquímicas antes de actuar sobre el puente, así como 2 años y medio después.

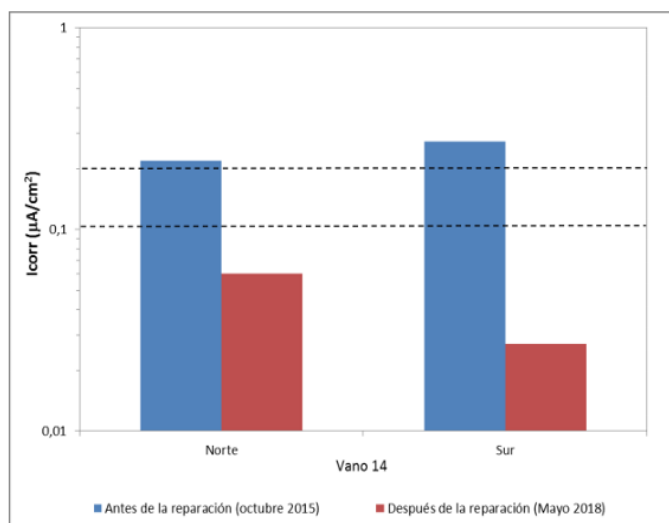


Figura 41. Medidas de Intensidad de Corrosión a diferentes edades. Tablero de puente. [80]

Como puede observarse en la Figura 40, las velocidades de corrosión tras el tratamiento son menores a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y, por tanto, se encuentran por debajo del umbral de despasivación.

Además de los casos anteriores, en que el producto se aplicaba en procesos de reparación de estructuras, se recoge el caso del Puerto de Algeciras, en el que este producto se aplicó como medida preventiva en los trabajos de ampliación de la zona portuaria dedicada al movimiento de mercancías [81].



Figura 42. Pieza de hormigón recién fabricada sobre la que se aplica inhibidor de corrosión [81]



Figura 43. Ubicación definitiva de las piezas tratadas [81]

No se disponen de datos de seguimiento de cómo ha funcionado el producto aplicado.

3.6.3. FUNDACIÓN JOAN MIRÓ. BARCELONA (2004) [82]

Un agente inhibidor de corrosión es aplicado sobre las superficies de hormigón de la estructura del edificio. En otras estructuras existentes, el fabricante indica que es capaz de frenar el proceso de corrosión de forma rápida y regenera las condiciones de pasividad de la estructura, ralentizando la patología. El compuesto es multifuncional y produce efectos complementarios. Así, por un lado, es una impregnación hidrófuga; esto es, un tratamiento del hormigón destinado a producir una superficie repelente al agua y, por otro, contiene compuestos que penetran hasta la armadura y la protegen. Por otro, si presenta corrosión activa, detiene esta corrosión gracias a la generación de una zona de alta resistividad que impide la progresión de las reacciones de corrosión.

El producto aplicado es una mezcla de alquilsilanos de baja polaridad que, según declara el fabricante, penetran a través de los poros del hormigón hasta alcanzar la armadura, creando una zona de alta resistividad a su alrededor que paraliza las reacciones de corrosión. Estos alquilsilanos están modificados con grupos reactivos que permiten su anclaje definitivo, tanto sobre la matriz de hormigón como sobre el acero y por su naturaleza no hidrosoluble, permiten un efecto anticorrosión prolongado en el tiempo.

Antes de la aplicación del producto inhibidor y durante 14 años después, se realizaron medidas electroquímicas de corrosión in situ. Dos años después de la aplicación del inhibidor, se protegieron los paramentos mediante una pintura acrílica anticarbonatación.

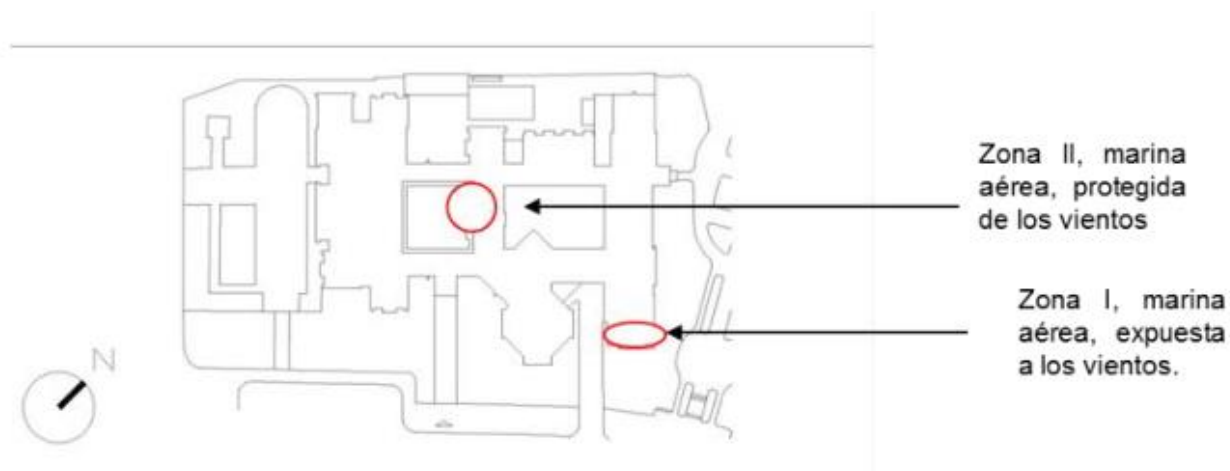


Figura 44. Zonas estudiadas en el edificio Joan Miró. [82]

A continuación, se presentan los valores de velocidad de corrosión registrados en cada una de las zonas evaluadas, antes de la reparación, 7 años y medio después de la reparación, tras 10 años y después de 14 años de la reparación.

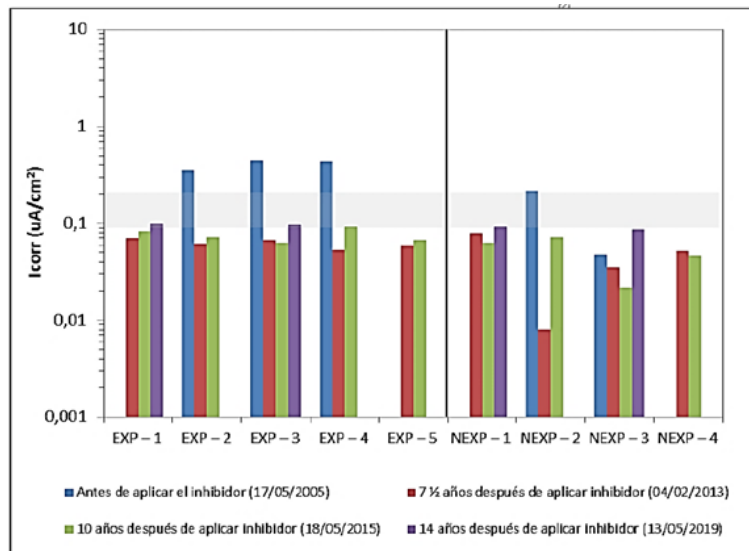


Figura 45. Medidas de Intensidad de Corrosión a diferentes edades. [82]

Como puede observarse en la figura anterior, las velocidades de corrosión tras el tratamiento son menores a $0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y, por tanto, se encuentran por debajo del umbral de despasivación.

La efectividad del producto evaluado quedó contrastada en una obra que presentaba corrosión de armaduras debida a carbonatación y presencia de cloruros. La corrosión no ha vuelto a aparecer activa después de un periodo de 14 años desde el tratamiento.

Este mismo producto ha sido utilizado en otras estructuras expuestas a los cloruros [83,84]:



Figura 46. Escuela de Pesca de Lanzarote (2020) [84]



Figura 47. Torres de refrigeración de Gas Natural en Sagunto [84]



Figura 48. Muelle Ercros en Huelva [84]



Figura 49. Almacén de sales de dehielo. Demarcación de carreteras de Teruel [84]



Figura 50. Lonja de Sanlucar (2020) [84]



Figura 51. Torresblancas. Alicante (2014) [84]

3.7. HORMIGÓN EXPUESTO A SALES DE HIELO-DESHIELO EN LOS ALPES SUIZOS (1997) [85]

Durante 18 años se monitorizan 3 piezas de hormigón llevadas a cabo con 325 kg/m³ de cemento CEM I 42,5, relación agua cemento de 0,45 y un aditivo inhibidor de corrosión basado en carboxilato de amina. Las piezas se ubican en los Alpes Suizos.

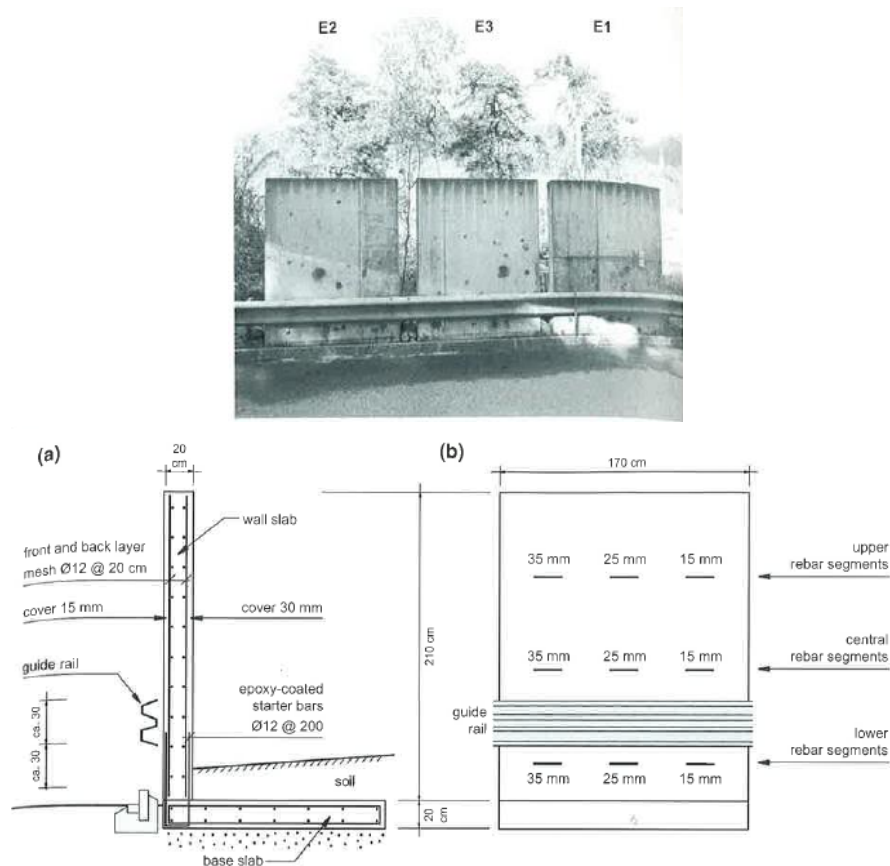


Figura 52. Elementos de hormigón armado expuestos a las salpicaduras de sales de deshielo. [85]

Cada 3 años, se llevaron a cabo medidas eléctricas para monitorizar el proceso de corrosión y tras 18 años, se realizaron catas para descubrir las armaduras y evaluar visualmente su estado.

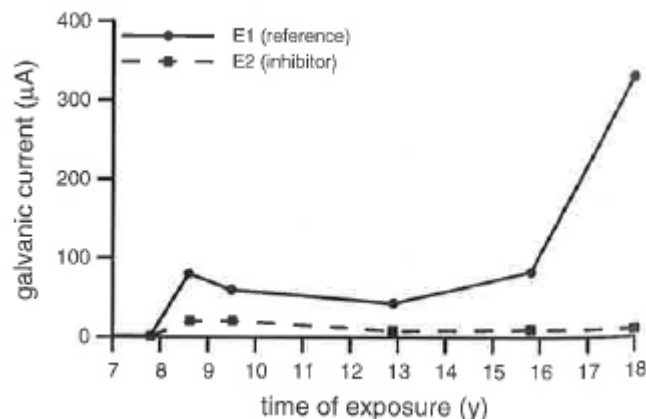


Figura 53. Seguimiento de la intensidad de corrosión durante 18 años [85]

En el hormigón sin inhibidor se inició la corrosión tras 8-9 años de exposición a los cloruros. En cambio, en el caso del empleo de inhibidor, tras 18 años de exposición no se observó corrosión en el hormigón con el inhibidor.

3.8. ASPECTOS MÁS RELEVANTES DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN

- Los inhibidores de corrosión son un producto químico que, cuando se utiliza como aditivo del hormigón en la concentración adecuada, puede prevenir la corrosión del acero de armado, sin producir efectos adversos en las propiedades del hormigón.
- Los nitritos son los inhibidores que mejores resultados presentan. Son inhibidores anódicos que estabilizan la capa de óxido superficial que pasiva al acero en el hormigón. Este aditivo aumenta el umbral de cloruros para que se inicie la corrosión (alcanzando incluso el 3% en peso de cemento). En estado fresco aumentan ligeramente el aire ocluido y la trabajabilidad. Aunque a corto plazo pueden aumentar la resistencia, a largo plazo el efecto es mínimo. Presentan el gran inconveniente de ser un fuerte bactericida y resultar muy tóxico para organismos acuáticos, por lo que están en desuso. En España han sido sustituidos por completo por los inhibidores orgánicos.
- A partir de los años 90, se desarrollan inhibidores de corrosión orgánicos para evitar los problemas ambientales de los nitritos: aminas, alcanolaminas, caboxilatos y mezclas emulsionadas de esteres alcoholes y aminas. Son inhibidores mixtos, ya que tienen la capacidad de formar una capa protectora sobre la superficie del acero que cubre completamente la zona catódica y anódica. El más común es el DMEA (dimetil etanol amina). A veces, se acompaña con un éster orgánico, aportando el segundo un efecto hidrófugo al hormigón, aunque además produce una disminución de hasta el 20% de la resistencia. Como los nitritos, aumentan el aire ocluido y la trabajabilidad del hormigón. Aunque el grupo de las aminas es el más testado a largo plazo en hormigón, los carboxilatos también presentan buenos resultados en laboratorio.
- Los inhibidores de corrosión no solo se emplean en forma de aditivo del hormigón que previene los procesos de corrosión. También se utilizan los inhibidores de corrosión migratorios: se trata de un producto químico que se aplica en la superficie del hormigón y que debe traspasar todo el recubrimiento y alcanzar la superficie de las armaduras. Los inhibidores migratorios se utilizan, tanto de forma preventiva al finalizar la construcción de una obra, como en trabajos de reparación. La mayor complejidad en estos inhibidores es evaluar el avance que tienen en el recubrimiento del hormigón, y analizar si son capaces de alcanzar las armaduras en concentración suficiente.
- Los inhibidores migratorios han demostrado baja eficacia cuando el recubrimiento es muy impermeable, la concentración de cloruros en el armado es muy elevada o el recubrimiento está muy saturado de agua o con alto contenido en sales.

- En España existe una norma experimental UNE para ensayar el efecto de los aditivos inhibidores de corrosión en el hormigón. Este ensayo presenta la ventaja de ser un método acelerado, pero el inconveniente de no estar acompañado de criterios estándar para validar el inhibidor. En Estados Unidos, ASTM proporciona un ensayo previo de criba para estudiar el efecto inhibidor de los aditivos, y un ensayo posterior para estudiar el inhibidor sobre hormigón. Este segundo ensayo (ASTM G109) presenta la ventaja de ir acompañado de criterios de aceptación (ASTM C1582), pero el inconveniente de ser un ensayo no acelerado, lo que conlleva periodos de tiempo largos para obtener resultados fiables.
- Todas las casas comerciales ofrecen inhibidores de corrosión como aditivo, y un equivalente migratorio para aplicar en superficie. En España, hoy en día todos los inhibidores comerciales son productos orgánicos. Cuando se dispone de la composición más detallada, suele ser una mezcla de aminas y carboxilatos (éster orgánico).
- Los ejemplos de aplicación recopilados son casos aportados principalmente por las casas comercializadoras de productos migratorios para inhibir la corrosión. Salvo en una estructura portuaria, el resto son estructuras que ya presentan problemas de corrosión. Aunque los ensayos de seguimiento son positivos, los productos aplicados son, no solo inhibidores de corrosión, sino también productos de sellado superficial e hidrófugos. Además, en algunos casos se completa la actuación con una pintura acrílica anti-carbonatación. Aunque la eficacia final de la actuación realizada se ha valorado como positiva en periodos de hasta 14 años, es difícil saber qué efecto tiene el inhibidor y qué efecto aporta el resto de los productos y actuaciones.
- El único trabajo de campo con aditivo de carboxilato de amina en la dosificación de un hormigón expuesto a sales de deshielo, en Suiza, ha mostrado resultados muy positivos tras 18 años de exposición a los cloruros, frente al mismo hormigón sin aditivo, que presentó corrosión a partir de los 8 años.

4. CURADO INTERNO DEL HORMIGÓN

La búsqueda de hormigones cada vez más durables y resistentes nos ha llevado a lo que actualmente se denomina Hormigón de Altas Prestaciones (HAP) [86]: con cementos más finos (mayor resistencia inicial), adiciones puzolánicas y dosificaciones con relaciones de agua-cemento bajas. Gracias a ello se reducen significativamente los "diámetros" de los poros capilares en la pasta del hormigón, dando lugar a hormigones menos porosos [87]. Esto se traduce en hormigones más resistentes y de gran durabilidad frente a ambientes agresivos. En contrapartida, se aumentan los efectos de la retracción (más pasta de cemento, relaciones a/c menores y necesidad de curados más prolongados), que se hacen visibles en forma de fisuras y se convierten en puerta de entrada para agentes químicos. Esto nos lleva a prestar especial atención a la hidratación del hormigón, de modo que se pueda reducir la fisuración y obtener un mejor producto. En este capítulo, se pretende recoger los distintos métodos de curado interno del hormigón disponibles en la actualidad, así como las nuevas líneas de investigación abiertas a este respecto, dirigido especialmente a su utilización en ambiente marino.

4.1. CONCEPTOS GENERALES Y TERMINOLOGÍA

La hidratación del cemento es el proceso por el cual se combinan los silicatos y aluminatos cálcicos del cemento con el agua de amasado, dando lugar a una masa rígida y dura [1]. Durante su puesta en obra, el proceso de hidratación del hormigón empieza en el momento de su amasado y mezcla de componentes con el agua, y se puede prolongar varios días tras su desmoldado. A lo largo de este proceso se producen también cambios dimensionales determinantes para la durabilidad del material [88].

Cuando, además del agua de amasado, incorporamos otras reservas de agua durante el periodo inicial de endurecimiento del hormigón, hablamos del **curado del hormigón** [89]. Este proceso consiste en el aporte de agua para contrarrestar la pérdida de ésta por efectos ambientales como el soleamiento y el viento, o por factores inherentes al proceso de fraguado, como el aumento de temperatura debido a las reacciones químicas de hidratación. Con el curado se pretende mantener el nivel de humedad que permita la máxima combinación posible del cemento con el agua. Ahora bien, cuando este proceso se hace liberando agua desde reservas incluidas en la propia masa del hormigón hablamos de **curado interno del hormigón**.

Para entender la importancia del curado del hormigón, es necesario definir previamente los distintos procesos de retracción que aparecen a lo largo de la vida del hormigón y su terminología. Hay que diferenciar las deformaciones que ocurren durante el fraguado del hormigón y las que ocurren ya en la fase de hormigón endurecido, así como los motivos que las producen [90].

El fenómeno de la retracción en el hormigón se puede manifestar de cuatro formas diferentes (Tabla 22). En todas ellas se producen tensiones en el hormigón que pueden derivar en fisuras, las cuales suponen una puerta de entrada de agentes químicos peligrosos para la estabilidad de hormigón y/o sus armaduras. Además, cuando la retracción se produce durante el periodo de hidratación del cemento, puede suponer una mayor permeabilidad y porosidad del hormigón, así como reducción de la resistencia del hormigón, tanto a compresión como a flexión. Todo ello supone una reducción de la durabilidad del elemento dañado.

Tabla 22. Tipos de retracción e influencia del curado en cada una de ellas.

Tipo de Retracción	Proceso	Efectos	Etapas
Plástica [1]	Se manifiesta mientras la masa está en estado plástico , antes de finalizar el fraguado, debido a una rápida evaporación del agua superficial. Intervienen acción del viento y altas temperaturas.	Se produce una desecación de las capas superficiales, lo que genera mayor porosidad, y puede finalizar en fisuración de afogado.	Fase de curado
Autógena* [88]	Las reacciones químicas que se producen durante el fraguado producen la pérdida de agua de los poros capilares durante la hidratación de la masa cementicia (autodesecación). Esto, junto a la variación de volumen tras el fraguado, produce retracción. Sucede los primeros días después del amasado y se acentúa con bajas relaciones de agua/cemento.	Se producen tensiones capilares internas que van haciendo más frágil el material, llegando a su fisuración.	
por Secado [1]	Aparece una vez endurecida la masa , debido al gradiente de humedad entre la masa de hormigón y las acciones de agentes atmosféricos y efectos térmicos	Se producen tensiones entre la zona exterior que pierde humedad y la parte interior que conserva una humedad mayor, lo que genera tensiones que llegan a producir la fisuración del hormigón.	Fase Post-curado
por Carbonatación [1]	Debido a la reacción química del CO2 atmosférico, el cemento endurecido y de la presencia de agua se produce la descomposición de determinados componentes del cemento que ven reducido su volumen.	Con la reducción del tamaño de determinados componentes se generan tensiones, fisuras y la porosidad de la masa expuesta al ambiente.	
* En ciertos casos se menciona la retracción química como otro tipo de retracción adicional. En realidad, la retracción química quedaría englobada en la retracción autógena, ya que el volumen resultante de las reacciones químicas de hidratación del cemento resulta en un producto cuyo volumen es menor que el de los componentes por separado			

Durante la fase de curado, la retracción plástica es un fenómeno superficial que produce pérdida de las propiedades del hormigón allí donde es más importante para evitar procesos como la corrosión de las armaduras, en el recubrimiento de hormigón que separa a las armaduras del ambiente exterior agresivo. A esta retracción superficial se sumaría la retracción autógena, que se daría en toda la masa cementante, y que es propia de muy bajas relaciones a/c y alto contenido de cemento.

El proceso de curado del hormigón está destinado a minimizar estos procesos de retracción, garantizando así que el hormigón colocado en obra no pierda propiedades por el hecho de perder parte del agua de amasado por las condiciones ambientales a que está expuesto durante su endurecimiento.

En el caso del curado interno su efecto será muy significativo en lo que se refiere a la retracción autógena. La Figura 54 representa los cambios que se producen, en un entorno sellado, con la hidratación del cemento. C representa la masa de cemento, W la masa de agua, Hy es el volumen de productos hidratados y V el volumen de huecos generados a través de la retracción química. En la figura se observa como la retracción autógena es la manifestación externa de la retracción química, la cual se manifiesta internamente mediante la creación de huecos.

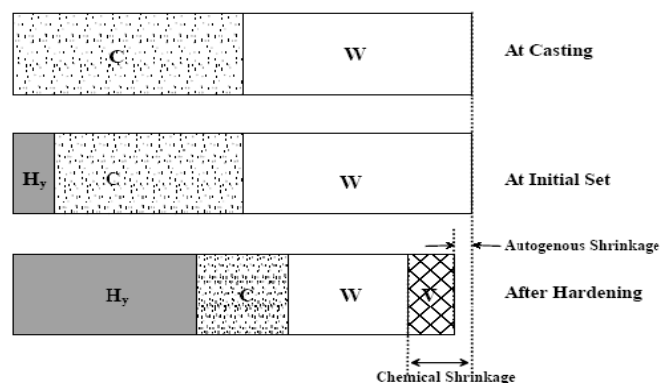


Figura 54. Representación de retracción química y autógena durante la hidratación del cemento. [1]

4.1.1. DEFINICIÓN DE CURADO DEL HORMIGÓN

Una vez definidas las retracciones que sufre el hormigón, se exponen las definiciones de **curado del hormigón** halladas en diversas fuentes. En resumen, es un proceso para mantener la humedad relativa de la mezcla en su grado óptimo e “impedir la pérdida por evaporación de agua y controlar la temperatura durante el proceso inicial de hidratación de los componentes activos del cemento” [1], con todo ello seremos capaces de reducir significativamente los efectos de la retracción y mejorar la durabilidad.

De acuerdo con la **ISO 15673:2016**, “curado es el proceso que consiste en mantener el hormigón húmedo durante un período de tiempo, generalmente de varios días, a partir del momento en que se vierte, con el fin de que el cemento reciba suficiente agua para endurecerse y alcanzar la resistencia prevista. Un curado adecuado reducirá en gran medida la contracción, aumentará la resistencia del hormigón y debería reducir la fisuración de la superficie. El tiempo de curado dependerá de la temperatura y la humedad relativa del aire circundante, la cantidad de viento, la exposición directa a la luz solar, el tipo de mezcla de hormigón empleada y otros factores.”

El **Código Estructural**, en su artículo “52.5 Curado del hormigón”, le da una importancia decisiva al mismo y lo incorpora como parte del proceso constructivo, “vertido, compactación y curado” incluida en toda puesta en obra, pero, al igual que la ISO 15673, se refiere únicamente al curado externo del mismo, una vez desencofrado. No hace ninguna mención al curado interno del hormigón ni a la influencia que éste pueda tener en las propiedades físicas o en la durabilidad. Únicamente se hace una mención en lo referente al curado interno mediante aditivos en el Anejo 9, Recomendaciones para la Utilización de Hormigón Proyectado Estructural: “En el hormigón proyectado, aparte de los métodos de curado habituales, podrán utilizarse aditivos de curado interno”, pero sin entrar ni a definirlos ni a explicar su funcionamiento. Y en cuanto al Anejo 8, de áridos ligeros, no se menciona la posibilidad de usarlos como reservas internas de agua para el curado, ni su repercusión en las características del producto final.

El **American Concrete Institute (ACI)**, a través del ACI Committee 308 [91], en cambio, sí estableció desde 2010, el curado interno como “el aporte de agua a través de la inclusión, en la pasta de hormigón fresco, de reservas de agua mediante áridos ligeros previamente humedecidos, los cuales irán liberando agua según las necesidades de hidratación o repondrán la humedad perdida por evaporación o auto-secado” [92]. Posteriormente, en 2013, se modifica dicha definición definiendo el curado interno como el “proceso por el cual la hidratación del cemento continúa debido a la disponibilidad de agua interna que no forma parte del agua de mezclado” [93]

De este modo ha dejado de referirse exclusivamente a los áridos ligeros ya que, aun siendo un método probado, económico y eficiente para este propósito, no podía dejar fuera de dicha definición opciones igualmente eficientes como son los polímeros superabsorbentes y otros materiales por venir.

4.1.2. MÉTODOS DE CURADO DEL HORMIGÓN

Entre todas las posibles formas de curado, se encuentran los siguientes métodos [90,91], de los cuales se escogerá el que mejor se adapte a las condiciones ambientales y a la extensión de hormigón a curar.

1. Curado superficial

1.1. Con agua

- encharcamiento
- aspersión o nebulizado

1.2. Con vapor

- a presión normal
- a alta presión

1.3. Con recubrimientos

- materiales humedecidos (textiles, arena, paja)



Fotografía 20. Curado superficial con agua por aspersión
(<https://shutterstock.com>)

2. Curado interno

2.1. Áridos ligeros

2.2. Polímeros superabsorbentes

2.3. Productos derivados de la madera

2.4. Aditivos reductores de la retracción (polietilenglicol) [94]

2.5. Otros Productos (derivados del arroz, etc.)



Fotografía 21. Árido ligero de arcilla
expandida. (<https://www.arlita.es>)



Fotografía 22. Polímeros
superabsorbentes.
(<https://www.sapgel.com>)



Fotografía 23. Fibras de celulosa.
(<https://inforceglobal.com>)

Curado mediante sellado

2.6. Membrana impermeable

2.7. Compuestos impermeables de sellado (filmógeno).

4.1.3. CURADO INTERNO EN HORMIGONES DE ALTAS PRESTACIONES

Dentro de las características principales de los hormigones de altas prestaciones está la baja relación agua-cemento. Esto repercute en que hay que asegurar la correcta hidratación para reducir la porosidad y evitar la fisuración por retracción de los elementos construidos. Está demostrado que a bajas relaciones de agua cemento, se produce una mayor retracción autógena y por lo tanto, un riesgo de fisuración a corto y medio plazo. Una manera probada de reducir dicho riesgo es mediante el curado interno [95,96]. Éste se realiza mediante el aporte de elementos que sirvan de reservas de agua y que aseguren una hidratación del cemento reduciendo la aparición de fisuras y coqueras.

4.1.3.1. Principio de funcionamiento

Las superficies expuestas al ambiente exterior sufren la evaporación del agua superficial por acción de reacciones exotérmicas iniciales y por las condiciones atmosféricas, como el viento y el soleamiento, de ahí que se le dé especial importancia al aporte de agua sobre la superficie expuesta, por lo que el curado con aporte de agua exterior es la solución mayormente adoptada. Con ello, se repone el agua que se pierde, evitando la desecación de la superficie y su consiguiente aumento de porosidad, permeabilidad y fracturación. Este sistema facilita la hidratación exterior, pero el alcance se reduce a la zona más superficial [97], tal como se observa en la Figura 1. A partir de ahí, es necesario llevar a cabo el curado interno: mejorar la hidratación de la pasta de cemento mediante aporte de reservas de agua que, sin generar perjuicio en la porosidad, resistencia y trabajabilidad, mejoren la durabilidad del hormigón.

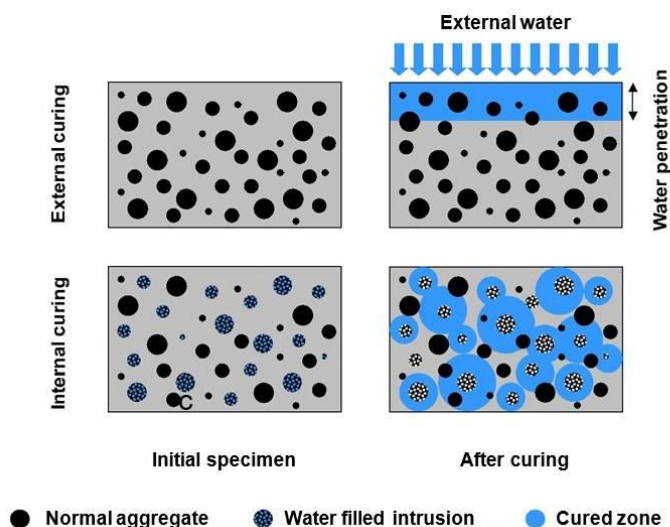


Figura 55. Comparación entre curado externo y curado interno [91]

Actualmente existen diversas vías para la realización del curado interno del hormigón. A continuación, se ordenan de mayor a menor, en función del grado de desarrollo de la tecnología:

- Áridos ligeros
- Polímeros superabsorbentes
- Productos derivados de la madera
- Aditivos reductores de la retracción (polietilenglicol)
- Otros Productos (derivados del arroz, cáscara y cenizas)

4.2. ÁRIDOS LIGEROS PARA EL CURADO INTERNO DEL HORMIGÓN

El origen de los áridos ligeros en la tecnología actual del hormigón está en Stephen J. Hayde [98], fabricante de ladrillos en EE.UU., que observó cómo el material situado en los hornos más cerca de los quemadores se hinchaba y adquiría una estructura porosa y aligerante permitiéndole incluso flotar en el agua. Con esos materiales de desecho fue investigando posibles usos hasta que empezó a machacarlo y añadirlo al hormigón, obteniendo así un hormigón de menor densidad. Posteriormente, desarrollaría un horno rotatorio para obtener un material esférico y homogéneo. En 1918 registró una patente para un proceso de cocción de arcilla, pizarra y esquisto, a 1220 °C. De este modo, pudo comercializarlo y emplearlo como árido ligero para el hormigón. Tal fue el efecto aligerante que se llevó a cabo la construcción de barcos de hormigón, de resistencia 28MPa, una densidad de 1697 kg/m³ y muy poca permeabilidad, consecuencia del efecto por curado interno.

4.2.1. CARACTERIZACIÓN Y NORMATIVA REGULADORA

Los áridos ligeros pueden ser de origen natural, como la piedra pómez y la vermiculita, u obtenida mediante procesos artificiales, como la perlita y la arlita. (Código Estructural, Anexo 8) [7]. En todos los casos, la característica más destacable de los áridos ligeros es su densidad aparente, entre los 200 y los 1.900 kg/m³.

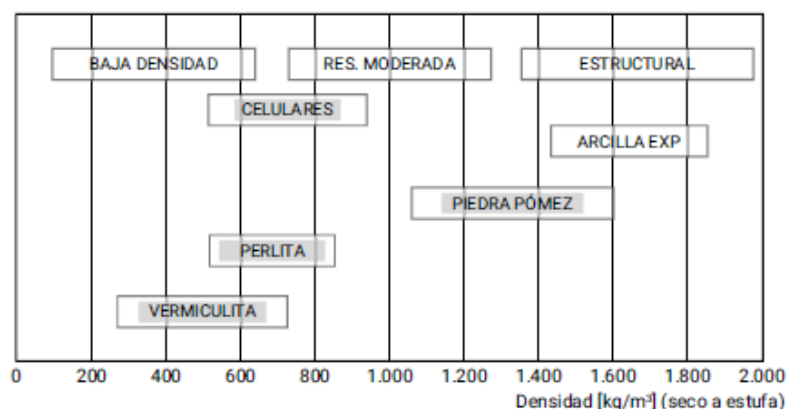


Figura 56. Densidades de los distintos tipos de áridos ligeros [7]

Por una parte, tenemos un material menos resistente que los áridos de densidad normal, lo cual repercute en su resistencia a compresión, resistencia al machaqueo y al desgaste por abrasión. Por otro lado, la alta absorción de estos áridos, que son más porosos, influye en un mejor comportamiento frente al deterioro por heladas y actúa como reserva de agua, que se irá liberando en función de las necesidades de hidratación del cemento, ayudando al curado interno del material. Esta última característica proporciona hormigones con menor fisuración por retracción, mejor hidratación de la masa de cemento y mayor protección frente a los ataques químicos externos, dificultando la difusión de cloruros y la carbonatación, proporcionando una mejora generalizada de la durabilidad del hormigón [99].

Estas dos facetas, menor resistencia y gran porosidad, habrá que tenerlas en cuenta a la hora de incorporar estos áridos ligeros a la masa del hormigón. El objetivo es conseguir las ventajas que proporciona la mayor porosidad del árido sin penalizar resistencia.

Los áridos ligeros deben tener marcado CE y estar conformes a la norma UNE-EN 13055-1:2003 [100], que describe sus requisitos físicos y químicos. Estos áridos no presentan antecedentes de reacción álcali-sílice, por lo que no necesitan su evaluación. La principal particularidad de estos áridos, debido a su baja densidad, es que la granulometría no deberá calcularse en peso, sino en volumen (Anejo D, informativo, de la citada norma). Debido a sus características no deberán aplicarse las limitaciones por

valores de absorción ni tampoco ensayar según la norma de desgaste de Los Ángeles para áridos gruesos o la limitación de friabilidad del árido fino, utilizando cuando sea necesario la determinación de la resistencia al machaqueo del Anejo A (normativo) de la norma UNE-EN 13055-1.

4.2.2. DOSIFICACIÓN

El Código Estructural (CE) define el hormigón ligero (HL) como aquel cuya densidad aparente, medida en condición de seco hasta peso constante, se sitúa entre los 2.000 kg/m³ y 1.200 kg/m³ y que contiene una cierta proporción de árido ligero, excluyendo los hormigones celulares.

Conforme al CE, para una correcta fabricación y asegurar la durabilidad de hormigones con áridos ligeros es suficiente cumplir con las clases resistentes recogidas en el apartado 43.2.1, que establece los requisitos mínimos de dosificación del hormigón en función de la clase de exposición y, con ello, los requisitos de contenido mínimo de cemento y resistencia característica. En cuanto a puesta en obra se establece que los recubrimientos de armaduras se incrementarán 5 mm sobre lo indicado en el artículo 44 del C.E.

El ANEJO 8 del C.E. especifica que “la determinación precisa de la relación agua/cemento no es directa, dado que los áridos ligeros se presaturan parcialmente de agua y son capaces de una absorción adicional, por este motivo se sustituye la limitación a la relación agua/cemento por clase resistente”. En conclusión, “se establecen los ensayos previos como método de validación de la dosificación y del procedimiento de ejecución, como proceso único e indivisible”.

El cálculo de la dosificación para los hormigones ligeros viene con la dificultad añadida de calcular la cantidad de árido ligero necesaria para obtener el curado completo sin merma de resistencia y porosidad. A este respecto, Bentz y Snyder, 1999, establecieron una ecuación para el cálculo del volumen de árido ligero necesario [101] y en 2005 se estableció el método de dosificación [102].

$$C_f * CS * \alpha_{max} = S * \Phi_{LWA} * M_{LWA}$$

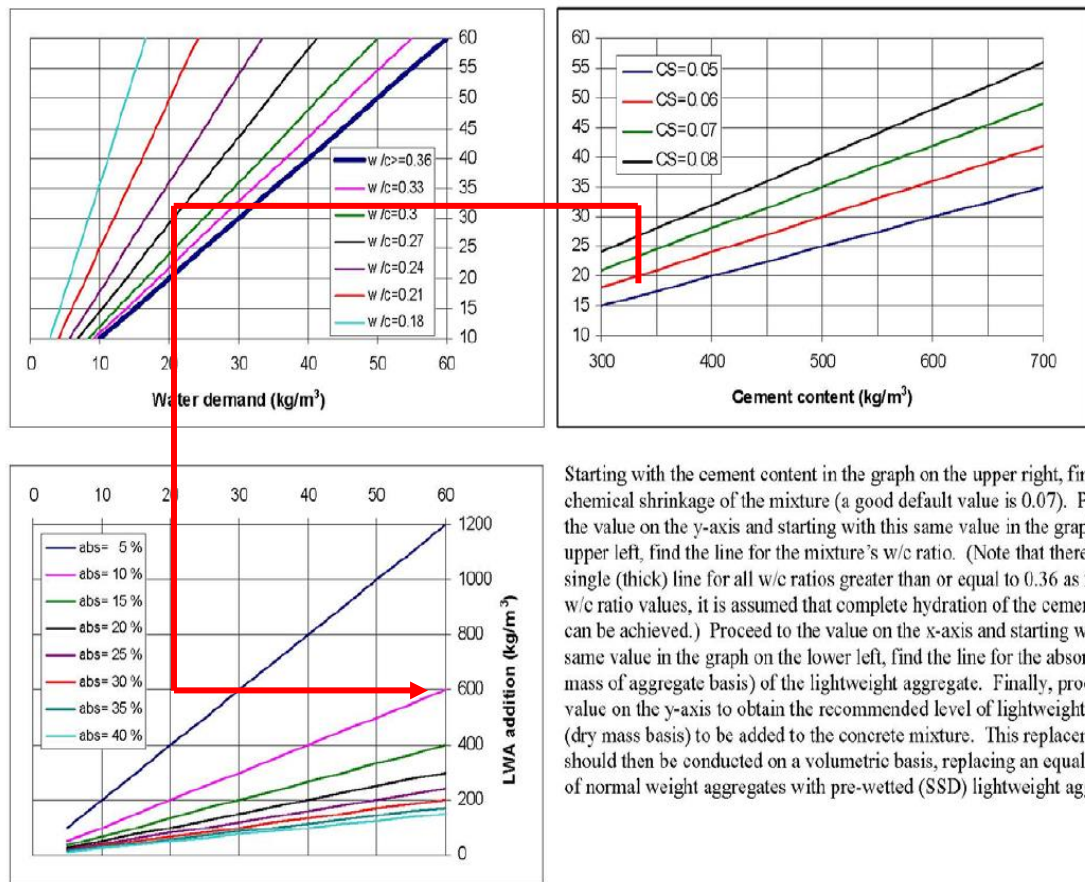
$$M_{LWA} = (C_f * CS * \alpha_{max}) / (S * \Phi_{LWA}).$$

Figura 57. Fórmula de cálculo de sustitución por volumen de árido normal por árido ligero.

En dicha ecuación es necesario conocer cinco datos:

- C_f : contenido de cemento de la mezcla
- CS : retracción química del cemento (para estimación tomar 0,07g H₂O/g cemento [93])
- α_{max} : grado máximo de hidratación esperado del árido ligero
- S : capacidad de absorción de agua del árido ligero (el valor de absorción de 24 h)
- Φ_{LWA} : grado de saturación esperado del árido ligero expresado en función del valor de absorción tomado.

ACI ha redactado, a través de dos comisiones, una guía de referencia para el hormigón con curado interno, ACI 308-213R [93], donde incluye dosificación, mezcla, transporte, colocación, curado y acabado. Este documento, aunque incide en que es necesario llevar a cabo ensayos previos para ajustar la dosificación, aporta una solución gráfica a las ecuaciones anteriores para estimar el porcentaje de sustitución necesario para garantizar el curado interno del hormigón (Figura 58), conociendo previamente el contenido de cemento, la relación a/c y la absorción del árido ligero.

MIXTURE PROPORTIONING WITH INTERNAL CURING

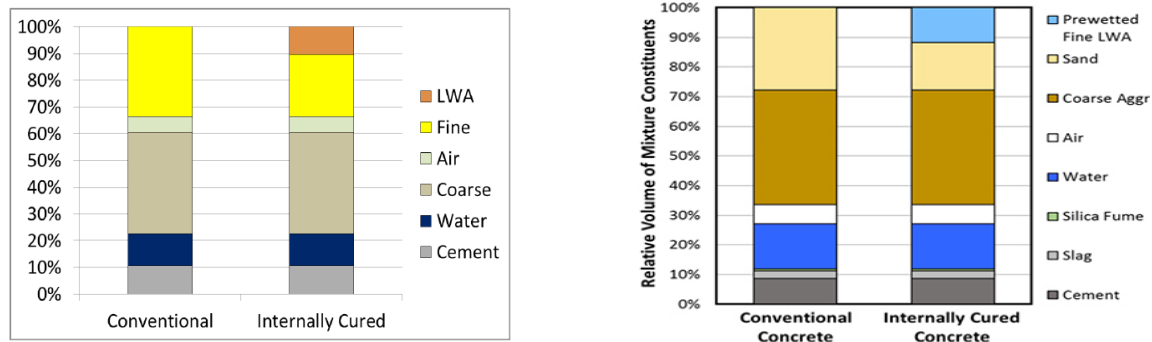
Starting with the cement content in the graph on the upper right, find the chemical shrinkage of the mixture (a good default value is 0.07). Proceed to the value on the y-axis and starting with this same value in the graph on the upper left, find the line for the mixture's w/c ratio. (Note that there is a single (thick) line for all w/c ratios greater than or equal to 0.36 as for these w/c ratio values, it is assumed that complete hydration of the cement powder can be achieved.) Proceed to the value on the x-axis and starting with this same value in the graph on the lower left, find the line for the absorption (dry mass of aggregate basis) of the lightweight aggregate. Finally, proceed to the value on the y-axis to obtain the recommended level of lightweight aggregate (dry mass basis) to be added to the concrete mixture. This replacement should then be conducted on a volumetric basis, replacing an equal volume of normal weight aggregates with pre-wetted (SSD) lightweight aggregates.

Figura 58. Estimación del porcentaje de sustitución necesario para realizar hormigón con curado interno [93]. Ejemplo de un hormigón con un contenido de 350kg/m³ de cemento, relación w/c=0,33 y absorción del árido del 15%.

Con todo ello obtenemos el volumen de árido ligero necesario para sustituir en volumen al árido normal (M_{LWA}). El parámetro fundamental del árido que determinará su contenido es su absorción: un árido con un 10% de capacidad de absorción tendrá que triplicar el volumen de uno con un 30% de absorción para igualar la cantidad de agua de curado requerida.

Una vez sabemos cómo calcular el árido necesario en volumen, queda ver qué fracción del árido nos interesa sustituir, si la fracción gruesa, la fina, o ambas. Habrá que definir qué fracción sustituir en base al tipo de obra, requisitos de proyecto, necesidad de mayor o menor distribución del árido.

En la Figura 59 se presentan dos ejemplos de sustitución de parte del árido normal fino por árido ligero fino.



Muestra de dosificación de hormigón con áridos ligeros previamente humedecidos [103]

Muestra de dosificación con humo de sílice, escorias y áridos ligeros previamente humedecidos [104]

Figura 59. Diferencia de dosificaciones comparando un hormigón convencional y otro con presencia de áridos ligeros.

A continuación, se muestran dosificaciones realizadas con árido ligero, para estructuras ubicadas en ambiente marino. Tal como se observa en la tabla, en todas las estructuras se ha completado el material cementante con adiciones puzolánicas: humo de sílice o cenizas volantes (Tabla 23) [105]. En estos casos concretos, se ha utilizado árido grueso ligero, total o parcialmente, y en dos casos, se ha empleado también árido fino ligero, parcial o totalmente.

Tabla 23. Dosificaciones con áridos ligeros en ambiente marino. LCA: árido grueso ligero. NCA: árido grueso estándar. LFA: árido fino ligero; NFA: árido fino estándar.

Project	w/b (%)	Material (kg/m ³)							HRWR (Liter)
		C	SF	FA ^{*1}	LCA	NCA	LFA	NFA	
Inclined tower (Norway, 1984)	39	385	15	0	675 (Liapor)	0	0	600	10-12
Lightweight concrete floater (Norway, 1991)	30	430-500	40-80	0	540 (Liapor)	0	150 (Leca)	0	7-10
Snorre tension leg platform (Norway, 1990)	38	400	20	0	620 (Liapor)	0	0	650	5-8
Heidrun tension leg platform (Norway, 1993)	38	420	20	0	580 (Liapor)	0	0	630	5-10
Troll A gravity based platform (Norway, 1993)	36	435	15	0	240 (Leca 800)	460	0	910	5-10
Troll B catenary anchored floater (Norway, 1993)	36	435	15	0	240 (Leca 800)	460	0	910	5-10
Super-concrete island drilling system (Japan, 1984)	28	520	52	0	609 (not specified)	0	0	530	7.28
Floating concrete barge gate (USA, 2011)	30	357	0	89	623 (Stalite)	0	178 (Stalite)	368	0.7

*1. FA = Fly Ash.

*1. FA = Fly Ash.

Finalmente, es muy importante resaltar que, aunque se disponga de reservas de agua que servirán para el curado interno, se puede requerir del curado externo para limitar los efectos del secado superficial, sobre todo en ambientes extremos [106] o, en su caso, aplicar barreras que eviten la evaporación superficial.

4.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ÁRIDOS LIGEROS

De cara a un uso efectivo de los áridos ligeros como reservas de agua disponibles, es crucial cuantificar las propiedades de absorción y desorción del material a utilizar [107]. Cuando no existía una norma específica para áridos ligeros, a nivel internacional, se trabajaba con la ASTM C1498-04 [108] para el estudio de la absorción y desorción higroscópica en materiales de construcción, permitiendo tener una referencia de dicha característica en un período de 24 horas (a nivel europeo existe la UNE-EN 15148:2003) [109]. En Europa, también se dispone de la norma UNE-EN 1097-6 [110] para la determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua, y en el Anexo C se especifica su uso

para áridos ligeros. Con estas normas se puede comparar la absorción de arcillas, esquistos y pizarras usadas en construcción como áridos ligeros tras someterlos a los correspondientes tratamientos expansivos.

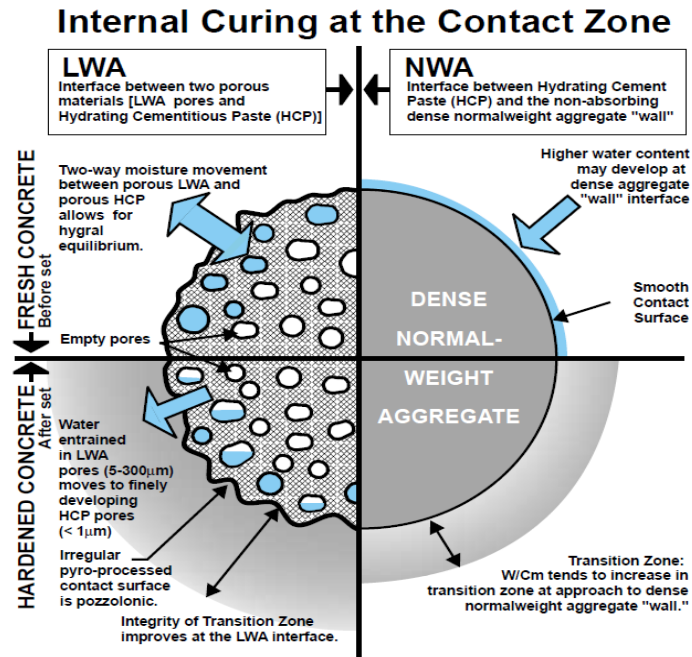


Figura 60. Comparación de características entre árido normal y árido ligero
(Vaysburd A (1992) Durability of Lightweight Concrete and its Connections with
the Composition of Concrete, Design, and Construction Methods. ACI Special
Publication 136:295-31) [111]

En Estados Unidos, la norma ASTM C1761/C1761M "paper towel absorption [112]" estableció un método de cálculo para la absorción y desorción. Esta norma se ha visto posteriormente perfeccionada con el método de centrifugado [113]. Mediante el centrifugado se reduce la duración del ensayo (casi una cuarta parte con respecto a la norma ASTM), es un método más sencillo, mejora la correlación de los datos obtenidos, reduce la desviación de los resultados en más de la mitad con respecto a la norma y es hasta 10 veces más preciso cuando se comparan resultados entre distintos operarios, mejorando la precisión de los datos obtenidos. Por tanto, se recomienda su aplicación para la obtención de la absorción [113,114].

La Tabla 24 incluye los datos de 15 materiales de uso comercial en los EE.UU., comparando sus características con los dos métodos de ensayo.

Tabla 24. Comparativa entre la Norma ASTM C1761/C1761M (towel absorption) [112] y el método centrífugo [113] para el cálculo de la absorción

	LWA name	24 h paper towel absorption, %	24 h centrifuge absorption, %	24 h paper towel desorption, %	24 h centrifuge desorption, %
1	Gravelite (Riverlite LA)	16.0	16.4	90.6	92.4
2	Livlite (Riverlite AL)	30.5	30.0	92.2	97.5
3	TXI (Trinity) Frazier Park	17.7	17.5	88.7	95.2
4	Buildex Marquette	17.5	18.8	91.9	96.2
5	Buildex New Market	14.1	14.9	97.6	98.3
6	Haydite AX	10.0	12.4	96.9	97.5
7	Haydite DiGeronimo	15.6	17.1	95.8	97.3
8	Hydrocure	15.0	17.3	95.1	96.4
9	Norlite	19.1	17.4	95.5	95.7
10	TXI (Trinity) Boulder	17.9	19.0	86.9	89.8
11	TXI (Trinity) Streetman	18.9	20.1	85.3	88.0
12	Utelite	18.5	19.7	86.2	90.6
13	Solite LLC	12.2	16.4	96.0	97.1
14	Stalite	6.0	9.1	96.2	97.5
15	Expanded Slag	9.9	10.5	95.5	92.6

Para el cálculo de la desorción se han realizado estudios que han estimado que la liberación de la humedad retenida en el árido llega al 90% a las 24 horas, incluso en condiciones de humedad superiores a 93% [115]. Otros estudios han llegado a estimar que en el peor de los casos sólo se libera entre el 60 y el 70% de la humedad absorbida [116]. Como conclusión, en los casos más desfavorables se debe incrementar el volumen de áridos ligeros hasta un 30%, en comparación con los que tienen buen comportamiento, para estar seguros de cubrir las necesidades completas de hidratación del cemento.

En lo que respecta al tiempo necesario para liberar el agua y a la distancia recorrida por el agua soltada desde los áridos ligeros, se ha observado que gran parte del agua se libera entre las 12 y las 75 horas tras la mezcla de los componentes y que la distancia recorrida en esta franja de tiempo se ha estimado en no superior a 2 mm, según lo recogido en la Figura 61 [117].

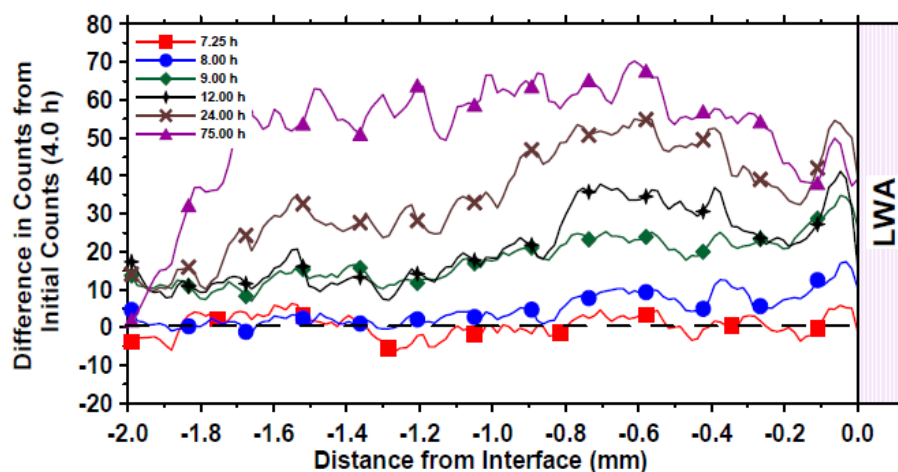


Figura 61. Distancia de alcance del agua desde la superficie del AL a lo largo del tiempo. [117]

4.2.4. EFECTO DE LOS ÁRIDOS LIGEROS EN EL HORMIGÓN

4.2.4.1. Retracción autógena y por secado

El curado interno del hormigón con áridos ligeros tiene como objetivo principal reducir la deformación y retracción autógena. Para medir cómo se reducen estos parámetros se utiliza la norma ASTM C1698 [118], norma destinada a medir las deformaciones que sufre un mortero o una pasta de cemento desde la finalización del fraguado hasta una edad determinada, en condiciones de estanqueidad.

Parece que es necesario superar el 20% de sustitución para tener efectos significativos. Por ejemplo, gracias a ensayos realizados en probetas expuestas a 50% de humedad durante los 27 días siguientes al desmoldado, se pudo observar la disminución de fracturación por secado en las muestras con aportación de árido ligero en su dosificación, obteniendo el mejor comportamiento con un reemplazo del 23,7% en volumen de árido ligero [119]. De igual manera, en los estudios realizados en hormigón de tableros de puente, se observó como la retracción se reduce a partir del 10% de sustitución de áridos normales por áridos ligeros, consiguiendo los mejores resultados a partir de 25% [120].

Ahora bien, en ocasiones, el curado interno del hormigón no consigue eliminar del todo los efectos de la retracción autógena. Las causas que interfieren son [92]:

- Los poros de los áridos ligeros no se saturan completamente de agua.
- Parte del agua de curado interno se ha perdido bien durante la mezcla o la aplicación del hormigón o mortero.
- El árido ligero no ha liberado toda el agua retenida en su interior por mala caracterización del material.
- Pérdida de agua por evaporación o secado.
- Las retracciones por reacción entre materiales puzolánicos e hidróxido de calcio no son resueltas por el agua de curado interno.
- Distribución irregular de los áridos ligeros.
- Confusión entre dilataciones térmicas y retracción autógena.

4.2.4.2. Resistencia a compresión y módulo elástico

Los efectos de los áridos ligeros en la resistencia y el módulo elástico dependen de la dosificación, del tipo de cemento, de las condiciones de curado y de la edad del ensayo.

En hormigones de altas prestaciones los estudios concluyen que, para evitar la pérdida de resistencia mecánica, es necesario no superar la proporción del 10% de sustitución de áridos ligeros [121]. Por encima de dicha cifra, se produce una disminución gradual de la resistencia a compresión. En morteros de cemento portland desde los 7 días se observa una reducción del 25% en la resistencia a compresión para una dosificación del 23,7% de áridos ligeros.

Del mismo modo, se ha probado que la sustitución de 0,11 a 0,19 m³/m³ de áridos en la fracción entre 9,5 y 2,36 mm por áridos ligeros mejoraba la durabilidad sin afectar a la resistencia. A partir de 0,26m³/m³ de sustitución, se hizo apreciable la reducción de la resistencia a compresión [122].

Por otro lado, como se refleja en la Figura 62 [123], en cementos con adiciones (humo de sílice, escorias de altos hornos, y combinación de ambas) y aporte de áridos ligeros para el curado interno, se observa un ligero incremento de la resistencia a compresión a partir de los 8 días y los 28 días en dosificaciones con hasta 14% de sustitución de gravilla por árido ligero. Cuando se alcanza un 16% de sustitución, ya sí se aprecia una reducción de la capacidad resistente debido al árido ligero. Por tanto, en cementos con adiciones, la reducción de la resistencia debido al aporte controlado de áridos ligeros sería menor.

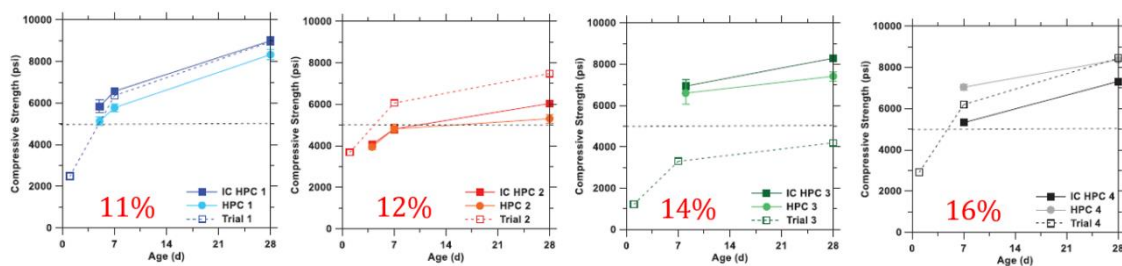


Figura 62. Resultados de resistencia a compresión comparando hormigón sin AL (HPC) y con AL (IC HPC), porcentaje de sustitución en rojo, en casos reales de aplicación sobre losas de puentes. [123]

La siguiente figura muestra cómo también el módulo elástico disminuye por la presencia de AL (Figura 63), lo que deberá ser tenido en cuenta para valorar esfuerzos y deformaciones en las estructuras que los incluyan. Dicha reducción no es siempre negativa ya que resulta beneficioso a la hora de reducir el estrés residual debido a la retracción, y a mejorar la absorción de las deformaciones, incrementando su durabilidad.

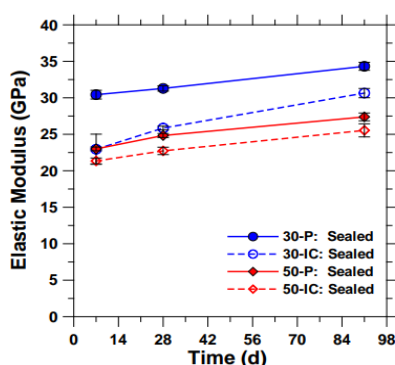


Figura 63. Comparación de módulos elásticos en hormigones (en azul relación w/c de 0,3 y en rojo relación w/c 0,5). Comparando para cada uno de ellos, el hormigón sin AL (P) y con AL (IC). [123]

4.2.4.3. Penetración de cloruros y coeficiente de difusión

Los estudios realizados en el análisis de la penetración de cloruros y coeficientes de difusión en ambiente marino [124] han permitido demostrar que una buena selección del árido ligero, es decir, con una densidad alta y capa exterior íntegra y sin fracturar, proporcionará la misma resistencia a los cloruros que un hormigón con árido convencional. Las Figura 64 y Figura 65 muestran los perfiles de cloruros en ambiente XS2 y XS3, respectivamente. Se observa cómo el hormigón con Stalite (pizarra expandida) iguala y se aproxima a los valores con árido convencional. [124]

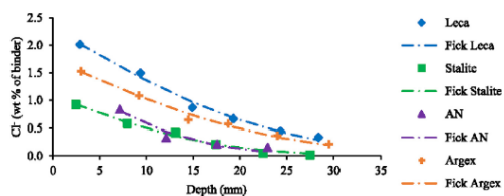


Figura 64. Perfiles de cloruros comparando los de hormigón con áridos convencionales (AN) y otros con AL en ambiente XS2. [124]

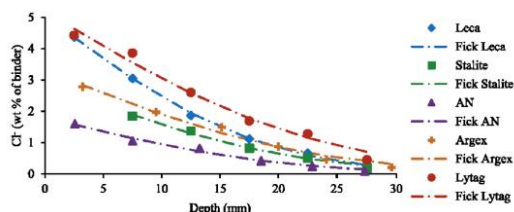


Figura 65. Perfiles de cloruros comparando los de hormigón con áridos convencionales (AN) y otros con AL en ambiente XS3. [124]

4.2.4.4. Rentabilidad económica

La rentabilidad económica del hormigón se hace en base a modelizaciones en las que se incluye la estimación de diversos factores, como son: el diseño inicial, el coste de ejecución de obra, el período de toma de datos, mantenimiento y reparaciones a realizar, y la vida útil estimada. El hecho de

introducir un material previamente humedecido, como los áridos ligeros, a la mezcla hace que el precio del hormigón sea superior al de un hormigón convencional. Partimos de un producto más caro que un hormigón común, por lo que el coste inicial es superior. Sin embargo, al reducir la fisuración superficial se obtiene una mayor durabilidad y esto reduce los costes de mantenimiento y reparación. Los cálculos realizados para pavimentos de carreteras en 2013 [125] estimaron un ahorro al final de los 60 años de vida útil de entre el 0,9% y el 7,6%.

4.2.4.5. Otras ventajas aportadas por los áridos ligeros

Además del curado interno del hormigón, el uso de áridos ligeros proporciona otras ventajas adicionales, que aumentan su utilización en la construcción de puentes y de estructuras marinas, debido a [17]:

HORMIGÓN ESTRUCTURAL LIGERO EN PUENTES:

- Menor peso del material
 - El hormigón estructural con árido ligero es entre un 25 y un 30% menos pesado que el convencional
 - Requiere menos armado y pretensado
 - Aumenta la capacidad de carga viva del tablero
 - Permite mayores luces
 - Permite secciones mayores sin aumentar la carga muerta
 - Permite recrecidos sin modificar cimentaciones
 - Reduce las fuerzas sísmicas
- Mayor durabilidad:
 - Presenta baja permeabilidad
 - Alta resistencia a ciclos de hielo deshielo
 - Buena resistencia a las sales de deshielo y a los agentes químicos
 - Se reduce la microfisuración debido a la alta compatibilidad elástica entre los áridos y el mortero, reduciendo las tensiones internas del material
 - Mejor interfase entre pasta y árido
 - Proporciona superficies no pulidas y con mayor resistencia al desgaste, mejorando la seguridad en el rodaje

HORMIGÓN EN ESTRUCTURAS MARINAS

Además de la buena durabilidad de hormigón con árido ligero, su menor densidad hace que sean hormigones utilizados cuando es necesario mejorar la flotabilidad de la estructura, como es el caso de instalaciones de perforación, plataformas offshore, muelles flotantes, plataformas flotantes para aerogeneradores, etc.

4.2.5. IMPLEMENTACIÓN EN INFRAESTRUCTURAS

4.2.5.1. Pavimentos en carreteras y puentes

Los áridos ligeros han sido ampliamente utilizados en EE.UU. como solución para el curado interno en la fabricación de pavimentos de hormigón de carreteras.

En 2007, sólo en la región norte del estado de Texas, se contaba con una gran producción de hormigón aligerado para la mejora de su durabilidad [122], superando los 420.000 m³ en dos años. Desde entonces, distintas Divisiones de Transportes de varios estados de los EE.UU. se han interesado en el estudio de este tipo de hormigones y los han incorporado a sus infraestructuras, ejecutado puentes y carreteras con dichos pavimentos. El estado de Kansas publicó en 2022 [126] trabajos de seguimiento de sus pavimentos con curado interno y destacó la mejora potencial de los áridos ligeros en vista a la durabilidad e incremento de vida útil, estando pendiente de comprobaciones de campo cada cinco años a lo largo de veinte años de vida, para afinar las estimaciones e implementarlas en las modelizaciones futuras. En el estado de Florida, en 2015, se realizaron estudios de deformabilidad de tableros, mejorando dichas características mediante curado interno por áridos ligeros [127]. En el estado de Indiana, se ejecutaron cuatro puentes en 2013 [123] comprobando el buen comportamiento en retracción y durabilidad (Fotografía 24 y Fotografía 25). En el estado de Texas (2013), se ha realizado el seguimiento del comportamiento y la estimación de costes y vida útil tanto en carreteras como en pavimentos de centrales de carga (Fotografía 26) y en viales residenciales [125], obteniendo resultados favorables en términos económicos y de durabilidad. Finalmente, en el estado de Oregón (2013) se llevó a cabo la evaluación de las dosificaciones utilizadas para la ejecución de tableros de puentes, obteniendo resultados favorables [120].

Al menos otros seis estados de los EE.UU. han incluido el curado interno en la ejecución de puentes y pavimentos de hormigón para el transporte de vehículos. [123]



Fotografía 24. Detalle de la ejecución de la losa de hormigón de un puente. El color verde de las armaduras se debe a que están revestidas con resina epoxi. [123]



Fotografía 25. Ubicación de los puentes fabricados en el estado de Indiana en 2013. [123]



Fotografía 26. Estudio de la conservación de plataforma de almacenamiento de cargas (Unin Pacific) construido en 2005 (Dallas, TX, EEUU) tras 8 años de uso [125]

4.2.5.2. Infraestructuras en ambiente marino

El comportamiento del hormigón en ambiente marino se lleva estudiando activamente desde 1930 [128], y en lo que respecta al hormigón con áridos ligeros, desde 1978 [129]. Para la realización de predicciones, a partir de bases a datos reales fiables, es necesario el seguimiento de las obras en ambiente marino mediante zonas de pruebas, donde se exponen probetas al mismo ambiente marino que el hormigón de obra. Este es el caso del puente Hong Kong-Zumai-Macao, Figura 66.



Figura 66. Zona especialmente habilitada para probetas que habrán de ensayarse para comparar con muestras de obra y realizar seguimiento del puente HZM [128]

Para ello, existen campañas de ensayos en campo, como la llevada a cabo en muestras de hormigón con áridos ligeros (con una sustitución de 50% en volumen) en la isla de Treat, en EEUU, junto la frontera con Canadá [129]. Se estudiaron piezas con 12 y 25 años de edad. Las condiciones a las que fueron expuestas corresponden a las de un ambiente XS3, en plena carrera de mareas, y con más de 100 días de exposición al año a periodos de hielo-deshielo. El hormigón de 25 años contenía árido ligero de esquisto expandido, relaciones a/c variables y adiciones de entre 0 y 65% de escorias. El hormigón de 12 años es el empleado para una estructura apoyada en el fondo marino, con relación a/c 0,33, 8,5% de humo de sílice, árido ligero de pizarra expandida y resistencia a compresión de 73,6 MPa. Se pudo verificar que el comportamiento del perfil de penetración de cloruros a la edad de 25 años (Figura 67) era prácticamente idéntico entre un hormigón con y sin áridos ligeros. Las escorias mejoraron notablemente la resistencia a los cloruros.

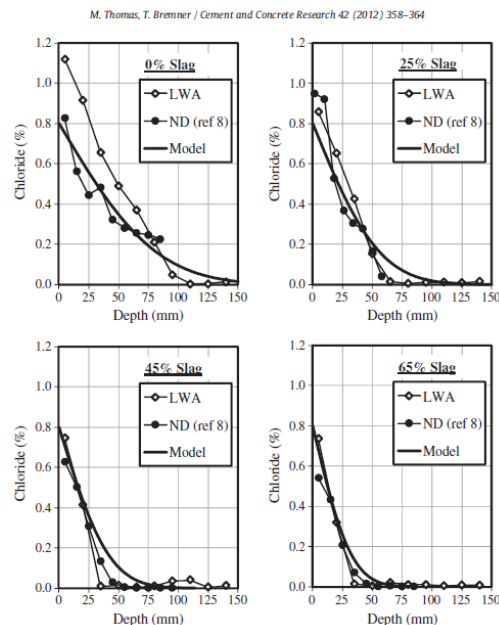


Figura 67. Perfiles de cloruros para una edad de 25 años comparando hormigón convencional (ND) con hormigón aligerado (LWA) con distintas dosificaciones de escorias. [129]

Actualmente, se tienen buenas referencias de obras realizadas en ambiente marino con presencia de áridos ligeros, así como del cumplimiento de las características más exigentes. Aunque se conoce que el uso de áridos ligeros puede reducir la resistencia a compresión a partir de ciertos porcentajes de sustitución, se ha demostrado que ello no impide obtener altas resistencias (Tabla 25) [105].

Tabla 25. Referencias de obras marítimas con presencia de áridos ligeros. Resistencias a compresión, densidades y tipos de áridos ligeros utilizados. [105]

Type	Project (year)	Country	28 days strength (MPa)	28 days density (kg/m ³)	Product name of LWA	Concrete volume (m ³)
Offshore and floating structure	Inclined tower (1984)	Norway	71	1915	Liapor 8	-
	Lightweight concrete floater (1991)		43	1570	Liapor K and 7 (with Leca FA)	-
	Snorre tension leg platform (1991)	Canada	65	1970	Liapor 8	1100
	Heidrum tension leg platform (1995)		71	1941	Liapor 8	65000
	Troll A gravity based platform (1995)		70-75	2250	Leca 800	66000
	Troll B catenary anchored floater (1995)		70-75	2250	Leca 800	20000
	Multi-purpose unit heavy lifter (2009)		42	1565	Liapor F 6.5	20000
	Hibernia offshore oil platform (1997)		80	2170	Stalite	66000
	C-Boat 500 concrete barge (1982)	Japan	50	1800	not specified	1000
	Concrete batching plant (1985)	Norway	45	1900	not specified	14300
	Bergsøysundet		55	1900	Liapor 8	4800
Floating (pontoon) bridge	Bridge (1992) with 7 pontoons		55	1900	Liapor 8 (with Leca FA)	8500
	Nordhordland bridge (1994), cable-stayed with 10 pontoons					

En lo que respecta a otras características de durabilidad, un estudio realizado en Taiwan en 2022 para comprobar el comportamiento de hormigón de altas prestaciones con áridos ligeros en plataformas para aerogeneradores en alta mar [130] demostró el excelente comportamiento de la mezcla y el cumplimiento de los requisitos de penetración de cloruros (Figura 68), resistencia a compresión, módulo de elasticidad dinámico, resistividad (Figura 69) y prueba de corrosión acelerada. En este caso, el hormigón estaba compuesto por un cemento Portland con adiciones de humo de sílice y escorias.

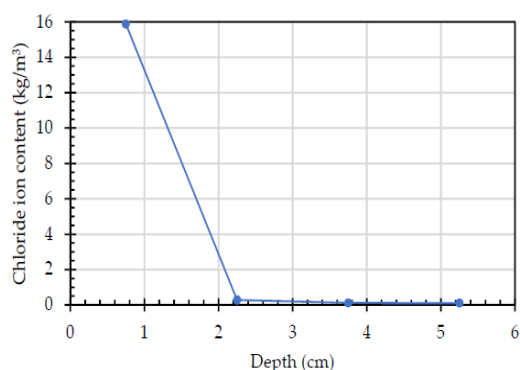


Figura 68. Perfil de cloruros para la muestra L1 con AL a 1 año. [130]

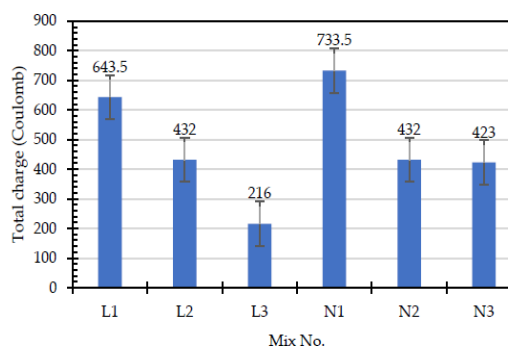


Figura 69. Comparación de resistividad de las distintas mezclas. L, son las que contienen AL; N tienen árido convencional. [130]

En esa misma línea, en 2018, se llevó a cabo la construcción de una plataforma flotante para un aerogenerador en la costa atlántica francesa, proyecto FLOATGEN [131][132] (Fotografía 27 y Fotografía 28). La estructura es de hormigón armado pretensado, con un ancho de 36 m, altura de 9,5 m y el hormigón autocompactante, a base de áridos ligeros, la clasificación C55/67 (altas prestaciones) conforme al Eurocódigo 2, UNE-EN 1992-1-1, y una densidad de 2.000 kg/m³.



Fotografía 27. Plataforma de hormigón aligerado en construcción. Proyecto FLOTAGEN. [131][132]



Fotografía 28. Plataforma FLOTAGEN en activo desde 2019. [131][132]

En los estudios comparativos de costes para el proyecto de Ideol [133], se demostró que el uso de hormigón de estas características para la plataforma flotante de un aerogenerador reducía entre 40 y 50% las emisiones de CO₂ y en un 50% los costes de ejecución frente a la misma estructura hecha de acero.

A continuación, se exponen ejemplos de estructuras en ambiente marino atendiendo a su tipología, en las que se han incluido áridos ligeros en su ejecución:

- Puente flotante de Nordhorland [44], Puente de Stolma [44] y Puente Stovset [44]: dosificaciones e imágenes recogidas en el apartado 2.4.2.3 del capítulo de adiciones puzolánicas (Página 51).
- Plataformas de extracción de gas y petróleo Offshore: Plataforma South Arne (1999), Hibernia Offshore platform, Canadá (1997), Plataforma Heidrun (1995) y Plataforma Heidrun (1995) [134]

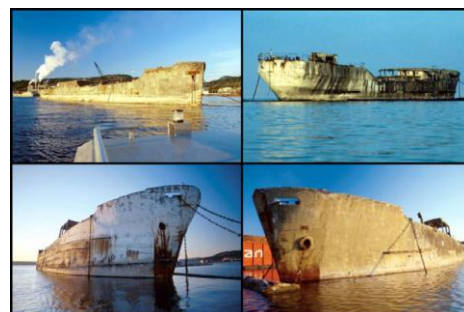


Fotografía 29. Plataforma South Arne (1999) [135]

- Cajones flotantes y barcos:



Fotografía 30. Tarsiut Island (1981) hecha a base de cajones sumergibles aligerados [136]



Fotografía 31. Barcos de hormigón aligerado (sentido horario desde arriba a la izquierda) Peralta fabricado en 1920, Vidal, Armand Concidere, y Yogn de 1943 [137]

Los ejemplos más recientes de hormigones aligerados para plataformas de extracción offshore siempre van ligados a hormigones con adiciones de probada eficacia a la penetración de cloruros (humo de sílice y cenizas volantes). El porcentaje de sustitución del árido se sitúa entre el 40% y el 60% en volumen. Los hormigones situados en tales ambientes, conforme a la normativa noruega NS 3473, requerirán cumplir la clasificación C65-C75 para hormigones de densidad normal y de LC55 y LC65 para hormigones ligeros. Otras prestaciones que deben alcanzar estos hormigones son una baja permeabilidad y alta estanqueidad al agua. Estos requisitos se obtienen principalmente con bajas relaciones agua/cemento y adiciones puzolánicas [138].

Un testimonio de especial importancia respecto a la durabilidad de dichos hormigones en ambiente marino son los cascos de hormigón armado en barcos de antigüedad entre 50 y 80 años [137], poniéndose de relieve que con la tecnología de entonces se obtuvieron mezclas de hormigón de gran compacidad y reducida carbonatación. Los ensayos se realizaron sobre probetas extraídas de los cascos en ambiente XS1, barcos atracados en el río Powel, EE.UU. La carbonatación ha resultado ser muy baja, entre 1 y 5 mm, y las barras de armado extraídas con las muestras, con un recubrimiento de 25 mm, no han sufrido corrosión.

4.3. POLÍMEROS SUPER ABSORBENTES PARA EL CURADO INTERNO DEL HORMIGÓN

Los polímeros super absorbentes (PSA) son un material muy estudiado por su capacidad de retención inicial de agua y posterior liberación durante el curado del hormigón [139]. Es un material polimérico, compuesto generalmente por poliacrilato de sodio, producido mediante la polimerización de hidróxido de sodio y ácido acrílico. Por su estructura en red y capacidad hidrofílica, este material posee capacidad de retener grandes cantidades de agua. Tal es su capacidad de absorber agua destilada, que en peso supone entre 100 y 400 veces el peso del polímero en seco [140]. En el caso práctico de agua potable y en condiciones de hormigonado, la absorción se sitúa entre 12 y 40 gramos de agua por gramo de material seco [141].

En su aplicación a morteros y hormigones se ha comprobado que una vez ha comenzado el fraguado, el polímero irá liberando gradualmente el líquido retenido según las necesidades de hidratación de la pasta de cemento

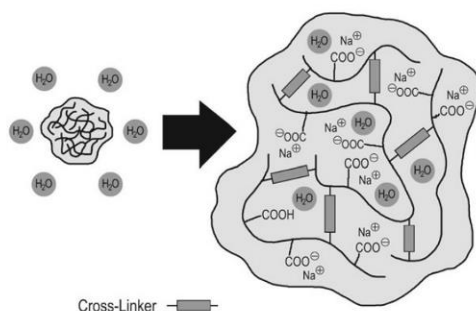


Figura 70 [142]



Fotografía 32(sapgel.com)

Los orígenes de la química de estos polímeros se remontan a principios de 1960, cuando se desarrollan materiales poliméricos por sus capacidades superabsorbentes. La primera publicación en hacer referencia a los PSA como agentes de curado interno en el hormigón se lleva a cabo en 1998, cuando Tsuji et al. [141] valoran la aplicación de estos polímeros en el hormigón. Posteriormente, Jensen y Hansen [143] describieron este material como un nuevo agente de curado interno frente a la retracción autógena producida durante el endurecimiento del cemento [144].

Desde entonces el estudio de PSA se ha centrado en los hormigones de baja relación agua-cemento, en los cuales se acentúa severamente la retracción autógena. Además, el autocurado con PSA se ha probado que genera otros beneficios, como la mejora del comportamiento frente a ciclos de hielo-deshielo, frente a la carbonatación y a la difusión de cloruros.

Visto el gran interés generado, desde RILEM se han creado hasta tres comités técnicos para la caracterización y estudio de distintas aplicaciones de PSA, 196-ICC (2002), 225-SAP (2014) y 260-RSC (2021) [106,145,146] desarrollando y ampliando el conocimiento de este agente de curado.

4.3.1. CINÉTICA DEL MOVIMIENTO DEL AGUA EN LOS POLÍMEROS. TRABAJABILIDAD

La gran capacidad de absorción de agua en los polímeros superabsorbentes es debida a una alta concentración de iones en el polímero, que resultan en una atracción del agua a su interior por ósmosis. Ahora bien, la absorción va a verse directamente afectada por la concentración de iones en el medio acuoso, reduciéndose la efectividad del polímero a mayor concentración de sales disueltas. De igual manera, la temperatura, el tipo de cemento, así como el tipo de superplastificante utilizado influyen también en la capacidad de absorción [147,148], por lo que, previamente, se habrán de probar los efectos que los distintos elementos y las condiciones de fabricación que se vayan a producir tendrán en el comportamiento del aditivo superabsorbente.

Además de las condiciones ambientales, el diámetro de los polímeros, referido generalmente en seco, será otro factor que afecta, tanto a la velocidad de absorción como a la capacidad de retención. Así, mayor diámetro necesitará de más tiempo para alcanzar su total saturación: una hora para diámetros de 500 μ m y 1 minuto para menores tamaños cercanos a los 50 μ m; por otro lado, a mayor tamaño, más capacidad de absorción por gramo de material seco: 16ml/g para 500 μ m y 11ml/g para 50 μ m [149].

En cuanto a la liberación del agua desde los polímeros hacia la pasta cementicia, se ha comprobado que, dependiendo de las condiciones de la pasta y de la temperatura de curado, aproximadamente en un periodo de entre uno y dos días tras el amasado se ha hecho la transferencia total de agua a la masa de cemento. A su vez, se ha observado que la difusión del agua del polímero al cemento es similar a la de los áridos ligeros con la pasta de cemento [150], en algún caso algo menor [151], produciéndose de manera homogénea en el entorno más cercano a los agentes de curado, para ser posteriormente redistribuida a zonas más lejanas (Figura 71) en función de las necesidades de hidratación [152].

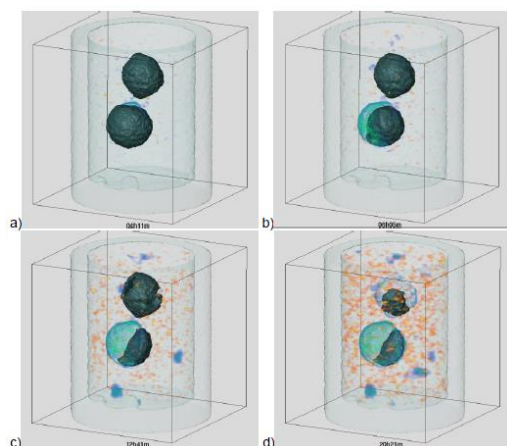


Figura 71. Radiografía de neutrones del cemento para hacer seguimiento del transporte de humedad desde los PSA [152].

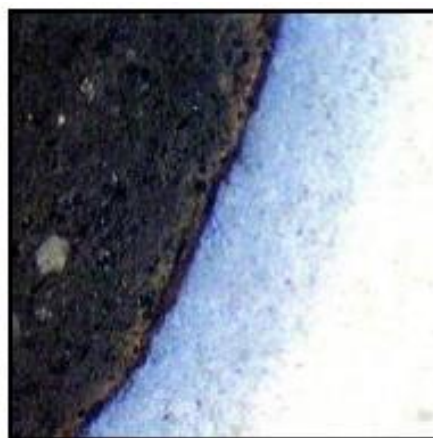


Figura 72. Corona de hidratación teñida en azul, aproximadamente 1 mm de espesor en AL como comparativa con los PSA [152].

El uso de polímeros superabsorbentes disminuye la trabajabilidad (ensayo de embudo en V y ensayo de consistencia) del hormigón, siendo peor cuanto mayor es el contenido dosificado [153]. La absorción del agua en los polímeros tiene como consecuencia directa la disminución de la trabajabilidad y escurrimiento del hormigón, ya que el hormigón fresco dispondrá de menos agua libre. Por ello, hay que considerar el uso de superplastificantes en la dosificación y, en algunos casos, la posibilidad de añadir agua para compensar este efecto [154], controlando en todo momento su influencia en el aumento de porosidad. Además, los distintos tamaños de partículas de polímeros y la técnica de incorporación adoptada (en seco, previamente humedecidos, previamente humedecidos y

con agua añadida al amasado) hará que la consistencia varíe, lo que hará necesario ajustar las operaciones de amasado para obtener la consistencia adecuada. Lo habitual es recurrir a superplastificantes para contrarrestar la reducción de la trabajabilidad por aplicación de PSA.

4.3.2. ENDURECIMIENTO Y MICROESTRUCTURA

De cara al endurecimiento e hidratación de la pasta de cemento, se observa que la utilización de PSA conlleva una mejor hidratación y mayor humedad relativa en la pasta. Un análisis no destructivo realizado a través de difracción de rayos X, absorción de Nitrógeno y análisis FT-IR (espectroscopía de infrarrojos) permitió comprobar que existe una mejora producida por una mayor hidratación del cemento [155], que se manifiesta en un incremento de hidróxido de calcio. Igualmente, se aprecia mayor polimerización de los silicatos debido a la presencia de los PSA, todo ello a expensas de un ligero incremento en la porosidad total.

Del estudio realizado en 2006 por Igarashi y Watanabe [151], se confirma un mayor grado de hidratación en los hormigones que contienen estos aditivos, ahora bien, esta mejora se manifiesta a partir de los 14 días. Además, hay diferencia de comportamiento cuando se añade un 0,35% en peso de cemento, pero no se apreció mejora destacable en la hidratación por doblar la cantidad de polímeros hasta 0,70%, ver Figura 73.

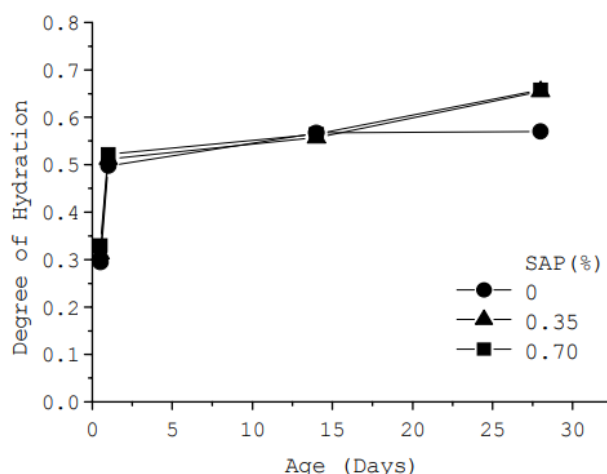


Figura 73. Grado de hidratación del cemento con $w/c=0,25$. Comparando contenidos en SAP de 0%, 0,35% y 0,70%. [151]

Se observa que la porosidad aumenta debido a que el tamaño de los polímeros hidratados, una vez ceden el agua a la pasta de cemento, dejan poros del mismo volumen que el polímero hidratado. En lo referente a su distribución por la masa, según los estudios de tomografía y distribución en 3D, se confirma que, si se evitan agrupamientos del material con un buen amasado, se adquiere una distribución homogénea de los mismos en el hormigón [156].

Para no perjudicar con una excesiva porosidad, se tiene en cuenta una proporción adecuada de polímeros de modo que su influencia se mantenga en positivo sin perjudicar alguna característica, como es el caso de la resistencia y la capilaridad. Unas cantidades cercanas al 0,2% del peso del cemento permiten reducir la retracción y mejorar las propiedades de durabilidad del hormigón [157], como se verá en el siguiente punto.

En este mismo sentido, la investigación llevada a cabo por Dang et al [153], muestra cómo la estructura porosa del hormigón con PSA se modifica, con variaciones en los tamaños de los poros. Así, se produce un incremento en los poros de menor tamaño: poros de gel y pequeños poros capilares; a la vez que se reducen los poros capilares grandes y poros de aire (Tabla 26). Finalmente, se establece una mejor distribución del agua liberada por el polímero, que se traduce en un cemento más hidratado, especialmente en las zonas de transición intersticial de los polímeros. Esto se debe a que los polímeros,

según liberan su carga de agua al cemento, van reduciendo su tamaño. Así, durante el fraguado del cemento se va generando una estructura rígida alrededor de las partículas de polímeros. Pero, según se reduce el volumen de estos polímeros por la liberación de agua, también se crean poros donde antes estaban alojados los PSA. Para que tenga mayor peso la mejora en la hidratación del cemento alrededor de las partículas de PSA que el volumen de poros generado, es importante el tamaño y calidad de los polímeros superabsorbentes, así como su correcta distribución en la masa de hormigón.

Tabla 26. Resultados de la porosimetría de mercurio en pasta de cemento a 56 días. [153]

Samples	Total pore volume (mL/g)	Porosity (%)	Pore size distribution (mL/g)			
			3–10 nm	10–100 nm	100–1000 nm	>1000 nm
PC-Z	0.0675	12.3197	0.0087	0.0284	0.0158	0.0146
S02b-0	0.0611	11.2134	0.0102	0.0248	0.0128	0.0133
S02b-10	0.0704	12.6239	0.0119	0.0332	0.0142	0.0111
S02b-10K	0.0621	11.2504	0.0108	0.0329	0.0124	0.0060

Note: S02b-10 and S02b-10K are pre-absorbed, and S02b-0 is non-absorbed.

4.3.3. EFECTO DE LOS PSA EN LAS CARACTERÍSTICAS DEL HORMIGÓN

La presencia de los PSA afecta a algunas propiedades del hormigón endurecido, como la resistencia a compresión, aunque también mejora algunos aspectos, como la permeabilidad, difusión, resistencia a hielo-deshielo y carbonatación.

La resistencia a compresión se puede ver reducida frente a la de un hormigón sin PSA, si bien algunos estudios han igualado la resistencia a compresión con la del hormigón patrón a 28 días [158], siendo la proporción de PSA determinante para alcanzar estos resultados (Figura 74). En este caso, para conseguir una resistencia a compresión similar a la del hormigón sin PSA deberemos situarnos en una dosificación entre 0,10% [154] y 0,15% de PSA sobre el peso del cemento, ver Figura 75. Por regla general la resistencia a compresión se reduce cuando superamos el 0,5% de la masa del cemento [159].

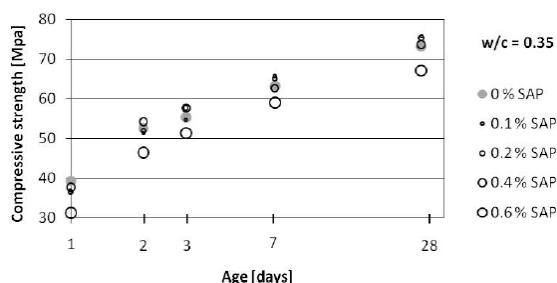


Figura 74. Comparación de resistencia a compresión con w/c 0,35 y distintas dosificaciones de PSA. [159].

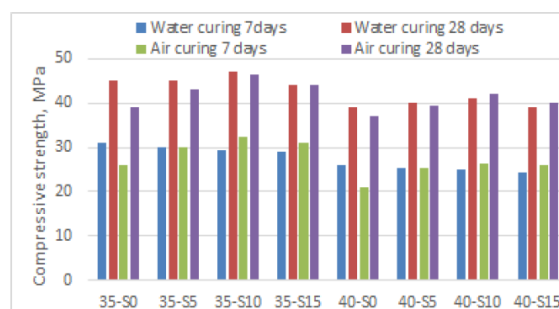


Figura 75. Resistencia a compresión para dosificaciones con w/c de 0,3 y 0,4 y concentración de PSA entre 0 y 0,15%. [154]

La resistencia a la carbonatación se ve mejorada con la presencia de los polímeros debido a la buena hidratación y consecuente compacidad de la matriz de cemento. No detiene el avance de la carbonatación, sin embargo, a los 28 días reduce el fenómeno entre un 15% y un 25% dependiendo del tratamiento de hidratación que se les dé a los polímeros, siendo también su dosificación de 0,2% del peso del cemento.

En lo que respecta a la difusión de cloruros, el hormigón mejora por los mismos motivos que para la carbonatación, la mejor hidratación de la masa de cemento repercute en una estructura porosa más fina, reduciéndose entre un 17% y un 27% la difusión de cloruros. [160].

Otro aspecto destacable en cuanto a las mejoras de las propiedades del hormigón son las que afectan a los ciclos hielo-deshielo. La resistencia del hormigón es mayor con la incorporación de estos polímeros [146].

4.3.4. EFECTOS EN LA RETRACCIÓN

Cuando se trata de evaluar la retracción, se aprecia el efecto positivo de los PSA durante todo el periodo de curado: retracción plástica y autógena.

La retracción plástica tiene lugar cuando el hormigón está iniciando su fraguado y parte del agua, que no se ha combinado con el cemento, se desplaza a la zona superficial y se expone al ambiente exterior, donde se produce su rápida evaporación. Como consecuencia de ello, la zona más expuesta al ambiente se ve privada de la humedad que necesita para la hidratación del cemento y se generan tensiones capilares que no son absorbidas por la masa de hormigón, fracturándose ésta. El uso de PSA favorece la retención del agua en la matriz y permite reducir el efecto de la retracción plástica, incluso en condiciones desfavorables de exposición al viento, reduciendo la aparición de fisuras.

Técnicas pioneras en la medida de la retracción autógena se han desarrollado a raíz del estudio de los PSA. Desde 1989, Jensen y Hansen han trabajado en un método que permita medir con garantías la deformación autógena, prácticamente desde el inicio del amasado. En 1995 ambos investigadores publicaron un método de medida [161]. Posteriormente fue desarrollado y mejorado entre Lura y Jensen [162], permitiendo que el método fuera validado por la ASTM en 2009 establecido desde entonces como “ASTM C1698 Standard Test Method for autogenous Strain of Cement Paste and Mortar” [118].

4.3.5. DOSIFICACIONES

Para una adecuada dosificación se hace necesario, en primer lugar, caracterizar debidamente los PSA. Para ello, necesitaremos conocer tres datos: la capacidad de absorción y desorción de los polímeros, la estabilidad química del producto frente a la mezcla con cemento y áridos, y el tamaño de la partícula para asegurar una correcta distribución por la masa de hormigón.

Para determinar la absorción y desorción, el Comité Técnico 260-RSC de RILEM [163] y ensayos interlaboratorios [164], han establecido dos métodos verificados para su cálculo. El llamado “método de la bolsa de té” (Figura 76) y el “método de filtración” (Figura 77) [165].

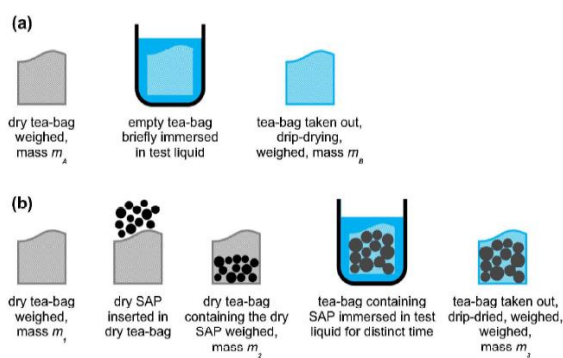


Figura 76. Esquema del método de “la bolsa de té”, con una primera medición de la bolsa hidratada (a), y una segunda medición para la hidratación de los polímeros (b) [164]

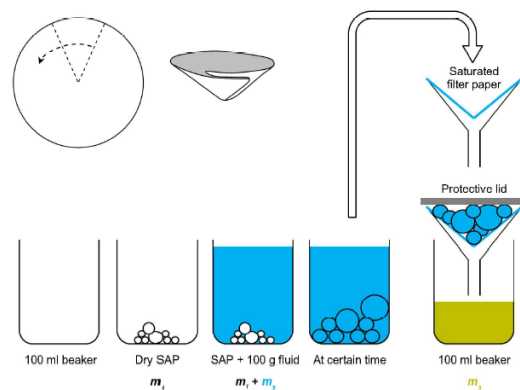


Figura 77. Esquema del Método de Filtración. [165]

Los PSA tienen diferentes formas de aplicación a la hora de incorporarse a la dosificación. La primera de ellas consiste en mantener la relación w/c de la dosificación de hormigón y se suministra el PSA en seco. En tal caso, los polímeros se hidratan con el agua de la mezcla, reduciendo la trabajabilidad de la mezcla y obligando a aumentar la dosis de superplastificante. Una segunda forma es incluyendo los polímeros ya hidratados, descontando el agua absorbida de la relación w/c obtenida.

La tercera forma de suministrarlo a la dosificación es calculando previamente el agua necesaria para compensar la retracción autógena [106] y añadir los PSA ya hidratados a la mezcla, con lo que aumentaríamos la relación w/c de la dosificación inicial con un suplemento para compensar las retracciones previamente calculadas. La necesidad de adaptar la dosificación a cada uso particular nos obliga a realizar ensayos de ajuste previos para dar con la dosificación exacta.

Una estimación de contenido de PSA para la eliminación total de la retracción autógena, suponiendo una absorción de 15g/g en una dosificación con relación agua-cemento de 0,30 y cemento portland sin adiciones estaría en 0,33% de PSA por masa de cemento. Sin embargo, los ensayos para determinar la influencia en las demás características del hormigón son necesarios para definir el contenido total de estos aditivos.

4.3.6. APLICACIONES PRÁCTICAS DE POLÍMEROS SUPER ABSORBENTES

Hasta la fecha son pocas las aplicaciones prácticas realizadas con PSA. Aunque la utilización de los polímeros superabsorbentes no es tan extendida como la de los áridos ligeros, se han realizado aplicaciones prácticas de consideración que han probado su eficacia.

En 2023 se dieron a conocer los resultados de la aplicación de PSA en muros de hormigón. Se construyeron dos muros de 14m x 2,75m x 0,8m [166]. Se aplicaron dos tipos de PSA (1,1% en peso de cemento) en uno de ellos, dejando el otro muro de referencia. Se usó una clasificación C35/45 para el muro de referencia y C30/37 en el de PSA. El cemento empleado fue CEM III-B 42.5N LH/SR. Se incluyó agua adicional para la mitigación de la retracción de acuerdo a las recomendaciones RILEM [106], por lo tanto, el muro de referencia obtuvo una relación a/c de 0,44 y el de PSA una relación a/c de 0,66. En el muro con PSA se redujo la retracción autógena hasta un 55% a los 7 días. Tras dos años de estudio en el muro con PSA, no se detectaron fisuras ni indicios de corrosión, mientras que el muro de referencia mostró fisuras a los 28 días (Figura 78) y comienzo de corrosión en la zona fisurada a los 6 meses tras su desencofrado.

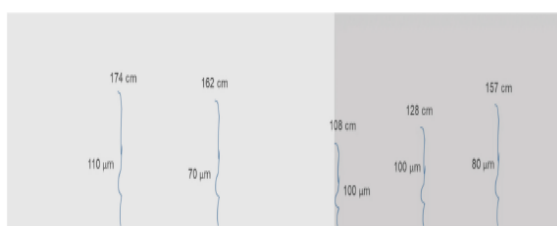
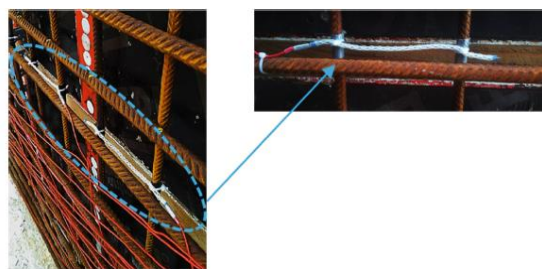
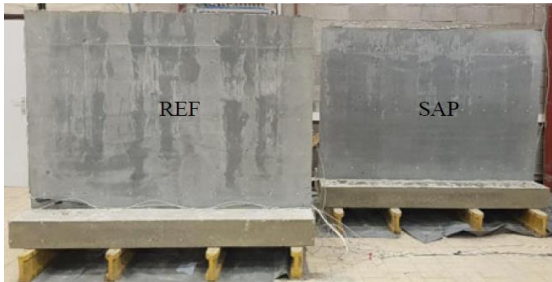


Figura 78. Fisuras en el muro de referencia sin PSA. El muro con PSA no sufrió fisuramiento. [166]

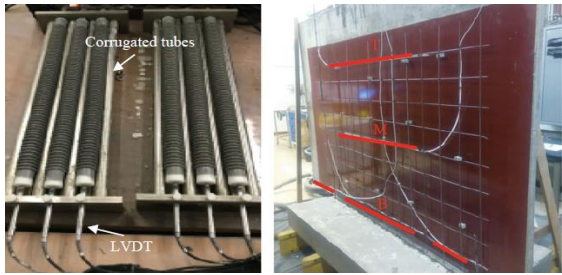


Fotografía 33. Monitorización de corrosión mediante electrodos de níquel. [166]

Un estudio realizado en 2020 sobre la aplicación de PSA en un muro de hormigón de altas prestaciones a escala ([166], Fotografía 34 y Fotografía 35) demostró que el muro con esta adición de polímeros, a los cuatro meses de su ejecución, no presentaba fisuras, mientras que el muro de referencia, sin polímeros, presentaba fisuras de 180 μm y que llegaban hasta la mitad de la altura del mismo. Se utilizó un PSA de 100 μm, capacidad de absorción de 27 g/g y 0,3% en peso de cemento. Se incluyó agua adicional para la mitigación de la retracción, de acuerdo con las recomendaciones RILEM [106].

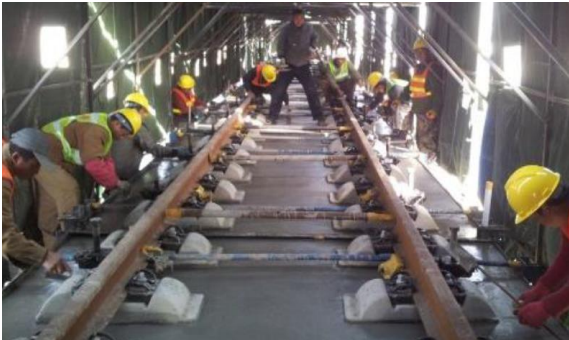


Fotografía 34. Vista de los dos muros fabricados para el ensayo, 2m x 1,5m x 0,05m. [166]



Fotografía 35. Ensayo ASTM C 1698 y posicionamiento de sensores de fibra óptica en el armado del muro para seguimiento y control. [166]

La mayor aplicación con PSA se realizó en China (2014), en la construcción de vías de ferrocarril en la línea Lanzhou-Urumqi, donde se vertieron 800.000 m³ de hormigón con polímeros. El objeto, en este caso, fue reducir principalmente la pérdida por retracción plástica del agua en los primeros instantes de su aplicación y evitar la fisuración del hormigón, al estar en un entorno muy árido y con mucho viento [167][12, lo que obligó a ejecutar la construcción bajo carpas (Fotografía 36). La reducción de la fisuración fue del 85%, aumentando las distancias entre fisuras por cinco y reduciendo el ancho de las fisuras cuando éstas se producían (Tabla 27).



Fotografía 36. Ejecución de la plataforma de hormigón bajo carpa para proteger del viento y del calor. [167]

Concrete type	Construction technology	Age of observation [month]	Crack ratio [%]	Crack spacing [m]	Maximum crack width [mm]
NC	Using pumping process, concrete slump up to 200 mm; curing by spreading water, possibly not in a timely manner sometimes	7	87.5	2.6	0.80
ICC	Using bucket process, concrete slump no more than 140 mm; curing by film-forming curing agent	13	2.5	11.7	0.10

Tabla 27. Resultados de la fisuración del hormigón en la plataforma de hormigón. [167]

La primera aplicación para reducir el efecto de hielo-deshielo mediante hormigón con PSA se llevó a cabo en 2011, en la reparación de un depósito de agua de la estación eléctrica de Hohenwarte II en Thüringen, Alemania (Fotografía 37). El hecho de que el depósito esté en contacto con el agua hace que el hormigón esté saturado y sea vulnerable al daño por ciclos de hielo-deshielo. En este caso se aplicó hormigón proyectado que contenía PSA [168].

Se ha experimentado también con la aplicación de hormigón proyectado en Lyngby, Dinamarca (Fotografía 38).



Fotografía 37. Obra de reparación de depósito de agua, en Thüringen, Alemania, con PSA mediante mortero proyectado. [168]



Fotografía 38. Aplicación de hormigón proyectado en Lyngby, Dinamarca. [142]

La primera estructura realizada con hormigón de altas capacidades en cuyo interior contuviera PSA fue el pabellón de la copa del mundo de 2006 en Kaiserslautern [168]. Se trata de una estructura de hormigón con fibras, de finos y esbeltos pilares entrecruzados de un espesor de 20 mm, sin armadura de refuerzo (Figura 79 y Fotografía 39). El hormigón, con una relación agua-cemento de 0,21, usa como materiales CEM I 42,5 R HS, microsílíce, arena de cuarzo y basalto. El tamaño de los polímeros es de 200 μm y su contenido de 0,4% del peso de cemento.

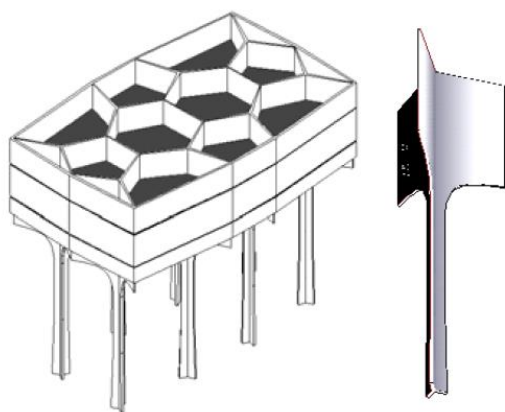


Figura 79. Vista general de la estructura del pabellón de la copa del mundo de 2006. [168]



Fotografía 39. Montaje final del pabellón de la copa del mundo de fútbol de 2006. [168]

4.3.7. AMBIENTE MARINO

La investigación sobre el uso de PSA en el hormigón lleva poco más de dos décadas. En lo que respecta a las propiedades y los comportamientos frente al avance de cloruros en ambiente marino, se han establecido las dosificaciones, las limitaciones y las ventajas frente a la penetración de cloruros [160,169]. Sin embargo, hasta la actualidad, no se han encontrado obras civiles en ambiente marino con aplicación de PSA.

4.4. OTRAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Además de los áridos ligeros y los polímeros superabsorbentes, hoy en día se están llevando a cabo investigaciones sobre otros productos para mejorar la hidratación interna, así como las características mecánicas y químicas del hormigón.

Muchos de ellos son tan novedosos que requieren de un mayor estudio y comprobación, así como análisis de su afección a las propiedades del hormigón y su repercusión en el coste del precio final. A continuación, se describen los más significativos.

4.4.1. POLIETILENGLICOL (PEG)

Es un polímero sintético [170] [171], esto le confiere distintas propiedades: soluble en agua y otros solventes, muy poco tóxico, estable química y térmicamente. Su peso molecular varía desde PEG 300 (g/mol) hasta PEG 10000000 (g/mol). Todo ello lo hace un potencial aditivo muy versátil.

Su uso se extiende a varias industrias:

- Farmacéutica: como excipiente en jarabes, vitaminas, cápsulas, etc.
- Cosmética: ungüentos, lubricante, etc.
- Alimentación: espesante y potenciador de sabor, etc.
- Automotriz: lubricante, desmoldeante, antiestático, etc.

En el campo del hormigón, los estudios realizados [172–175] han utilizado un rango que va desde el PEG 300 hasta el PEG 6000. Con él se consigue que el agua quede retenida, reduciendo su evaporación y reteniendo la humedad, mejorando así la capacidad de curado interno y la liberación progresiva del agua para su combinación con la masa de cemento.

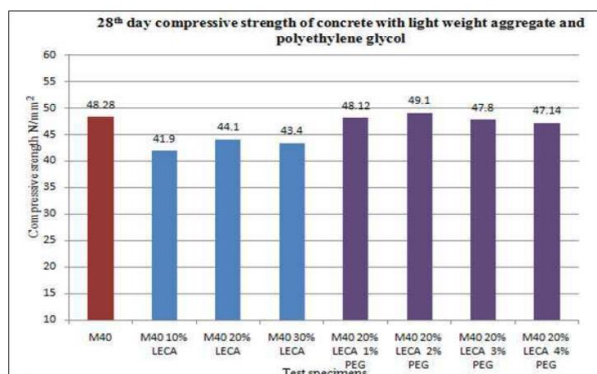


Figura 80. Resultados de resistencia a compresión comparando hormigones con árido ligero y otros conteniendo, además de árido ligero, polietilenglicol (PEG) [175]

Las dosificaciones para las que se manifiestan mejoras en las resistencias a compresión y flexión varían en función del peso molecular. Para un PEG 600, combinado con áridos ligeros, la mejora de las características de consistencia, resistencia a compresión y a flexión se consiguen con una concentración del 2% con respecto al peso de cemento [175]. En cuanto a un PEG 4000, la dosificación óptima se obtuvo con un 1,5% y para un PEG 6000, la dosificación bajó a 1% para la mejora de dichos valores [172]. Ello podría indicar un aumento de la efectividad con el aumento el peso molar de dichos compuestos.

4.4.2. CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ

En el grupo de los materiales de origen biológico usados como adición al hormigón destaca la ceniza de cáscara de arroz. Se trata de un residuo muy específico y su disponibilidad dependerá de la cercanía de zonas de cultivo agrícola. La cáscara se calcina a temperaturas bajas de 550 °C y posteriormente se muele hasta un tamaño de 5,6 µm [176]. Destaca por un elevado contenido de SiO₂, entre 88% y 95%, por lo que supera el 70% requerido en la ASTM C618 para considerarlo material puzolánico para su uso en hormigón.

Dentro de las mejoras que supone para los hormigones de altas prestaciones destacan su capacidad de hidratación del cemento, de reducir la retracción autógena [177], mejorar el curado interno [178] y reducir la penetración de cloruros [179].

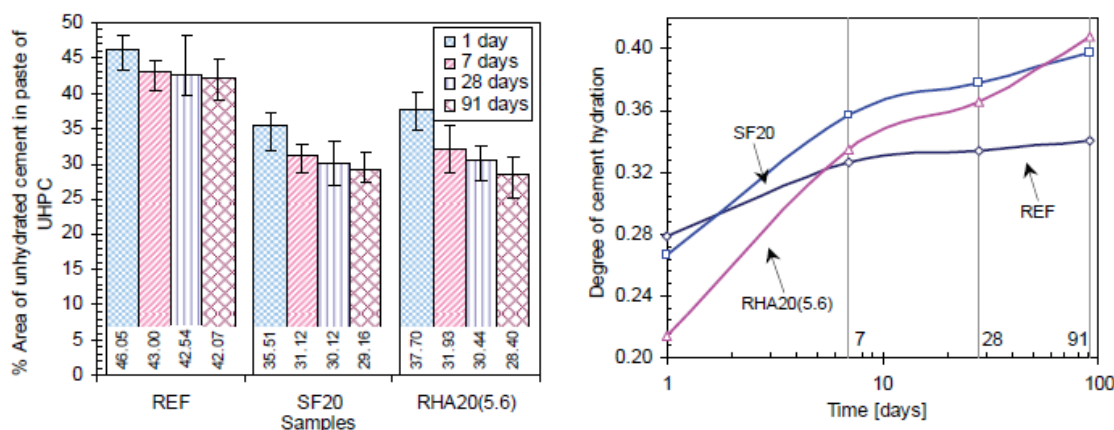


Figura 81. Gráficas comparando capacidad de hidratación del cemento entre hormigón de referencia y otros con humo de sílice (SF) y cenizas de cáscara de arroz (RHA) [180]

La tasa de reemplazo del cemento se sitúa entre el 5% y el 15%, mejorando incluso las características mecánicas para edades avanzadas [181].

4.5. ASPECTOS MÁS RELEVANTES DE LOS HORMIGONES AUTOCURABLES

- El curado del hormigón consiste en mantenerlo húmedo durante un período de tiempo, generalmente de varios días, a partir del momento en que se vierte, con el fin de que el cemento reciba suficiente agua para endurecerse y alcanzar la resistencia prevista. Un curado adecuado reducirá en gran medida la contracción, aumentará la resistencia del hormigón y debería reducir el agrietamiento de la superficie, evitando mayor porosidad en la cara expuesta del hormigón.
- El curado superficial con aporte de agua es la solución mayormente adoptada. Se repone el agua que se pierde y se evita la desecación superficial, con su consiguiente aumento de porosidad, permeabilidad y fracturación. Se puede llevar a cabo con agua, vapor o con recubrimiento de material humedecido. En algunos casos, el aporte de agua se sustituye por elementos que eviten la evaporación del agua: filmógenos o sellado con membranas.
- El curado interno aporta reservas de agua en el interior del hormigón, lo que conlleva menor fisuración por retracción, mejor hidratación de la masa de cemento y mayor protección frente a los ataques químicos externos, dificultando la difusión de cloruros y la carbonatación. Ahora bien, hay que tratar de minimizar los perjuicios que el aporte del agente de curado interno (árido ligero, polímero superabsorbente, etc.) genera en porosidad, resistencia y/o trabajabilidad del hormigón.
- El mayor campo de aplicación de los hormigones con curado interno es el de hormigones de altas prestaciones, ya que una baja relación agua cemento y un alto contenido de cemento aumentan la retracción del hormigón durante el periodo de fraguado y endurecimiento inicial. Para minimizar esta retracción y los daños que conlleva, hay que asegurar la correcta hidratación, y una vía para hacerlo en toda la masa de hormigón es el curado interno.

CURADO INTERNO CON ÁRIDOS LIGEROS

- Los áridos ligeros presentan una densidad aparente entre 200 y los 1.900 kg/m³. Son un material menos resistente que los áridos comunes, lo cual repercute en su resistencia a compresión, resistencia al machaqueo y al desgaste por abrasión. Por contra, mejora el comportamiento frente al deterioro por heladas y actúa como reserva de agua, que se irá liberando en función de las necesidades de hidratación del cemento, ayudando al curado interno del material. Se ha observado que gran parte del agua se libera entre las 12 y las 75 hora tras la mezcla de los componentes y que la distancia recorrida en esta franja de tiempo no supera los 2 mm.
- Para la correcta dosificación de los áridos ligeros como reservas de agua, hay que conocer la absorción y desorción de este material (mediante método del centrifugado). Los resultados indican que es necesario superar el 20% de sustitución para tener efectos significativos. Ahora bien, por encima del 10% ya aparece bajada de resistencia a compresión. Es necesario el ajuste en ensayos previos de la dosificación (adiciones puzolánicas, baja a/c, % sustitución por árido ligero) para maximizar beneficios y minimizar los inconvenientes que estos áridos generan (peor trabajabilidad del hormigón fresco, bajada de resistencia y bajada del módulo de elasticidad).
- Para garantizar una buena durabilidad del hormigón con áridos ligeros, es necesario que éstos presenten buena calidad: capa exterior íntegra y sin fracturar.
- Además de para mejorar el curado del hormigón y minimizar la retracción, los áridos ligeros se utilizan en la construcción de puentes y obras marinas, aprovechando el menor peso del material, las mejoras que proporciona en durabilidad y el aumento de la flotabilidad que se alcanza en estructuras llevadas a cabo con este material.

CURADO INTERNO CON POLÍMEROS SUPERABSORBENTES

- Los polímeros super absorbentes normalmente están formados por poliacrilato de sodio, un material muy estudiado por su capacidad de retención inicial de agua y posterior liberación durante el curado del hormigón. En el hormigón, la absorción se sitúa entre 12 y 40 gramos de agua por gramo de material seco, dependiendo del tamaño de partícula, aditivos utilizados, tipo y contenido de cemento, etc. La desorción del agua absorbida sucederá durante los dos primeros días de vida del hormigón.
- Al igual que con áridos ligeros, este aditivo disminuye la retracción autógena y mejora el comportamiento frente a ciclos de hielo-deshielo, frente a la carbonatación y a la difusión de cloruros. También reduce la retracción plástica, ya que el uso de polímeros superabsorbentes favorece la retención del agua, incluso en condiciones desfavorables de exposición al soleamiento y/o viento.
- Por contra, disminuye la trabajabilidad en fresco y la resistencia a compresión. También aumenta la porosidad del hormigón debido a que los polímeros hidratados, una vez ceden el agua a la pasta de cemento, dejan poros del mismo volumen que el polímero hidratado. Ahora bien, se afina la red porosa, ya que se produce un incremento en los poros de menor tamaño: poros de gel y pequeños poros capilares; a la vez que se reducen los poros capilares grandes y poros de aire.
- Para una adecuada dosificación de un polímero superabsorbente, es necesario conocer su capacidad de absorción y desorción de agua (método de la bolsa de té y método de filtración), su estabilidad química frente a la mezcla con cemento, áridos y otros aditivos, así como su tamaño de la partícula.
- Son imprescindibles ensayos previos para el ajuste de la dosificación con este aditivo. De forma orientativa, alrededor del 0,2% del peso del cemento permite reducir la retracción y mejorar las propiedades de durabilidad del hormigón; y por encima del 0,5% ya se ve afectada la resistencia a compresión. Una estimación de contenido de PSA para la eliminación total de la retracción autógena, suponiendo una absorción de 15 g/g en una dosificación con $w/c=0,30$ y cemento portland sin adiciones estaría en 0,33% de PSA por masa de cemento.
- Hasta ahora son pocas las aplicaciones reales de estos productos que se pueden encontrar en la bibliografía. Además de algunas estructuras piloto para el estudio de estos aditivos (2020 y 2023), se han encontrado referencias al uso de PSA en China, para evitar la retracción plástica en la construcción de vías de ferrocarril expuesta a un ambiente muy árido y con mucho viento (2014); en la cubierta del Campo del Kaiserslautern (2006), para un hormigón de muy altas prestaciones, (a/c de 0,21 y humo de sílice) y en Alemania, para construir depósitos de agua en ambiente de hielo-deshielo (2011). Por tanto, son aplicaciones para prevenir la retracción plástica, la retracción autógena y para aprovechar la mejor resistencia al hielo deshielo del hormigón con este aditivo.

5. HORMIGÓN CON NANO ADICIONES

Las nano adiciones son componentes que, adicionados al hormigón, mejoran sensiblemente algunas de sus características, tanto físico-mecánicas como de durabilidad, tales como la resistencia a compresión, la resistencia a tracción o la permeabilidad [182].

La nano ingeniería o la nano modificación del cemento es un campo emergente. Las metodologías para la hibridación y los injertos de moléculas permiten la manipulación directa de la estructura fundamental de las fases cementicias. Estas técnicas pueden emplearse de forma efectiva para controlar las propiedades del hormigón, su fabricación y los procesos de mejora hacia un hormigón superior, proporcionando un material con nuevas funciones y propiedades inteligentes, no disponibles en el hormigón convencional. A modo de ejemplo, la síntesis de materiales en el rango de la escala nanométrica ofrece la posibilidad de desarrollar nuevos aditivos para el hormigón, tales como nuevos superplastificantes o nano refuerzos/armados [183].

Ahora bien, aunque la nano ingeniería de materiales de base cementicia presenta un tremendo potencial. Existen varios retos a resolver para desarrollarla totalmente, como son [183]:

- la correcta dispersión de los aditivos a nano escala: un aspecto muy relevante de las nano partículas es su dispersión efectiva. Resulta especialmente significativo con cargas elevadas, pero incluso con cargas bajas, aparecen problemas de auto agregación, que reducen los beneficios de su pequeño tamaño y crea bolsas de material sin reaccionar, generando tensiones internas en el material.
- la extrapolación de los resultados de laboratorio para conseguir su implementación a gran escala.
- la reducción de la relación coste/beneficio.

La nanotecnología busca el empleo de materiales más sostenibles y con mejores prestaciones, a partir del uso de las nano partículas, con gran superficie reactiva. Las nanopartículas tienen una ratio área superficial-volumen alta, tal y como puede verse en la Figura 82, que muestra la relación entre el tamaño de partículas y el área de la superficie específica para los diferentes componentes del hormigón y para la nano sílice [183,184].

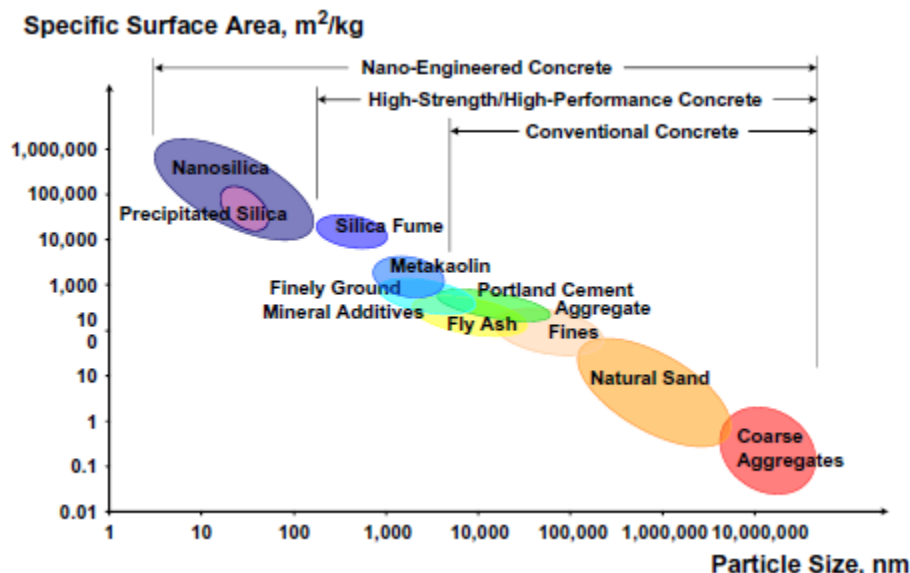


Figura 82. Tamaño de partícula y área de superficie específica referida a componentes de hormigón. [183]

El área de superficie específica de los nano materiales juega un papel principal para explicar los mecanismos que justifican los cambios fisicoquímicos inducidos por ellos en el hormigón. Primero, todos los nano materiales pueden trabajar como polvo de nano tamaño y conducir a una microestructura de la pasta de cemento más densa y menos permeable. Segundo, los nano materiales pueden actuar como núcleos para guiar la formación y el crecimiento de los productos de hidratación. Tercero, los nano materiales promueven la formación de estructuras C-S-H de mayor densidad y mayor empaquetamiento (parallel packing). Y, finalmente, en algunas adiciones concretas, como la nano sílice y las nano montmorillonitas, puede ocurrir una reacción puzolánica con los productos de hidratación de la pasta de cemento [185].

5.1. TIPOS DE NANO ADICIONES PARA EL HORMIGÓN

A continuación, se exponen los trabajos más significativos que se han realizado para explicar cómo afectan al mortero y/o hormigón la adición de nano sílice, nano alúmina, nano fibras y tubos de carbono, nano arcillas, nano hierro, nano óxido de titanio, e incluso partículas del propio cemento que alcanzan tamaño nanométrico. Se ordenan las diferentes nano adiciones en función del volumen de información existente sobre ellas.

5.1.1. NANO SÍLICE

De todas las nano adiciones al hormigón existentes, la nano sílice es la más estudiada. Se trata de un nano aditivo compuesto a base de partículas de sílice de tamaño nanométrico (SiO_2) [182–184].

Las partículas esféricas y amorfas de nano sílice pueden obtenerse mediante una reacción de hidrólisis de tetraetoxilano en etanol empleando agua y amonio, mediante el método sol-gel. El tamaño de las partículas puede controlarse mediante el uso de surfactantes. El tamaño de partícula del polvo de nano sílice también depende del valor de pH de la reacción, aumentando con el aumento de dicho pH [186].

Las propiedades que esta nano adición aporta al hormigón son [182]:

- Incremento del desarrollo de alta resistencia final.
- Permeabilidad muy baja.
- No produce retrasos en el fraguado.
- Evita la segregación y la excesiva exudación.
- Mejora el acabado y la textura de la superficie del hormigón.
- Evita la formación de coqueras y nidos de grava.
- Evita las eflorescencias.

Sus características técnicas son:

- Necesita empleo de superplastificantes por su gran superficie específica.
- No contiene cloruros, por lo que no induce corrosión.
- Permite hormigones de mayores resistencias.
- Produce hormigones más impermeables.

Estas mejoras en las propiedades del hormigón se deben a tres efectos fundamentales de la nano sílice [187]:

- Un efecto sobre la cinética de hidratación, ya que la nano sílice genera un aumento de los puntos de nucleación, debido a su elevada superficie específica, que aceleran la reacción, reduciendo el tamaño de los productos hidratados resultantes y mejorando así las propiedades de la pasta de cemento hidratada y, por tanto, su durabilidad.
- Un efecto directo sobre las propiedades mecánicas, ya que la adición de nano sílice provoca una mayor reactividad puzolánica, que propicia la formación de más cantidad de gel C-S-H al reaccionar

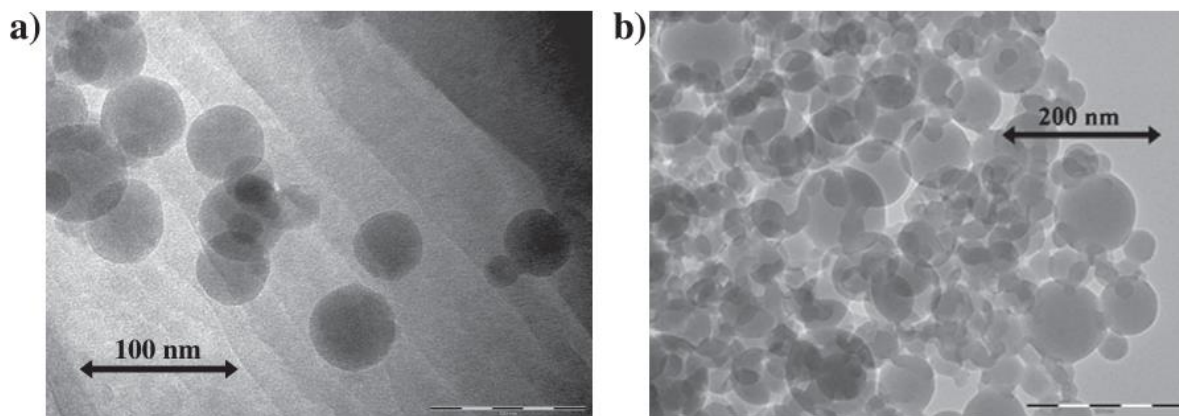
la nano sílice con el Ca^{2+} que queda libre. El aumento en la cantidad de gel C-S-H está directamente relacionado con el incremento de la resistencia a compresión.

- Un efecto relleno al modificar la estructura, composición y morfología de los productos hidratados. En dosificaciones adecuadas, se puede conseguir una mayor densidad de empaquetamiento con una menor demanda de agua, que se traduce en una mejora de la resistencia debido a esa reducción de los poros.

5.1.1.1. Demanda de agua y dispersión de la nano sílice en el hormigón [188]

Es conocido como el empleo de nano sílice hace necesario utilizar superplastificantes, debido a que la gran superficie específica de este material aumenta la demanda de agua.

Para determinar cómo afecta el uso de nano sílice a las propiedades del hormigón fresco, se recoge en este apartado un trabajo de investigación llevado a cabo a partir de la caracterización morfológica de la nano sílice (microscopía electrónica de barrido, difracción láser, superficie específica por método de adsorción BET) y ensayos de escurrimiento (cono de Hägermann), para determinar cómo varía la demanda de agua y la trabajabilidad de la pasta de cemento. La Fotografía 39 muestra cómo se observa la nano sílice a través del microscopio electrónico de barrido.



Fotografía 40. Nano sílice en el microscopio electrónico de barrido. [188]

En este estudio, se evalúan diferentes correlaciones de las propiedades granulométricas y concentraciones de sílice con sus posteriores características en estado fresco. Se obtienen las siguientes conclusiones:

- A mayor área superficial de la nano sílice, mayor influencia tendrá el contenido de agua en la trabajabilidad del material fresco.
- Conocida la superficie específica de la nano sílice (método BET), existen herramientas para evaluar la demanda de agua que supondrá el uso de una nano sílice concreta.
- La aplicación de estas técnicas a nano sílice comercial requiere de mayor investigación, para obtener nuevas herramientas para evaluar con precisión la superficie específica de esta nano adición.

5.1.1.2. Mejora de propiedades del hormigón por el efecto de la nano sílice

Al investigar sobre la mejora de ciertas propiedades del hormigón (porosidad, permeabilidad y resistencia) con el empleo de la nano sílice, se han localizado tres estudios principales:

- En primer lugar, se recoge un estudio que compara hormigones autocompactantes con un contenido de cemento de 450 kg/m^3 y una relación agua-cemento de 0,36, en los que se emplean tres valores distintos de porcentaje de adición (0, 2,5% y 5%) de nano sílice. Este estudio recibirá el nombre de **HAC-1** [189].

- Un segundo estudio, también realizado con hormigón autocompactante, en el que se ensayan 9 dosificaciones distintas, todas con un contenido de cemento de 450 kg/m^3 y una relación agua-cemento de 0,38. En las 4 primeras dosificaciones, se emplean porcentajes de humo de sílice de 0, 3, 6 y 10% (control, SF3, SF6, SF10). Otras dos dosificaciones contienen 3 y 6% de nano sílice (nS3, nS6), y las 3 últimas, combinaciones de ambos tamaños de sílice (SF3/nS3, SF3-/nS-6, SF6/nS3). Este estudio será denominado **HAC-2** [184].
- Un tercer estudio presenta muestras de hormigón con 0, 3% y 6% de nano sílice considerando, además, cemento sin y con 30% de cenizas volantes. Su relación agua-cemento es de 0,4. Los valores obtenidos se analizan a los 28 días. Este estudio se nombrará en adelante **HCV** [190].

En los siguientes subapartados, se comparan los resultados recogidos por estos tres casos en la mejora de las propiedades del hormigón anteriormente citadas.

Modificación de la porosidad y permeabilidad del hormigón

Está demostrada la reducción de permeabilidad que supone adicionar nano sílice al hormigón [185]. Ya en 2005, se evalúa [191] cómo la adición de un 3,8% de nanosílice puede disminuir la permeabilidad en un 45%, y añadir un 1% [192] implica una disminución entre un 20-30%. Más recientemente, en 2014 [193], se consigue alcanzar mejoras en la permeabilidad de entre un 30% y 45%, con concentraciones de adición inferiores al 1% (0,3% y 0,9%).

Analizando trabajos concretos, el estudio **HAC-1** cuyas características se han descrito en el punto 5.1.1.2, utiliza la porosimetría de mercurio para valorar diámetros de poro crítico y umbral, la porosidad total y la distribución porosa de cada hormigón. Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 28.

Tabla 28. Diámetros de poro crítico, umbral y porosidad total. [189]

Parámetro		HAC	HAC[nSi]-2,5	HAC[nSi]-5
Diámetro crítico (μm)		0.024	0.017	0.012
Diámetro umbral (μm)		0.062	0.050	0.040
Porosidad total (%)		7.7	7.0	7.9
Valor relativo	Diámetro crítico (%)	100	70.8	50.0
	Diámetro umbral (%)	100	80.6	64.5

Los resultados muestran que la adición de nano sílice conlleva una disminución significativa de los tamaños de diámetro de poro crítico y poro umbral, lo que se traduce en un refinamiento de la estructura porosa de las muestras analizadas. Asimismo, a medida que crece la adición de nano sílice, se observa un aumento de la cantidad de poros capilares de gel y capilares medianos, unido a una disminución de la cantidad de poros capilares grandes y macroporos. Los hormigones estudiados tienen porosidades totales similares.

El siguiente análisis, **HAC-2** (descrito en punto 5.1.1.2), valoró también la red porosa del hormigón, en este caso utilizando el ensayo de penetración de agua bajo presión.

La Figura 83 muestra los resultados de profundidad de penetración de agua máxima obtenidos para las dosificaciones descritas anteriormente.

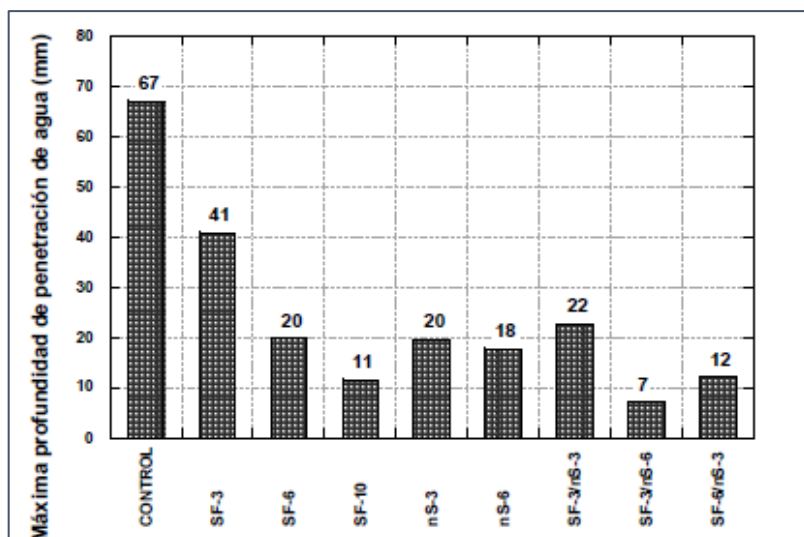


Figura 83. Profundidad de penetración de agua. [184]

Puede observarse cómo la incorporación de las adiciones, en general, reduce la permeabilidad del hormigón, obteniéndose menores valores de penetración de agua que en la muestra de control. La adición de un 3% y un 6% de nano sílice resulta más eficiente que la adición de porcentajes análogos de humo de sílice, con valores de penetración de 20 mm frente a 41mm para un porcentaje del 3% y de 18 mm frente a 20 mm para un porcentaje del 6%. Quedaría pendiente analizar un hormigón con 10% de nano sílice (porcentaje fuera de las concentraciones habituales de nano sílice), dado que el resultado de penetración más eficiente de todos los ensayos con una sola adición corresponde a una dosificación con 10% de humo de sílice. La eficacia del humo de sílice (10%) sólo se supera con la combinación de 3% de humo de sílice con 6% de nano sílice, proporción que ha alcanzado el mínimo valor de penetración de todos los resultados. Según este análisis, y de acuerdo con diversos autores, la reducción de la penetración de agua se debe a la mejora de la microestructura del hormigón por el empleo de nano sílice en su dosificación.

Por último, el estudio **HCV** (también indicado en 5.1.1.2) busca evaluar el efecto de la adiciones y nano adiciones sobre la red porosa del hormigón mediante el empleo de la porosimetría de mercurio, cuyos resultados se recogen en la Tabla 29. Se trata de valores analizados a los 28 días.

Tabla 29. Resultados de porosimetría de intrusión de mercurio en estudio. [190]

Dosificación	Porosidad aparente total (%)	Umbral de tamaño de poro (μm)	% poros Tamaño ($< 0,1 \mu\text{m}$)
CEM I a/c 0,4	10,13	0,10	69,31
CEM I a/c 0,4; 3% nano sílice	6,91	0,075	75,39
CEM I a/c 0,4; 6% nano sílice	6,44	0,060	72,16
30% cenizas; a/mc 0,4	12,56	0,144	73,41
30% cenizas; a/mc 0,4; 3% nano sílice	9,30	0,092	79,69
30% cenizas; a/mc 0,4; 6% nano sílice	8,21	0,075	77,34

A la vista de los resultados obtenidos, puede observarse que tanto la porosidad aparente como el umbral de tamaño de poro descienden con el uso de la nano sílice. Los mejores valores se obtienen en el caso de cementos sin adición de ceniza volante. Esto puede deberse a que éstos se hayan tomado a

28 días y quizá no se haya desarrollado completamente el efecto de la ceniza. Sin embargo, respecto al porcentaje de poros de tamaño inferior a $0,1\ \mu\text{m}$, los resultados aumentan con la mayor adición de nano sílice y a su vez, con la mayor cantidad de ceniza volante, es decir, el efecto conjunto de ambos materiales contribuye a refinar la red de poros del hormigón.

Mejora de la resistencia a compresión del hormigón

Para comprender cómo afecta la adición de nano sílice a la resistencia a compresión se recogen, en primer lugar, resultados de ensayos sobre probetas de mortero. Se muestra un estudio que compara el comportamiento del humo de sílice (FS) y de la nano sílice (PS). La Figura 84 muestra los resultados de resistencia a compresión obtenidos, a diferentes edades, para diferentes concentraciones de las dos adiciones [192].

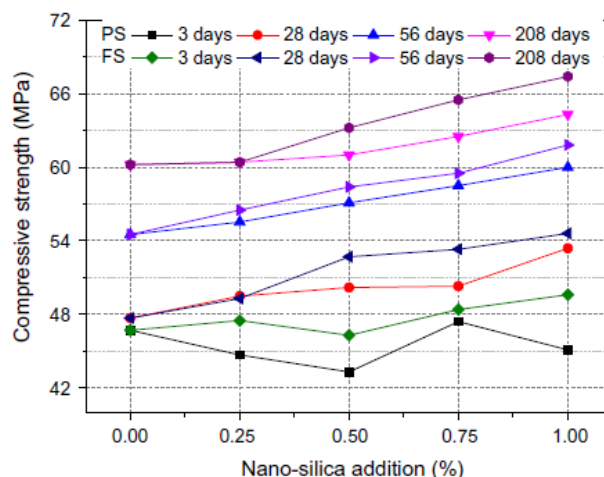
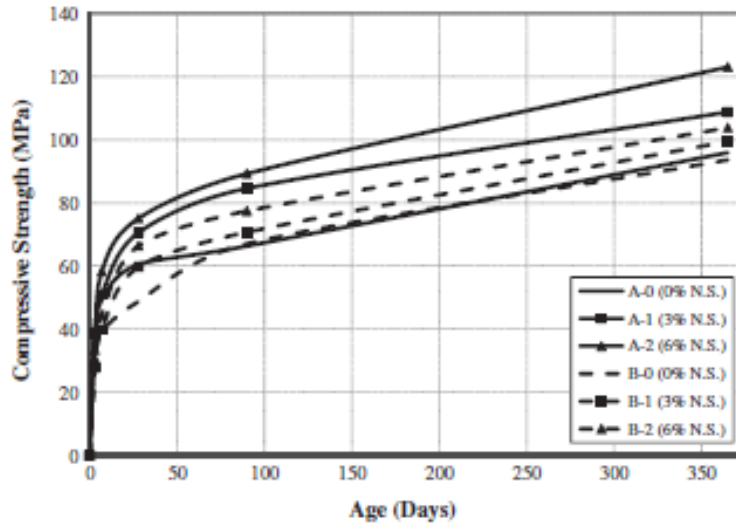


Figura 84. Efecto de la adición de nano sílice en la resistencia a compresión de la pasta de cemento. [192]

La resistencia mejoró significativamente al incorporar FS (humo de sílice), con resultados siempre superiores a los de la nano sílice (PS). La mejora de la resistencia fue de un 6,8% para el mortero con 1% de nano sílice a los 208 días, en comparación con el mortero sin adición. En cambio, aumenta un 12% al incorporar el 1% de humo de sílice.

Para explicar el peor funcionamiento de la nano sílice, se observan muestras por microscopía electrónica, porosimetría de mercurio y nano indentación. Las nanopartículas que constituyen la adición se acumulan en el mortero formando gránulos. Este fenómeno tiende a crecer con el aumento de la cantidad de nano sílice. También se observan zonas más débiles en la interfaz entre la pasta y el árido grueso. Además, el humo de sílice proporciona mucho más polvo filler, lo que mejora aún más la microestructura y la resistencia.

Ya en el estudio **HCV** (ver punto 5.1.1.2) desarrollado sobre probetas de hormigón, la Figura 85 muestra aumento de la resistencia a compresión con el tiempo de curado para 6 dosificaciones (cuyas características aparecen en el cuadro adjunto), indicando si el cemento contiene o no adiciones (sin y con 30% de cenizas volantes CV), y con empleo de diferentes porcentajes de nano sílice NS (0, 3 y 6%).



A0	CEM I a/c 0,4
A1	CEM I a/c 0,4 3% NS
A2	CEM I a/c 0,4 6% NS
B0	30% CV; a/mc 0,4
B1	30% CV; a/mc 0,4; 3% NS
B2	30% CV; a/mc 0,4; 6% NS

Figura 85. Relación resistencia a compresión-edad, para diferentes contenidos de nano sílice. [190]

Las resistencias mayores se obtienen con la presencia de nano sílice, pero sin utilizar cenizas volantes. Estos ensayos se llevan a cabo tras 28 días de curado, por lo que podría resultar una edad reducida para valorar el efecto de un 30% de cenizas volantes en el hormigón, de ahí que los mejores resultados se observen con adición de nano sílice, pero sin empleo de cenizas.

En el caso del estudio realizado con hormigón autocompactante **HAC 1**, se analiza la resistencia a compresión de 3 dosificaciones estudiadas a 7 y 28 días. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 30.

Tabla 30. Valores de resistencia a compresión de hormigones analizados. [189]

Ensayo		HAC	HAC[nSi]-2,5	HAC[nSi]-5
Resistencia a compresión (MPa)	7 días	53,36	67,40	66,53
	28 días	63,16	74,06	81,50
Valor relativo (%)	7 días	100	126,31	124,68
	28 días	100	117,30	129,00

La incorporación de nano sílice conlleva un aumento significativo de la resistencia a compresión de los hormigones autocompactantes. Ahora bien, no existe una proporcionalidad entre el incremento resistente y la cantidad de nano sílice añadida, lo que parece indicar la saturación de la cantidad de adición.

Finalmente, la Tabla 31 muestra, para el estudio **HAC-2** los resultados de resistencia a compresión, resistencia a tracción, así como el módulo de elasticidad en muestras de hormigón con humo de sílice, nano sílice y combinaciones de ambas, de forma que se compara el efecto de cada una de las adiciones en una misma dosificación del hormigón autocompactante.

Tabla 31. Propiedades mecánicas analizadas para hormigón endurecido. [184]

Cemento-Relación a/c		Nomenclatura de Dosificación según contenido adición								
450 kg/m ³ Cemento a/c 0,38		0%(control), 3% (SF3), 6% (SF6) y 10%(SF10) de humo de sílice 3 y 6% de nano sílice (nS3, nS6) Combinaciones SF-nF: (SF3/nS3), (SF6/nS6), (SF6/nS3).								
Propiedad	Edad	Designación de la mezcla								
		Control	SF-3	SF-6	SF-10	nS-3	nS-6	SF-3/ nS-3	SF-3/ nS-6	SF-6/ nS-3
Resistencia a compresión (MPa)	7d	50.6	55.6	60.6	48.4			55.0	60.4	57.4
	28d	54.1	65.1	69.9	67.1	58.7	62.2	64.8	66.8	67.4
	90d	54.3	66.8		71.1	61.4	66.3			
Resistencia a tracción (MPa)	28d	5.12	5.55	5.82	5.39	5.89	5.90	5.85	5.89	5.66
	90d	5.25	6.09							
Módulo de elasticidad (GPa)	28d	30.2	30.0	29.6	28.8	28.7	26.5	28.3	30.4	27.9

Con el fin de valorar estos resultados, la Tabla 32 muestra el % de mejora de las propiedades mecánicas analizadas para cada dosificación respecto a la de control, siempre para 28 días de edad.

Tabla 32. Propiedades mecánicas analizadas para hormigón endurecido referidas al hormigón de control. [184]

Propiedad	Edad	Designación de la mezcla								
		Control	SF-3	SF-6	SF-10	nS-3	nS-6	SF-3/ nS-3	SF-3/ nS-6	SF-6/ nS-3
Resistencia a compresión (MPa)	28d	100	120	129	124	109	115	120	123	125
Resistencia a tracción (MPa)	28d	100	108	113	105	115	115	114	115	111
Módulo de elasticidad (GPa)	28d	100	99	98	95	95	88	94	100	92

Los ensayos de resistencia a compresión a 7, 28 y 90 días, realizados de acuerdo con la norma UNE-EN-12930-3, muestran como la incorporación de las adiciones mejora la resistencia entre un 9 y un 29 % respecto al hormigón de control. El incremento es mayor en los hormigones con humo de sílice que con nano sílice.

Los ensayos de resistencia a tracción a 28 y 90 días, según norma UNE-EN-12930-6, muestran que la resistencia a tracción aumenta en menor medida que la resistencia a compresión, entre un 5 y un 15%. Los valores oscilan entre estos porcentajes sin una tendencia clara.

Finalmente, el módulo de elasticidad, según norma UNE-83316, disminuye ligeramente en los hormigones con adición. La causa de esta disminución puede estar en el incremento de volumen de pasta que produce utilizar las adiciones.

Mejora de la durabilidad del hormigón

Un primer estudio para evaluar el efecto de la nano sílice en la durabilidad compara los resultados en probetas de mortero con humo de sílice (SF) y nano sílice (PS) [192].

Se miden las profundidades de penetración de cloruros a 28 y 180 días de edad (método colorimétrico de tinción con nitrato de plata), para diferentes concentraciones de adición que oscilan entre el 0 y 1%. La Figura 86 muestra los resultados obtenidos.

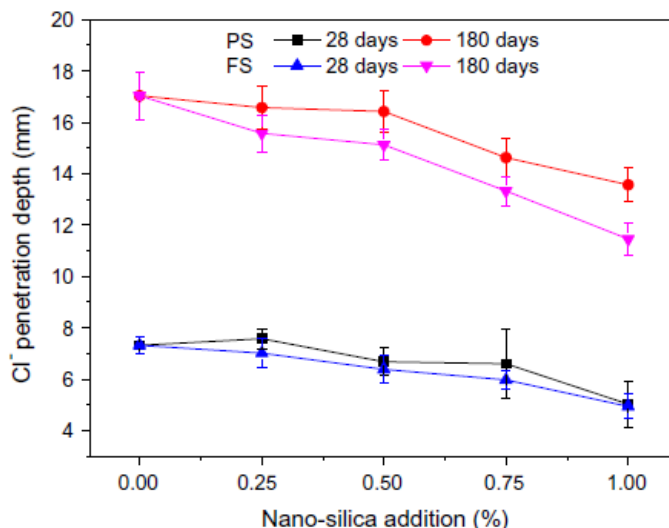


Figura 86. Efecto de la adición de nano sílice en la resistencia a la penetración de Cl^- de una solución de NH_4Cl . [192]

La profundidad de penetración de Cl^- se reduce un 31.3% y un 20.3% respectivamente, después de 28 y 180 días de inmersión en la solución de NH_4Cl cuando la mezcla contiene un 1% de nano sílice, en comparación con la mezcla sin adición. Pero mejor aún es el resultado obtenido con humo de sílice. La profundidad de penetración de Cl^- en la pasta con 1% de humo de sílice donde se reduce un 32.5% y un 26.2% respectivamente, después de 28 y 180 días de ensayo.

En todos los casos, se produce un incremento en la resistencia a la penetración de cloruros como consecuencia de la mejora de la microestructura obtenida al afinarse la red porosa debido a la reacción puzolánica entre las adiciones y la portlandita. Ahora bien, aunque la mejora es similar en ambos casos, sin embargo, a 180 días resulta más favorable el efecto del humo de sílice, lo cual podría indicar que a edades tempranas el uso de nano sílice o humo de sílice es similar, mientras que a edades mayores es más efectivo el empleo del segundo. La misma conclusión se podría alcanzar cuando se compara resistencia a compresión en lugar de resistencia a la penetración de cloruros, tal como se observó anteriormente en la Figura 84.

Este mismo trabajo ensaya la velocidad de carbonatación de las mismas muestras, cuyos resultados se recogen en la Figura 87.

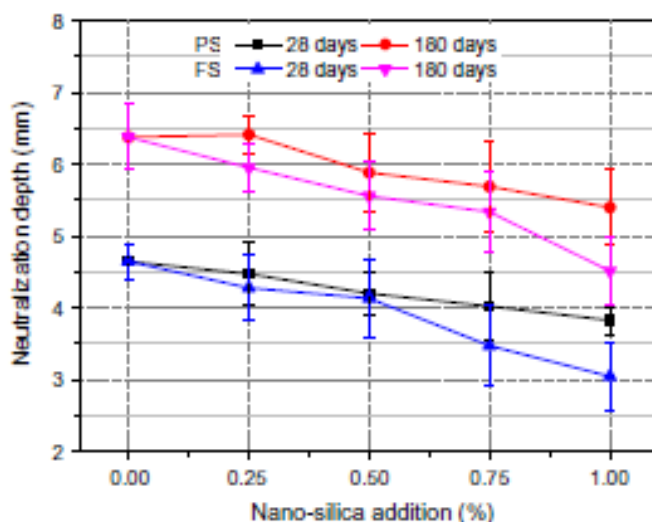


Figura 87. Efecto de la adición de nano sílice en la profundidad de neutralización de la pasta. [192]

En el caso de la carbonatación, y especialmente cuando se alcanza el 1% de humo y nano sílice, los resultados son mejores con humo de sílice.

En el estudio de la durabilidad en hormigones con nano sílice, los resultados más completos se han encontrado de nuevo para el caso del análisis **HAC-1**. Para valorar la durabilidad del hormigón, se realiza el ensayo del método de migración de cloruros, según NT BUILD 492, método de difusión natural de acuerdo con CEN/TS 12390-11:2009, y la determinación de la resistividad eléctrica del hormigón, mediante UNE 83988-1:2008.

La Figura 88 muestra los gráficos que relacionan los tres parámetros analizados.

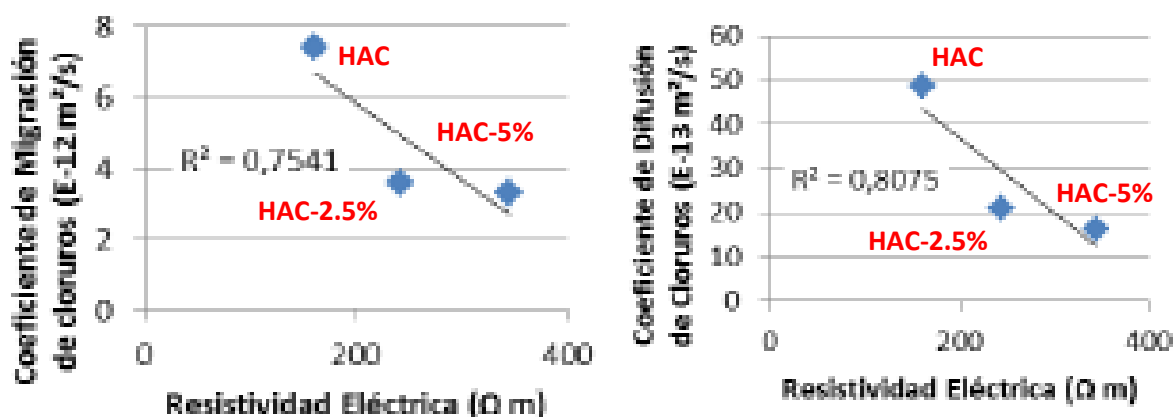


Figura 88. Correlación entre coef. de migración-resistividad eléctrica (izda.) y entre coef. de difusión-resistividad eléctrica. [189]

Los resultados se han ordenado correctamente en función del contenido en nano sílice, mostrando una disminución significativa del coeficiente de migración, del coeficiente de difusión de cloruros y de la resistividad eléctrica al adicionar nano sílice a la mezcla. Ahora bien, al igual que sucedió al ensayar la resistencia a compresión, la disminución no es proporcional al porcentaje de nano sílice adicionado. Resulta más efectivo el primer 2,5% adicionado, que el aumento progresivo de la adición hasta alcanzar el 5%.

Los ensayos de durabilidad se han completado con la medida de portlandita mediante termogravimetría y microscopía electrónica de barrido. Ambos ensayos demuestran que la adición de nano sílice conlleva una disminución de la cantidad de etringita y portlandita, así como una mayor formación de geles amorfos, lo que mejora la durabilidad del material. En este mismo sentido concluye [186], al observar cómo la adición de nano sílice al cemento reduce la lixiviación de la portlandita, al

reaccionar ésta desde el inicio de la hidratación del cemento con la nano sílice, para formar más geles C-S-H. Se ha estimado que el contenido de portlandita en la pasta de cemento con nano sílice se reduce un 21% tras un día y hasta un 40% respecto de la inicial, tras 28 días.

El estudio sobre hormigón autocompactante **HAC-2** evalúa muestras con nanosílice y humo de sílice, así como con combinaciones de ambas adiciones. Para valorar la durabilidad, se utilizan los ensayos de coeficiente de migración de cloruros y resistividad eléctrica.

En el caso del coeficiente de migración de cloruros, la Figura 89 muestra los resultados obtenidos:

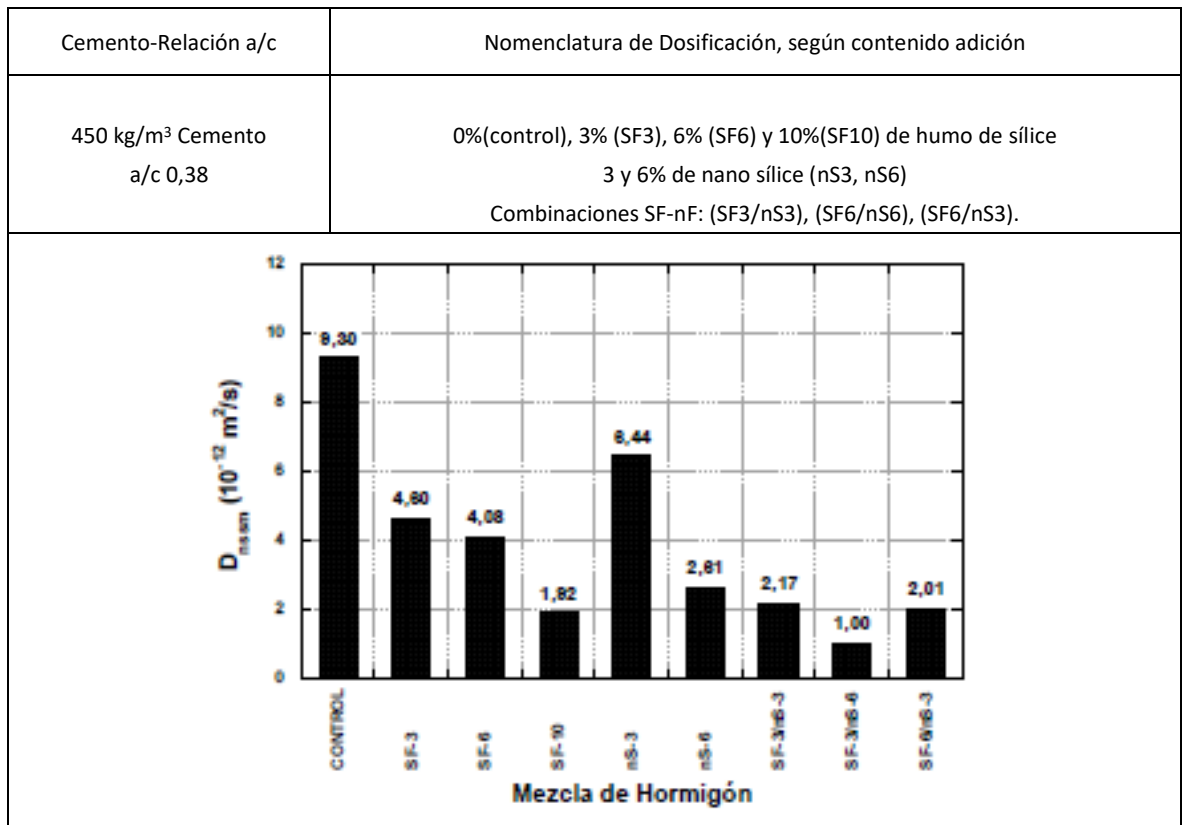


Figura 89. Coeficientes de migración de cloruros. [184]

El hormigón de control muestra una resistencia moderada a la penetración de cloruros. En general, la incorporación de adiciones en la dosificación hace que decrezca el coeficiente de migración, permitiendo alcanzar una buena resistencia a la penetración de cloruros. Comparando porcentajes análogos de adición, con valores bajos (3%SF o 3% nS) resulta más efectivo el uso de humo de sílice. Sin embargo, al aumentar el porcentaje (6%SF 6% nS), la nano sílice mejora más el coeficiente de migración. Los casos óptimos se consiguen con 10% de adición de humo de sílice (no puede compararse con la adición análoga en porcentaje de la nano adición) y con la combinación de 3% de humo de sílice y 6% de nano sílice, que son los mejores por separado, tal y como se ha comentado.

En el caso de la resistividad eléctrica del hormigón, la Figura 90 muestra los resultados obtenidos en las muestras de hormigón autocompactante ensayadas.

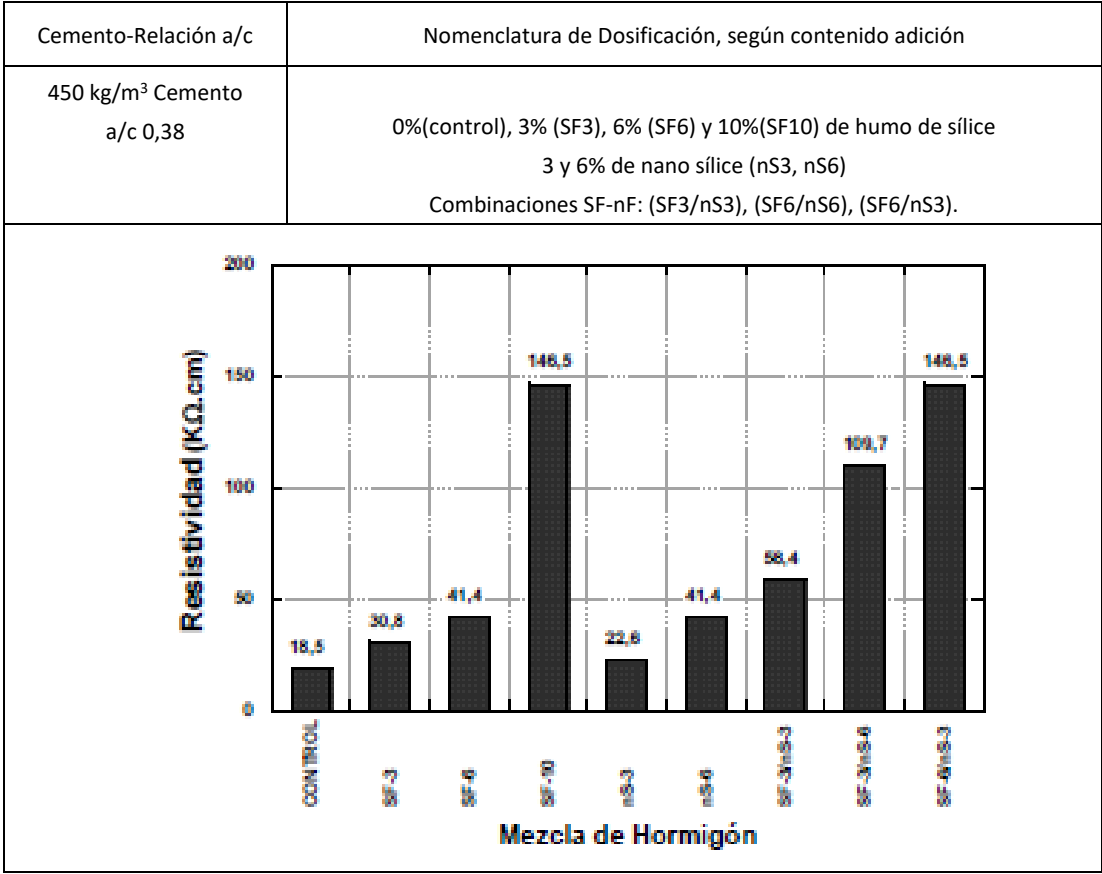


Figura 90. Resistividad eléctrica del hormigón. [184]

El hormigón de control presenta una resistividad eléctrica baja, propiedad que se ve aumentada con el empleo de la adición. Comparando porcentajes análogos, valores bajos (3%SF o 3% nS) resulta más efectivo el uso de humo de sílice, ya que produce un mayor aumento de la resistividad. Sin embargo, con valores más altos (6%SF o 6% nS), se producen resistividades muy similares. Los casos óptimos corresponden también al 10% de adición de humo de sílice (no se dispone del porcentaje análogo de nano adición) así como con la combinación de 3% de humo de sílice y 6% de nano sílice.

Finalmente, dentro del estudio **HCV**, se recogen los ensayos de difusión de cloruros (ASTM-1202) y método colorimétrico (tinción con nitrato de plata) para valorar cómo mejora la resistencia al paso de los cloruros con el uso de nano sílice, en 6 dosificaciones sin y con 30% de cenizas volantes CV, y con diferentes porcentajes de nano sílice NS (0, 3 y 6%). La Tabla 33 recoge los resultados obtenidos.

Tabla 33. Penetración de cloruros mediante ensayo acelerado ASTM 1202. [190]

Dosificación	ASTM 1202 Culombios C	Permeabilidad a los cloruros, ASTM 1202	Profundidad de cloruros media, mm
CEM I-a/c 0,4-0% NS	1837	Baja	10,2
CEM I-a/c 0,4-3% NS	939	Muy baja	3,1
CEM I-a/c 0,4- 6% NS	294	Muy baja	4,6
30% CV- a/mc 0,4-0% NS	958	Muy baja	8,1
30% CV- a/mc 0,4-3% NS	491	Muy baja	4,1
30% CV-a/mc 0,4-6% NS	357	Muy baja	3,3

Se observa que, incluso con pequeñas cantidades de nano sílice (3 y 6 %), se consiguen reducciones de hasta el 50% en la penetración de cloruros en el hormigón. Al contrario de lo observado en porosimetría y en resistencia a compresión, en el caso de la resistencia a la penetración de cloruros, el efecto de la adición de cenizas volantes se suma al de añadir nano sílice para mejorar dicha resistencia, aunque se ensayen los hormigones tras 28 días de curado.

5.1.1.3. Nano sílice: Conclusiones

La nano sílice es una nano adición compuesta a base de partículas de sílice de tamaño nanométrico (SiO_2). Tiene una adición equivalente a nivel micro: el humo de sílice.

Ambas adiciones comparten efectos sobre el hormigón: aumentan su resistencia a compresión y disminuyen su permeabilidad. En contra, ambas requieren el uso de superplastificantes, debido a la mayor demanda de agua que conlleva su mayor superficie específica. A partir de la superficie específica de la nano adición, ya existen herramientas para estimar la demanda de agua que implicará su uso.

Los distintos casos recogidos en este estado del arte sobre nano sílice han evaluado su impacto sobre las propiedades mecánicas (resistencias a compresión, a tracción y módulo), permeabilidad y durabilidad del hormigón, analizando contenidos de nano sílice hasta el 6%, frente a valores hasta el 10% de humo de sílice.

La nano sílice aumenta de forma clara la resistencia a compresión. La resistencia a tracción, aunque también se incrementa, lo hace en menor medida. En cambio, disminuye ligeramente el módulo de elasticidad. Ahora bien, no queda bien definido qué beneficios aporta la nano sílice frente al humo de sílice. Aunque con porcentajes similares de ambas, el resultado puede ser mejor utilizando nano sílice, ésta no consigue superar los resultados mecánicos alcanzados con 10% de humo de sílice. Además, los resultados obtenidos parecen indicar que un mayor contenido de nano sílice no va a mejorar de forma proporcional las propiedades del hormigón, ya que su correcta distribución en la pasta cementante es más difícil.

La nano sílice también mejora sustancialmente la durabilidad del hormigón, al hacerlo más impermeable por el refinamiento de su estructura porosa. Todos los ensayos empleados (colorimétrico con nitrato de plata, resistividad eléctrica, coeficiente de difusión de cloruros, carbonatación) lo demuestran. Sin embargo, al igual que en el caso de la resistencia a compresión, los porcentajes de nano sílice hasta el 6% no superan al 10% de humo de sílice.

Por último, se han analizado las combinaciones de nano sílice con cenizas volantes y con humo de sílice. Es difícil evaluar el efecto de la combinación con cenizas, al realizarse los ensayos tras 28 días de curado. Aun así, el efecto conjunto mejora la durabilidad del hormigón con respecto al uso único de la nano sílice. Lo mismo sucede con la combinación de 3% de humo y 6% de nano sílice, que resulta la más durable, aunque sin grandes diferencias respecto al uso de sólo una de ellas.

5.1.2. **NANO ALÚMINA**

La nano alúmina es un compuesto nanométrico formado mayoritariamente por Al_2O_3 ; cuya adición provoca importantes cambios en la microestructura final de la pasta de cemento, haciéndola más densa, compacta y resistente, debido a las reacciones internas que se producen [182].

Las principales variaciones en la microestructura de la pasta de cemento son:

- Efecto filler
- Núcleo de cristalización del cemento hidratado
- Formación de cristales hidratados más pequeños, densos y resistentes
- Participación en las reacciones puzolánicas
- Aumento de la rigidización entre planos débiles de posible deslizamiento (interfase pasta/árido)

Se trata de un nuevo material, cuyas propiedades puzolánicas, al reaccionar con los componentes hidratados del cemento, mejoran las propiedades de éste. Se produce la reacción con la portlandita, formada durante la hidratación del cemento, formándose así compuestos de gel alúmino calco alcalinos hidratados (C-A-H). Además, debido al tamaño de este tipo de partículas, los poros existentes entre los componentes hidratados del cemento quedan rellenos.

Esta adición puede encontrarse tanto en forma seca como en dispersión acuosa. En este segundo caso, las nano partículas de aluminio vienen dispersas en el agua, con concentración de alúmina alrededor del 20%, según marcas comerciales.

Los hormigones con nano alúmina, al contrario que los convencionales, requieren una dosificación y diseño de mezcla más exhaustivo, por el pequeño tamaño de las partículas y su elevada superficie esférica, algo que es común a todas las nano adiciones. Esto implica una mayor demanda de agua para mantener la trabajabilidad y asegurar la correcta hidratación del cemento, o bien, la utilización de superplastificantes, para que un exceso de agua no perjudique a la durabilidad y resistencia del material.

Para conocer en profundidad el comportamiento de la nano alúmina, el estudio [194] realiza ensayos de módulo de elasticidad y resistencia a compresión sobre muestras de hormigón con 3%, 5% y 7% de nano alúmina. La Figura 91 y la Figura 92 recogen los resultados obtenidos.

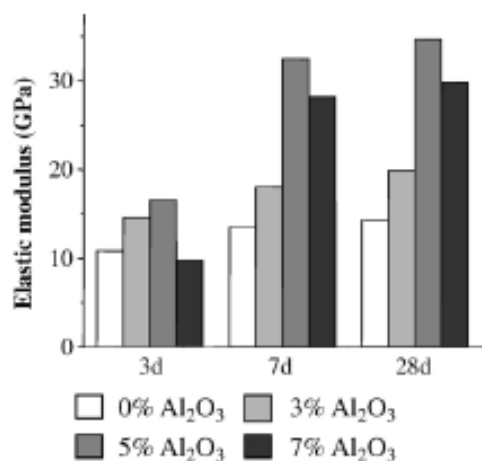


Figura 91. Módulo elástico de muestras con distintos porcentajes de nano alúmina. [194]

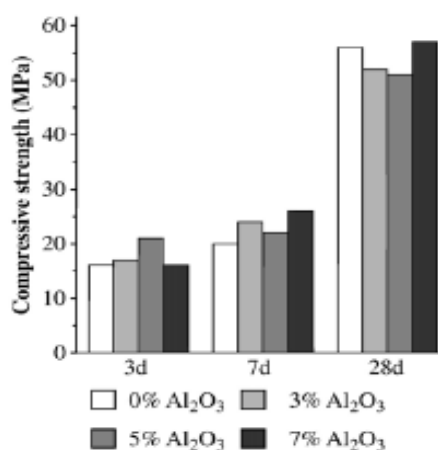


Figura 92. Resistencia a compresión de muestras con distintos porcentajes de nano alúmina. [194]

La nano alúmina tiene una influencia leve, pero positiva, sobre la resistencia a compresión, mientras que muy significativa sobre el módulo de elasticidad. Para entender este comportamiento, se lleva a cabo un análisis de las muestras anteriores mediante microscopía electrónica de barrido con sonda EDS. Se observa cómo la adición de nano alúmina actúa como un agregado muy fino que rellena principalmente la interfase pasta-árido y también rellena, aunque en menor medida, la capilaridad en la matriz cementicia. Como resultado, el módulo de elasticidad y la resistencia a compresión de la pasta aumentan. De forma más concreta:

- La densidad de la interfase pasta-árido puede afectar significativamente al módulo de elasticidad. En cambio, rellenar con nano alúmina la red capilar de la matriz cementicia tendría influencia en el aumento de la resistencia a compresión.
- Incorporar nano alúmina en mezclas no afecta significativamente a sus valores de resistencia a compresión. La principal razón es que la porosidad de la matriz de cemento no puede disminuir significativamente, al menos con las condiciones de experimentación de este trabajo. Sería necesario mejorar la tecnología de preparación para aumentar el efecto de nano alúmina sobre la resistencia a compresión.

- En cambio, con un contenido de nano alúmina del 5 %, el módulo elástico aumenta en un 143% a los 28 días.

Además de la influencia sobre las propiedades mecánicas, se ha estudiado el aumento de resistencia al desgaste superficial que aporta la adición de nano alúmina al hormigón. En el estudio llevado a cabo sobre probetas de hormigón, se observa que el contenido óptimo de nano alúmina es del 1% y consigue aumentar la resistencia a la abrasión en un 77%. Este contenido de adición aumenta también la resistencia a compresión en un 36%.

Finalmente, el estudio [195] compara el comportamiento de dos tamaños diferentes de alúmina: una de las muestras entre 100 nm y 1 micra (alúmina seca aglomerada), y la otra con tamaño de 50 nm (alúmina coloidal). Las dos alúminas son productos comerciales, en adelante CA y ADA.

Se preparan muestras de mortero con arena de cuarzo normalizada, relación agua-cemento de 0,8 y adición de 0, 3% y 9% en peso de cemento de las dos diferentes adiciones. A 7 y 28 días, se miden la porosidad y la resistencia a compresión, además de estudiar la composición del cemento mediante rayos X.

Respecto a los valores de resistencias, la adición de los dos tipos de nano alúmina aumenta los valores a compresión tanto a 7 como a 28 días. Ahora bien, en el caso de CA es mucho más efectivo que en ADA, porque resistencias similares se obtienen con cinco veces menos alúmina. Esto es debido al hecho de que CA está compuesta realmente por nano partículas ($\varnothing \approx 50\text{nm}$), lo que mejora su actividad.

En cuanto a la porosidad, se evalúa mediante porosimetría de mercurio. La Figura 93 muestra la influencia del porcentaje de nano adición en la distribución de poros a 7 días. En la Tabla 34 se recogen los valores de variación de resistencia a compresión a 7 y 28 días, así como los valores de porosidad total a 7 días.

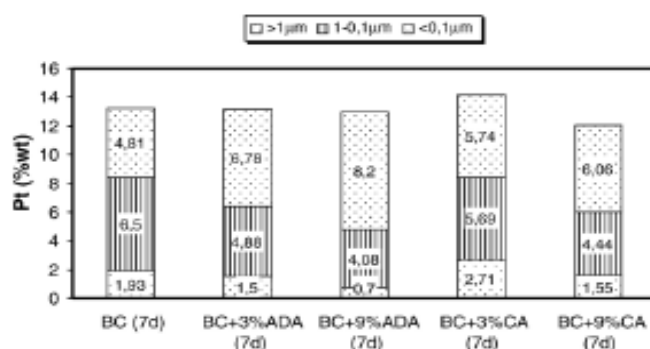


Figura 93. Influencia del porcentaje de nano alúmina en el porcentaje de poros a 7 días. [195]

Tabla 34. Variación de resistencia a compresión según adición y edad. Porosidad a 7 días. [195]

Adición (%)	7 días			28 días	
	R _c (MPa)	Aumento (%)	P _t (%)	R _c (MPa)	Aumento (%)
0% ADA	4,0±0,3	---	13,24	8,5±0,3	---
3% ADA	7,9±0,4	96	13,16	15,7±0,2	85
9% ADA	9,7±0,1	142	12,98	18,5±0,7	119
0% CA	4,0±0,3	---	13,24	8,5±0,3	---
0,6% (3%) CA	6,3±0,2	56	14,14	16,0±0,9	89
1,8% (9%) CA	7,4±0,3	84	12,05	18,0±1	113

El principal cambio en la distribución del tamaño de poros es el refinamiento de éstos, cuyos diámetros han pasado de mayores de $1\mu\text{m}$ a menores a $0,1\mu\text{m}$. Este efecto se ha producido durante los primeros días del estudio (7 días); después, estos valores se mantienen aproximadamente constantes. La porosidad total prácticamente no varía con la adición de nano alúmina, obteniendo valores alrededor de 13% en peso. Por lo tanto, en este caso, el aumento de resistencia no corresponde a un descenso de la porosidad total, sino al afinamiento de la red capilar en la masa cementicia.

5.1.3. NANO TUBOS Y NANO FIBRAS DE CARBONO.

Los nano tubos de carbono y las nano fibras (CNTs/CNFs) son materiales con gran potencial para su utilización como nano armados en materiales de base cementicia. Presentan una extraordinaria resistencia, con un módulo de elasticidad en el orden de TPa y resistencia a tracción en el orden de GPa, así como propiedades químicas y electrónicas únicas. Por ello, son prometedores para mejorar las propiedades mecánicas de materiales de base cementicia, la resistencia a la propagación de fisuras, así como proporcionar propiedades nuevas, como el apantallamiento de campos electromagnéticos y la autodetección (electromagnetic field shielding and selfsensing).

Las pantallas (sencillas o múltiples) de nano tubos y las nano fibras de carbono son materiales altamente estructurados a base de anillos de grafeno con relaciones de aspecto muy grandes (de 1000 o más) y superficies muy elevadas. Las pantallas simples son cilindros de grafeno y las múltiples son cilindros concéntricos de grafeno dispuestos coaxialmente alrededor de un núcleo hueco. A diferencia de los nano tubos, las nano fibras presentan numerosos planos de borde expuestos a lo largo de la superficie que pueden resultar ventajosos para interacciones químicas o físicas. Además, tienen un coste de producción más bajo (unas 100 veces inferior) y son adecuados para la producción masiva.

Aunque el uso de estos nano materiales se ha estudiado ampliamente en compuestos poliméricos, su empleo en cemento ha sido limitado hasta el momento. La mayoría de las investigaciones se han centrado en nano tubos en pastas de cemento y sólo unos pocos sobre su incorporación en morteros.

Algunos estudios basados en mediciones de dureza demuestran cómo los nano tubos pueden afectar a la hidratación temprana y que es posible una fuerte unión entre ellos y la pasta de cemento. Además, estos materiales presentan gran potencial para el puenteo de grietas y para facilitar la transferencia de tensiones.

En contra, la incorporación en compuestos de cemento ha demostrado ser bastante compleja, debido a su alta hidrofobicidad y autoatracción, y hasta la fecha se han obtenido resultados dispares. Se han investigado varios métodos para mejorar la dispersión y activar la superficie del grafito con el fin de optimizar la interacción interfacial mediante la funcionalización y el recubrimiento, la mezcla física óptima y/o el uso de tensioactivos y otros aditivos. Uno de los métodos ensayados es la premezcla de pantallas simples y múltiples de nano tubos con goma arábiga, permitiendo así aumentar el módulo de Young y la dureza de la pasta de cemento. Ahora bien, cuando no se utilizaba ningún agente dispersante, empeoraban las propiedades mecánicas, ya que la unión de la nano adición con la matriz de cemento era muy débil y, bajo tensión, se desprendía fácilmente de la matriz.

5.1.4. NANO ARCILLAS

La arcilla y sus propiedades al emplearse como adiciones al cemento pueden tener una versión también a nano escala. Las partículas de arcilla naturales e individuales son de tamaño micra y sub-micra, y la estructura base de la arcilla se compone de capas cristalinas de filosilicatos de aluminio, con espesores en el orden del nm. Por tanto, las capas individuales que conforman una arcilla son nano partículas reales [183].

Las nano partículas de arcilla tienen potencial para mejorar el rendimiento mecánico, la resistencia a la penetración de cloruros y las propiedades de autocompactación del hormigón, así como reducir la permeabilidad y la retracción. Además, son materiales de bajo coste, por lo que su aplicación al hormigón resulta prometedora [185].

El efecto de la arcilla en el cemento no es algo nuevo y la mayoría de sus aplicaciones emplean arcilla calcinada (metacaolín), con propiedades puzolánicas comprobadas. Sin embargo, aparecen nuevas líneas de trabajo enfocadas en las posibilidades de la nano ingeniería de las arcillas, aunque la mayoría de estas investigaciones buscan arcillas naturales no calcinadas.

Las dos propuestas principales que existen actualmente son la utilización de aglutinante químico de alcohol polivinílico para partículas de arcilla exfoliadas, con el fin de crear cadenas de partículas de arcilla unidas que, al incorporarse al cemento, mejoran las propiedades después de rotura del material, así como la utilización de nano partículas de arcillas de esmectita n-modificadas, ya que actúan como agentes de nucleación/unión para C-S-H, modificando la estructura de los compuestos C-S-H que forman el cemento endurecido.

Debido a que las partículas de arcilla son altamente hidrófilas, es importante el control del agua requerida en aglomerantes tipo arcilla-cemento. Puede conseguirse una reducción del agua requerida mediante modificación de intercambio de cationes orgánicos, donde éstos sustituyen el sodio o el calcio en la interfaz, reduciendo la hidrofiliidad.

Un estudio específico llevado a cabo para evaluar la durabilidad con adición de nano arcillas es el diseñado para examinar la permeabilidad del hormigón y la microestructura de la pasta de cemento portland con adición de nano montmorillonita hidrofílica e hidrofóbica al 1% de peso de cemento [185].

Se lleva a cabo el ensayo de electromigración mostrando que, para pastas de cemento de misma dosificación, la incorporación de nano sílice y nano arcillas mejoran sustancialmente la resistencia a penetración de cloruros de las pastas de cemento. Partiendo de un coeficiente de difusión (D_{Cl^-}) de $6.82 \cdot 10^{-11} m^2/s$, el 1% de nano sílice, nano montmorillonita hidrofílica y nano montmorillonita hidrofóbica reducen en un 62%, 66% y 76% el valor de referencia sin nano adición. La clara mejora se explica con el uso de microscopía electrónica de barrido, que muestra cómo la adición de nano montmorillonitas, no sólo conduce a una pasta de cemento más densa, sino que cambia la morfología de los productos de hidratación del cemento. En todas las muestras de cemento modificadas con nano partículas, el gel de retícula tipo II C-S-H resulta dominante, mientras que los cristales de $Ca(OH)_2$ y los cristales de etringita con forma de aguja son mucho menos identificables. Además, se ha observado que, una vez que las nano montmorillonitas se mezclan con cemento fresco, sus nano láminas pueden exfoliarse en la matriz del cemento y tienden a dispersarse en una dirección bajo agitación. Estas nano láminas forman matriz ordenada debido a su alta relación de aspecto y a su alta actividad superficial. Tales matrices tan ordenadas introducen regularidad microestructural en las pastas de cemento a través de un armazón de unión más estable (stable bonding framework).

5.1.5. OTRAS NANO ADICIONES

5.1.5.1. Nano hierro

Se trata de nano partículas de hierro (Fe_2O_3); su adición provoca cambios en la microestructura de la pasta de cemento, actúa sobre el cierre de poros y el contacto con agua de las nano partículas favorece la formación de cristales hidratados. No hay reacción con los compuestos hidratados de la masa cementicia, con lo que su acción sólo es física. Por tanto, no posee propiedades puzolánicas [182].

La forma de actuación es fundamentalmente mediante dos mecanismos principales:

- Rellenando los poros que dejan los cristales hidratados al formarse.
- Actuando como núcleos activadores, donde posteriormente se forman cristales hidratados.

Además de mejorar la resistencia a flexión y a compresión según muestra la Figura 94 [183], el nano hierro proporciona capacidad de autodetección al hormigón, ya que la resistencia eléctrica del volumen de mortero de cemento con nano hierro cambia con la carga aplicada, demostrando que el mortero con nano hierro podría “sentir” los esfuerzos a que está sometido.

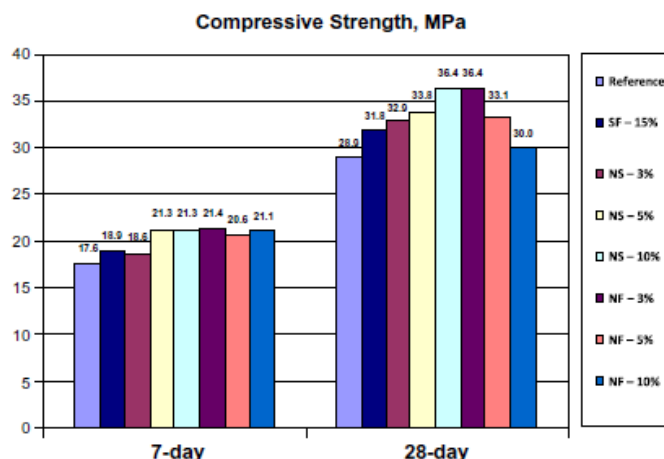


Figura 94. Resistencia a compresión de morteros de cemento con diferente dosis de nano sílice y nano hierro frente a morteros de cemento portland y con humo de sílice. [183]

5.1.5.2. Nano óxido de titanio

El nano óxido de titanio resulta muy efectivo para la eliminación de contaminantes en la atmósfera. El hormigón con nano óxido de titanio actúa como fotocatalizador en la degradación de contaminantes, como el óxido de nitrógeno, monóxido de carbono, VOCs, clorofenoles y aldehídos, procedentes de emisiones industriales y de vehículos. Se han fabricado productos para su empleo en fachadas de edificios y en materiales para pavimentos de carreteras en Europa y Japón, con nano óxido de titanio que facilita la eliminación de estos compuestos contaminantes. Además de las propiedades que ayudan a eliminar contaminantes atmosféricos, algunos estudios han mostrado que el nano óxido de titanio acelera la hidratación del cemento Portland a edad temprana, mejorando su resistencia a compresión y flexión, así como su resistencia a la abrasión. Sin embargo, también se ha observado que la carbonatación del hormigón puede restar eficiencia catalítica a esta nano adición [183].

5.1.5.3. Nano binders

Las nano partículas de cemento y los nano aglutinantes (nano binders) se proponen como una nueva manera de mejorar la fabricación del cemento mientras se reducen las emisiones de carbono. La creación de nano partículas de cemento se puede llevar a cabo por dos vías: molienda de Clinker de cemento portland a gran intensidad o síntesis química. Las pastas de cemento fabricadas con nano partículas demuestran tiempos de colocación más rápidos y un aumento en la resistencia a compresión a edad temprana, comparada con las pastas preparadas con cemento comercial común. Recientemente, se ha propuesto el concepto de nano aglutinante (nano binder). Implica activación mecánico-química que se obtiene mediante molienda interna del cemento con aditivos minerales secos en un molino de bolas. La modificación mecánico-química del cemento con grandes volúmenes de escorias de alto horno ha mostrado un aumento de resistencia a compresión de hasta un 62%.

5.2. NANO ADICIONES Y DURABILIDAD FRENTE A LA CORROSIÓN [185]

Todas las nano adiciones comparten la cualidad de mejorar la impermeabilidad de la pasta cementante, tal como se expone al inicio de este capítulo siendo, por tanto, positivas para la durabilidad del hormigón. Para comparar diferentes nano adiciones, la referencia [185] evalúa el coeficiente de difusión de cloruros obtenido con morteros, a los que se añade 1% de siete nano adiciones diferentes.

La Tabla 35 muestra las nano partículas empleadas, así como sus propiedades, y La Figura 95 muestra los coeficientes de difusión aparentes en los cementos portland ensayados, con el valor medio y la desviación estándar calculados a partir de dos o tres muestras.

Tabla 35. Propiedades de nano arcillas y nano partículas empleadas en el estudio densidad, tamaño máximo de partícula y área de superficie específica.

Nanomaterial	Bulk Density (g/cm ³)	Maximum Size (nm)	Specific Surface Area (m ² /g)
Clay-ho: 1.44PS (polysiloxane-modified montmorillonite)	0.251	200–400 (aspect ratio)	–7,968 ^a
Clay-hi: PGW (98% montmorillonite)	0.678	200–400 (aspect ratio)	–2,950 ^a
SiO ₂	0.063	30	440
TiO ₂ (anatase)	0.15–0.25	5	210
Al ₂ O ₃ (gamma)	0.16–0.4	10	180
Fe ₂ O ₃ (gamma)	1.20	30	30

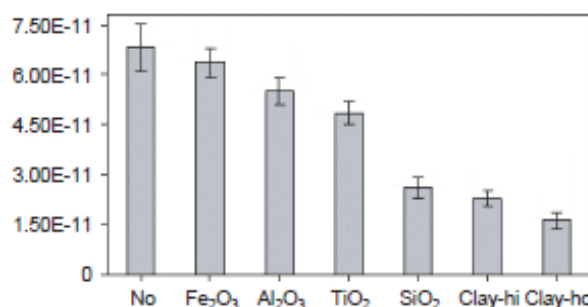


Figura 95. Coeficientes de difusión aparentes según el nano material empleado. [185]

Cuando la nano sílice, la nano montmorillonita hidrofílica y la nano montmorillonita hidrofóbica se mezclan en el mortero fresco al 1% de peso en cemento, el valor del coeficiente de difusión desciende en porcentajes de 61%, 66% y 76% desde el valor de control de $6,82 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. La reducción del coeficiente de difusión inducido por los nanomateriales va en el siguiente orden: arcilla hidrofóbica, arcilla hidrofílica, nano sílice, nano titanio, nano alúmina y nano hierro, lo que coincide con el orden del área de la superficie específica de estos nanomateriales. Por tanto, un 1% de nano arcillas y un 1% de nano sílice han sido las mejores opciones para mejorar significativamente la resistencia a penetración de cloruros de las muestras de cemento.

Los resultados recopilados en este capítulo del estado del arte permiten evaluar el alcance actual que tiene el uso de nano materiales para mejorar la durabilidad del hormigón. Teniendo en cuenta que la nano sílice es de las adiciones con mejores resultados de durabilidad y que adicionar hasta un 6% de nano sílice no ha dado mayores prestaciones que el humo de sílice (apartado 2.1.2.3), para sobrepasar las prestaciones del hormigón en términos de durabilidad que proporcionan las adiciones puzolánicas clásicas, como el humo de sílice, las principales líneas de investigación serían la utilización de nano arcillas (nano montmorillonita hidrofílica o hidrofóbica), o la combinación de humo de sílice con nano sílice.

REFERENCIAS

- [1] M. Fernández Cánovas, Hormigón: adaptado a la Instrucción de Recepción de Cementos RC-08 y a la Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08, Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, 2013.
- [2] R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen, Supplementary cementitious materials, *Rev Mineral Geochem* 74 (2012) 211–278. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>.
- [3] P.C. HEWLETT, ed., *LEA'S Chemistry of Cement and Concrete*, 2004th ed., Elsevier, London, 2004.
- [4] GEHO-CEB, Durabilidad de Estructuras de Hormigón. Guía de Diseño CEB. Boletín no 12., Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, 1993.
- [5] P.J.M. METHA, P.K., MONTERIRO, *Concrete. Structure, properties and materials*, Second Edi, New Jersey, 1993.
- [6] Wesche. K., *RILEM Report 7. Fly Ash in Concrete*, London, 1991.
- [7] Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana, Código Estructural, Boletín Oficial Del Estado (2021) 97664–99452. <https://www.boe.es>.
- [8] ACI Committee 232, *ACI PRC-232.2-18: Report on the Use of Fly Ash in Concrete*, 2018.
- [9] J.C. Umaña Pela, Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón, Universidad Politécnica de Cataluña, 2002.
- [10] CTN 83, UNE 83414. Adiciones al hormigón. Ceniza volante. Recomendaciones generales para la adición de cenizas volantes a los hormigones fabricados con cemento tipo I., (2025).
- [11] Ministerio de la Presidencia, Instrucción para la recepción de cementos (RC-16), BOE 153 (2016) 70. <http://www.minetur.gob.es/>.
- [12] ASTM, *ASTM C618-19 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*, (2019).
- [13] Canadian Standard Association, *Concrete materials and methods of concrete construction / Methods of test and standard practices for concrete*. A23.1-04/A23.2-04, (2004).
- [14] CEDEX, Catálogo de residuos utilizables en construcción, 2012 (n.d.). <http://www.cedexmateriales.es/2/catalogo-de-residuos/>.
- [15] T.C. Holland, *Silica Fume User's Manual*, Washington, 2005.
- [16] ACI Committee 234, *ACI 234R-06 Guide for the Use of Silica Fume in Concrete*, 2006.
- [17] L. Burns, *Building bridges and Marine Structures with Structural Lightweight Aggregate Concrete*, Expanded Shale, Clay and Slate Institute (2001).
- [18] ASTM, *ASTM C1240. Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures*, (2020).

- [19] AASHTO., AASHTO M 307, 2022 Edition, 2022 - Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures, (2022).
- [20] ACI committee 233, ACI 233R-03 Slag cement in concrete and mortar, 2011.
- [21] ACI Committee 357, ACI 357.3R-14 Guide for design and Construction of waterfront and coastal concrete marine structures, 2014.
- [22] ACI Committee 357, ACI 357R-84 (Reapproved 1997) Guide for the Design and Construction of Fixed Offshore Concrete Structures, 1997.
- [23] ACI committee 357, ACI 357.2R-10 Report on floating and Float-in concrete structures, 2010.
- [24] M.D.A. Thomas, P.B. Bamforth, Modelling chloride diffusion in concrete effect of fly ash and slag, *Cem Concr Res* 29 (1999) 487–495. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00192-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00192-6).
- [25] M.D.A. Thomas, T. Bremner, A.C.N. Scott, Actual and Modeled Performance in a Tidal Zone, *Concrete International* (2011) 23–28.
- [26] Ash Development Association, Fly Ash Concrete in Marine Environments FROM CSIRO RESEARCH REPORT BRE NO. 062, 2000.
- [27] M.D.A. Thomas, Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete, Portland Cement Association (2007) 24.
- [28] I. Holand, J. Lindgard, S. Jacobsen, Concrete field exposure stations in Norway. An overview, n.d.
- [29] R. Lewis, The role of microsilica in sustainable concrete, *MATEC Web of Conferences* 120 (2017). <https://doi.org/10.1051/mateconf/201712002011>.
- [30] M. Alexander, J. Mackechnie, Concrete mixes for durable marine structures, *Journal of the South African Institution of Civil Engineering* 45 (2003) 20–25.
- [31] V. Bouteiller, C. Cremona, V. Baroghel-Bouny, A. Maloula, Corrosion initiation of reinforced concretes based on Portland or GGBS cements: Chloride contents and electrochemical characterizations versus time, *Cem Concr Res* 42 (2012) 1456–1467.
- [32] M.A. Ortega, J.M., Sánchez, J., Climent, Microstructure and durability of slag cement mortars hardened under different relative humidity conditions, in: *Advances in Modelling Concrete Service Life.*, Springer, MAdrid, 2010: pp. 21–32.
- [33] M. Thomas, B. Theodore, Performance of lightweight aggregate concrete containing slag after 25 years in a harsh marine environment, *Cem Concr Res* 42 (2012) 358–364.
- [34] R. Bertoloni, L., Elsener, B., Pedferri, P., Polder, Corrosion of Steel in Concrete. Prevention, Diagnosis, Repair, Wiley-VCH, 2003.
- [35] M. works Technical Committee CB/502, BS 6349. Maritime works – Part 1-4: General – Code of practice for materials, (2013).
- [36] Naval Facilities (NAVFAC), Marine concrete with service life modelling, UNIFIED FACILITIES GUIDE SPECIFICATIONS (2019). <http://www.ufgrs.br/actavet/31-1/artigo552.pdf>.

- [37] P. and B. (MLIT) Japan. Harbours, Technical Standards and Commentaries for port and harbour facilities in Japan, The Overseas Coastal Area Development institute of Japan, Tokio, 2009.
- [38] M.S. Committee CE-030, Australian Standard: Guidelines for the design of maritime structures, Standards Australia (2005).
- [39] C. for W.S. of the G. port T.A. and the G.G. Society, Recommendations of the Committee for Waterfront Structures Harbours and Waterways EAU 2012, Ernst and Sohn, Hamburg, 2012.
- [40] M. Alexander, ed., Marine Concrete Structures. Design, Durability and Performance, Elsevier Ltd, 2016.
- [41] Z. Li, Z. Jin, T. Zhao, P. Wang, L. Zhao, C. Xiong, Y. Kang, Service life prediction of reinforced concrete in a sea-crossing railway bridge in Jiaozhou Bay: A case study, Applied Sciences (Switzerland) 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/app9173570>.
- [42] American Coal Ash Association, Fly Ash Facts for Highway Engineers, J Chem Inf Model 53 (2013) 1689–1699.
- [43] Multiconsult, Gullfaks Platforms, (n.d.). <https://www.multiconsultgroup.com/projects/gulfaks-platforms/>.
- [44] C.& S.I. (ESCSI) Expanded Shale, High Performance Lightweight Concrete, in: C.& S.I. (ESCSI) Expanded Shale (Ed.), Utah, 2007.
- [45] S. Dupray, J. Knights, G. Robertshaw, J. Simm, D. Wimpenny, B. Ballard, The use of concrete in maritime engineering - a guide to good practice (C674), CIRIA, London, 2010.
- [46] R.D. Amico, N.J. Burdette, MARC BASNIGHT BRIDGE - PRECAST SOLUTIONS FOR A CHALLENGING BRIDGE SITE, (n.d.).
- [47] M.D. Dhir, R.K., McCarthy, M.J., Neulands, Concrete for Extreme Conditions, in: Thomas Telford, Scotland. U.K., 2002.
- [48] Storebaelt Technical Publication, LOK and CAPO Tests The experience of pull-out test during The Great Belt Link (Storebaelt) project in Denmark, (1999) 1–16.
- [49] R.C.L. Faci, The Storebælt Link « The Legacy of Per Fidjestøl », (n.d.).
- [50] C.M. Hansson, L. Mammoliti, B.B. Hope, CORROSION INHIBITORS IN CONCRETE-PART I: THE PRINCIPLES, Cem Concr Res 28 (1998).
- [51] P. Alaejos, M.Á. Bermúdez, Corrosión de las armaduras en el hormigón situado en ambiente marino. Estado del arte, Centro de Publicaciones. Secretaría General Técnica. Ministerio de Fomento, Madrid, 2008.
- [52] T.A. Söylev, M.G. Richardson, Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report, Constr Build Mater 22 (2008) 609–622. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.10.013>.
- [53] ACI Committee 229, ACI 229R. Guide to Protection of Reinforcing Steel in Concrete against Corrosion, 2019. www.concrete.org.

- [54] P. Saura, Inhibidores en el inicio y propagación del proceso de corrosión de las armaduras en el hormigón armado, Universidad de Alicante, 2011.
- [55] F. Bolzoni, A. Brenna, M. Ormellese, Recent advances in the use of inhibitors to prevent chloride-induced corrosion in reinforced concrete, *Cem Concr Res* 154 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106719>.
- [56] K.Y. Ann, H.S. Jung, H.S. Kim, S.S. Kim, H.Y. Moon, Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete, *Cem Concr Res* 36 (2006) 530–535. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.09.003>.
- [57] I.N. Robertson, C. Newton, Improving concrete durability through use of corrosion inhibitors, *ACI Mater J* 116 (2019) 149–160. <https://doi.org/10.14359/51716836>.
- [58] L. Luo, G.D. Schutter, Influence of corrosion inhibitors on concrete transport properties, *Mater Struct* 41 (2008) 1571–1579.
- [59] G. De Schutter, L. Luo, Effect of corrosion inhibiting admixtures on concrete properties, *Constr Build Mater* 18 (2004) 483–489. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.04.001>.
- [60] M.C. Brown, R.E. Weyers, M.M. Sprinkel, Effect of Corrosion-Inhibiting admixtures on Material Properties of Concrete, *ACI Mater J* 98 (2001) 240–250.
- [61] Ficha de datos de Seguridad: nitrito sódico, 2021. www.carlroth.de.
- [62] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, R. Polder, Corrosion of Steel in concrete, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [63] S. Al-Bahar, J. Chakkamalayath, A. Joseph, A. Al-Arbeed, D. Dashti, Twofold Mechanism of Organic Amino-Based Corrosion Inhibitor, *ACI Mater J* 119 (2022) 15–28. <https://doi.org/10.14359/51733145>.
- [64] R. Vedalakshmi, K. RajaGopaland, N. Palaniswamy, Determination of migration efficiency of amino alcohol based migrating corrosion inhibitor through concrete, *Corrosion Engineering Science and Technology* 44 (2009) 20–31. <https://doi.org/10.1179/174327808X272405>.
- [65] ASTM, ASTM G180. Standard Test Method for Corrosion Inhibiting Admixtures for Steel in Concrete by Polarization Resistance in Cementitious Slurries, (2021). <https://doi.org/10.1520/G0180-21>.
- [66] ASTM, ASTM G109-07 (Reapproved 2013). Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments, (2013).
- [67] CTN-83, UNE 83992-2 EX. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Ensayos de penetración de cloruros en el hormigón. Parte 2: Método integral acelerado, (2012).
- [68] CTN 83, UNE-EN 934-2. Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones, requisitos, conformidad, marcado y etiquetado, (2002).
- [69] ASTM, ASTM C1582-11 (Reapproved 2017). Standard Specification for Admixtures to Inhibit Chloride-Induced Corrosion of Reinforcing Steel in concrete, ASTM International (2017).

- [70] S.A.U. QUIMILOCK, MCI-2005, n.d. www.biopreferred.gov.
- [71] P. Faustino, A. Brás, T. Ripper, The effect of corrosion inhibitors on the modelling of design lifetime of RC structures, *Mater Struct* 48 (2015) 1303–1319.
- [72] Basf, MasterLife CI 200, 2023. www.master-builders-solutions.com/es-es.
- [73] Sika, Sika FerroGard 901, 2017.
- [74] Sika, 100 Años de Durabilidad, 2013.
- [75] Fosroc Soluciones Constructivas, Auramex BCI, 2018. www.fosroc.com.
- [76] Quimilock, MCI-2020. Inhibidor superficial, n.d.
- [77] Master Builders Solutions, MasterProtect 8000 CI, Barcelona, 2021.
- [78] Sika, Sika FerroGard-903 Plus, 2022.
- [79] Propansa, <https://www.propansa.es/obras/proteccionestructural/>, (2023).
- [80] Sika, Documento de Idoneidad Técnica 636R/21. Inhibidor de corrosión LANKO 761 STEEL., Madrid, 2021.
- [81] Sika, Procedimiento de ejecución: Aplicación del inhibidor de corrosión líquido Lanko 761 Steel., Madrid, 2021.
- [82] Sika, Documento de Idoneidad Técnica 619p/21. Inhibidor de corrosión Mater Builders Solutions España, S.L.U., Madrid, 2021. www.master-builders-solutions.com/es-es.
- [83] Tectónica, <https://tectonica.archi/articles/una-solucion-economica-para-la-corrosion-en-hormigon-armado-los-inhibidores-liquidos/>, (2023).
- [84] Basf, MasterProtect 8000 CI. Agente inhibidor de corrosión, 2013.
- [85] U.M. Angst, M. Büchler, J. Schlumpf, B. Marazzani, An organic corrosion inhibiting admixture for reinforced concrete: 18 years of field experience, *Mater Struct* 49 (2016) 2807–2818.
- [86] M. Schmidt, E. Fehling, Ultra-high-performance concrete: Research, development and application in Europe, American Concrete Institute, ACI Special Publication SP-228 (2005) 51–77.
- [87] A.A. Abadel, Physical, Mechanical and Microstructure Characteristics of UHPC containing Lightweight aggregates, *Structural Engineer* 88 (2010) 14–18. <https://doi.org/10.1520/stp46217s>.
- [88] B. Persson, D. Bentz, N. L-O, Self-Dessication and its importance in concrete technology, Lund Institute of Technology Division of Buildings Materials, Gaithersburg, Maryland, USA, 2005.
- [89] P.C. Taylor, Curing concrete, 2013. <https://doi.org/10.1201/b15519>.
- [90] K. Kovler, O.M. Jensen, Chapter 2 - General Concept and Terminology, RILEM TC 196-ICC: State-of-the-Art Report (2007) 5–13.

- [91] ACI Committee 308, ACI 308R-08 Guide to Concrete Curing, American Concrete Institute (2008) 9–11.
- [92] D.P. Bentz, W.J. Weiss, Internal Curing: A 2010 State-of-the- Art Review, Civil Engineering (2011).
- [93] ACI Committee 308, ACI (308-213) Report on Internally Cured Concrete Using Prewetted Absorptive Lightweight Aggregate, 28 (2015) 0–15.
- [94] V.P. Chavan, Self-Curing Concrete: - with Poly-Ethylene Glycol, International Journal of Engineering Research and Technology 9 (2020) 195–197.
- [95] J.-P. Charron, Cédric Androuët, Shrinkage Mitigation of an Ultra-High Performance Concrete Submitted to Various Mixing and Curing Conditions, Materials (2021) 1–13.
- [96] W.J. Weiss, L. Montanari, Guide Specification for Internally Curing Concrete, 2017.
- [97] C.D.P. Bentz, CHAPTER 4 - MATERIALS SCIENCE-BASED MODELS. Internal Curing of Concrete RILEM TC 196-ICC: State-of-the-Art Report – June 2007, (2007) 29–43.
- [98] T.W. BREMNER JOHN RIES B, Stephen J. Hayde: Father of the Lightweight Concrete Industry, Concrete International 31 (2009) 35–38.
- [99] Y. Guo, X. HE, S. Peeta, W.J. Weiss, Internal curing for concrete bridges decks integration of a social cost analysis in evaluation of long-term benefit, Transp Res Rec (2016) 25–34. <https://doi.org/10.3141/2577-04>.
- [100] CTN-146, UNE-EN 13055-1:2003 Áridos ligeros para hormigón, mortero e inyectado, (2003).
- [101] D.P. Bentz, K.A. Snyder, Protected paste volume in concrete. Extension to internal curing using saturates lightweight fine aggregate, Cem Concr Res 29 (1999) 1863–1867.
- [102] D.P. Bentz, P. Lura, J.W. Roberts, Mixture proportioning for internal curing, Concrete International 27 (2005) 35–40.
- [103] J. Weiss, Internal Curing for Concrete Pavements, FHWA Tech Brief (2016) 1–7.
- [104] P.E. Reid W. Castrodale, Ph.D., Internal Curing with Lightweight Aggregate, Precast Magazine (2016).
- [105] M.O. Kim, X. Qian, M.K. Lee, W.-S. Park, S.T. Jeong, N.S. Oh, Determination of Structural Lightweight Concrete Mix Proportion for Floating Concrete Structures, Journal of Korean Society of Coastal and Ocean Engineers 29 (2017) 315–325. <https://doi.org/10.9765/kscoe.2017.29.6.315>.
- [106] M. Wyrzykowski, S.I. Igarashi, P. Lura, V. Mechtcherine, Recommendation of RILEM TC 260-RSC: using superabsorbent polymers (SAP) to mitigate autogenous shrinkage, Materials and Structures/Materiaux et Constructions 51 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1241-9>.
- [107] L. Bello, E. Garcia-Diaz, P. Rougeau, An original test method to assess water absorption/desorption of lightweight aggregates in presence of cement paste, Constr Build Mater 154 (2017) 752–762. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.236>.

- [108] ASTM, ASTM C1498. Standard Test Method for Hygroscopic Sorption Isotherms of Building Materials, (2023).
- [109] CTN-92, UNE-EN ISO 15148:2003 Comportamiento higrotérmico de los materiales y productos de edificación. Determinación del coeficiente de absorción de agua por inmersión parcial. (ISO 15148:2002), (2003).
- [110] CTN-146, UNE-EN 1097-6. Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 6: Determinación de la densidad de partículas y la absorción de agua, (2025).
- [111] T.A. Holm, J.P. Ries, Chapter 6 Physical Properties of Structural Lightweight Concrete, Reference Manual for the Properties and Applications of Expanded Shale, Clay and Slate Lightweight Aggregate 84117 (2007) 6–3 to 6–36.
- [112] ASTM, C1761 Standard Specification for Lightweight Aggregate for Internal Curing of Concrete, i (2015) 1–4. <https://doi.org/10.1520/C1761>.
- [113] A.E. Miller, Using a centrifuge for quality control of pre-wetted lightweight aggregate in internally cured concrete, Open Access Theses, 2014.
- [114] A. Miller, R. Spragg, F.C. Antico, W. Ashraf, T. Barrett, A. Behnood, Y. Bu, Y. Chiu, B. Desta, Y. Farnam, H. Jeong, W. Jones, C. Lucero, D. Luo, C. Nickel, P. Panchmatia, K. Pin, S. Qiang, C. Qiao, H. Shagerdi, R. Tokpatayeva, C. Villani, A. Wiese, S. Woodard, W.J. Weiss, F. Macobatti, Q. Tian, Determining the moisture content of pre-wetted lightweight aggregate: Assessing the variability of the paper towel and centrifuge methods, Proceedings of the 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures, ICDCS 2014 (2014) 312–316. <https://doi.org/10.5703/1288284315475>.
- [115] J. Castro, L. Keiser, M. Golias, J. Weiss, Absorption and desorption properties of fine lightweight aggregate for application to internally cured concrete mixtures, Cem Concr Compos 33 (2011) 1001–1008. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2011.07.006>.
- [116] P. Shen, L. Lu, F. Wang, Y. He, S. Hu, J. Lu, H. Zheng, Water desorption characteristics of saturated lightweight fine aggregate in ultra-high performance concrete, Cem Concr Compos 106 (2020) 103456. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2019.103456>.
- [117] R. Henkensiefken, J. Castro, K. Raoufi, DEVELOPMENT OF INTERNALLY CURED CONCRETE FOR INCREASED SERVICE LIFE, 2010.
- [118] ASTM, ASTM C1698-19 Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar, (2019).
- [119] R. Henkensiefken, D. Bentz, T. Nantung, J. Weiss, Volume change and cracking in internally cured mixtures made with saturated lightweight aggregate under sealed and unsealed conditions, Cem Concr Compos 31 (2009) 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.04.003>.
- [120] J.H. Ideker, T. Deboodt, T. Fu, Internal Curing of High- Performance Concrete for Bridge Decks, ODOT, (2013).
- [121] D.M. Al Saffar, A.J.K. Al Saad, B.A. Tayeh, Effect of internal curing on behavior of high performance concrete: An overview, Case Studies in Construction Materials 10 (2019) e00229. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00229>.

- [122] B.V.H. Villarreal, D.A. Crocker, Better Pavements through Internal, *Concrete International* 29 (2007) 32–36.
- [123] T.J. Barrett, A. Miller, W.J. Weiss, Documentation of the INDOT Experience and Construction of the Bridge Decks Containing Internal Curing in 2013, 2015. <https://doi.org/10.5703/1288284315532>.
- [124] S. Real, J.A. Bogas, Chloride ingress into structural lightweight aggregate concrete in real marine environment, *Marine Structures* 61 (2018) 170–187. <https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2018.05.008>.
- [125] C. Rao, M. Darter, *Evaluation of Internally Cured Concrete for Paving Applications*, 2013.
- [126] A. Jenkins, D.A. Meggers, N. Schmiedeke, K.D. of Transportation, *Evaluation of Lightweight Aggregate for Internal Curing on Concrete Pavement in Kansas*, (2022) 142p.
- [127] K. Kim, S. Chun, Evaluation of Internally Cured Concrete Pavement Using Environmental Responses and Critical Stress Analysis, *Int J Concr Struct Mater* 9 (2015) 463–473. <https://doi.org/10.1007/s40069-015-0115-6>.
- [128] K. Li, J. Zeng, L. Tang, H.E. Sørensen, P. Castro Borges, M.R. Geiker, M.T. Pedersen, P. Zhang, S. Surana, R. Maddalena, J. Wang, C. Andrade, V. Baroghel-Bouny, F. Martirena-Hernández, G. Geng, K. Kovler, S. Wang, Long-term field exposure of structural concretes in marine environment: state-of-the-art review by RILEM TC 289-DCM, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 55 (2022). <https://doi.org/10.1617/s11527-022-02027-2>.
- [129] M. Thomas, T. Bremner, Performance of lightweight aggregate concrete containing slag after 25 years in a harsh marine environment, *Cem Concr Res* 42 (2012) 358–364. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.10.009>.
- [130] H.J. Chen, Y.C. Chen, C.W. Tang, X.F. Lin, The Corrosion Resistance of Reinforced Lightweight Aggregate Concrete in Strong Brine Environments, *Materials* 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15227943>.
- [131] Ideol, Proyecto de plataforma offshore para energía eólica, (n.d.). <https://www.bw-ideol.com/en/floatgen-demonstrator>.
- [132] A. Mathern, C. von der Haar, S. Marx, Concrete support structures for offshore wind turbines: Current status, challenges, and future trends, *Energies* (Basel) 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/en14071995>.
- [133] T. Choisnet, B. Geschier, G. Vetrano, Initial Comparison of Concrete and Steel Hulls in the Case of Ideol'S Square Ring Floating Substructure, *Proc. WVEC 2016* (2016).
- [134] J.F. Fernandes, T.N. Bittencourt, P. Helene, A review of the application of concrete to offshore structures, *American Concrete Institute, ACI Special Publication* (2008) 377–392. <https://doi.org/10.14359/20187>.
- [135] South Arne Platform. <https://jv.dk>, (n.d.). <https://jv.dk/syddjylland/endnu-en-nordsoe-kaempe-traekker-stikket>.
- [136] R. Pilkington, F. Bercha, *Arctic Offshore Development Concepts-History and Evolution*, (2014).

- [137] R.D. Sturm, N. McAskill, D.R. Morgan, R.G. Burg, Evaluation of lightweight concrete performance in 55 to 80 Year-Old Ships, American Concrete Institute, ACI Special Publication SP-189 (2000) 101–120. <https://doi.org/10.14359/5848>.
- [138] G. True, Durable concrete structures design guide, Constr Build Mater 7 (1993).
- [139] O.M. Jensen, Use of Superabsorbent Polymers in Concrete, Concrete International 35 (2013) 48–52.
- [140] O.M. Jensen, P.F. Hansen, Water-entrained cement-based materials: II. Experimental observations, Cem Concr Res 32 (2002) 973–978. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00737-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00737-8).
- [141] M. Tsuji, K. Shitama, D. Isobe, Basic studies on simplified curing technique, and prevention of initial cracking and leakage of water through cracks of concrete by applying superabsorbent polymers as new concrete admixture, Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan 48 (1999) 1308–1315. <https://doi.org/10.2472/jsms.48.1308>.
- [142] D.P. Bentz, W.J. Weiss, Internal Curing: A 2010 State-of-the- Art Review, Civil Engineering (2011).
- [143] O.M. Jensen, P.F. Hansen, Water-entrained cement-based materials - I. Principles and theoretical background, Cem Concr Res 31 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00463-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00463-X).
- [144] V. Mechtcherine, M. Wyrzykowski, C. Schröfl, D. Snoeck, P. Lura, N. De Belie, A. Mignon, S. Van Vlierberghe, A.J. Klemm, F.C.R. Almeida, J.R. Tenório Filho, W.P. Boshoff, H.W. Reinhardt, S.I. Igarashi, Application of super absorbent polymers (SAP) in concrete construction—update of RILEM state-of-the-art report, Materials and Structures/Materiaux et Constructions 54 (2021). <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01668-z>.
- [145] D. Snoeck, C. Schröfl, V. Mechtcherine, Recommendation of RILEM TC 260-RSC: testing sorption by superabsorbent polymers (SAP) prior to implementation in cement-based materials, Materials and Structures/Materiaux et Constructions 51 (2018). <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1242-8>.
- [146] V. Mechtcherine, C. Schröfl, M. Reichardt, A.J. Klemm, K.H. Khayat, Recommendations of RILEM TC 260-RSC for using superabsorbent polymers (SAP) for improving freeze–thaw resistance of cement-based materials, Materials and Structures/Materiaux et Constructions 52 (2019). <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1375-4>.
- [147] S. Zhao, O.M. Jensen, M.T. Hasholt, Measuring absorption of superabsorbent polymers in cementitious environments, Materials and Structures/Materiaux et Constructions 53 (2020). <https://doi.org/10.1617/s11527-020-1442-x>.
- [148] S. Zhao, O.M. Jensen, M.T. Hasholt, X. Guan, Absorption capacity of superabsorbent polymer in cement pastes: A robustness test, Mater Struct 54 (2021). <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01636-7>.
- [149] P. Esteves, On the absorption kinetics of superabsorbent polymers, International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete 15-18 August (2010) 77–84.
- [150] N. Nestle, A. Kühn, K. Friedemann, C. Horch, F. Stallmach, G. Herth, Water balance and pore structure development in cementitious materials in internal curing with modified superabsorbent

polymer studied by NMR, *Microporous and Mesoporous Materials* 125 (2009) 51–57. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2009.02.024>.

[151] S. Igarashi, A. Watanabe, Experimental study on prevention of autogenous deformation by internal curing using super-absorbent polymer particles, in: O.M. Jensen, P. Lura, K. Kovle (Eds.), *International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation*, RILEM Publications SARL, 2006: pp. 76–86.

[152] P. Lura, M. Wyrzykowski, Internal-curing water distribution in concrete at early ages: experiments and modelling, in: *International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction*, RILEM Publications S.A.R.L, 2014: pp. 71–80.

[153] J. Dang, J. Zhao, Effect of Superabsorbent Polymer on the Properties of Concrete, *Polimers* (2017) 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym9120672>.

[154] K. Venkateswarlu, S. V Deo, M. Murmu, Effect of Super Absorbent Polymer on Workability, Strength and Durability of Self Consolidating Concrete, 34 (2021) 1118–1123.

[155] Antony Joseph; Zainab Awadh; Dana Dashti; Jayasree Chakkamalayath, Effect of Superabsorbent Polymer on the hydration properties of High-Performance concrete, *International Journal of Structural and Civil Engineering Research* 12 (2023).

[156] B.J. Olawuyi, W.P. Boshoff, Influence of SAP content and curing age on air void distribution of high performance concrete using 3D volume, *Constr Build Mater* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.128>.

[157] D. Shen, X. Wang, D. Cheng, J. Zhang, G. Jiang, Effect of internal curing with super absorbent polymers on autogenous shrinkage of concrete at early age, *Constr Build Mater* 106 (2016) 512–522. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.12.115>.

[158] M.T. Hasholt, M.H.S. Jespersen, O.M. Jensen, M. Tange Hasholt, M.H. Seneka Jespersen, O. Mejlhede Jensen, Mechanical Properties of Concrete with SAP Part I: Development of Compressive Strength, *International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete* (2010) 1–10.

[159] D. Snoeck, Autogenous Healing in 10-Years Aged Cementitious Composites Using Microfibers and Superabsorbent Polymers, *Infrastructures* (Basel) 7 (2022). <https://doi.org/10.3390/infrastructures7100129>.

[160] M.T. Hasholt, O.M. Jensen, Chloride migration in concrete with superabsorbent polymers, *Cem Concr Compos* 55 (2015) 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.023>.

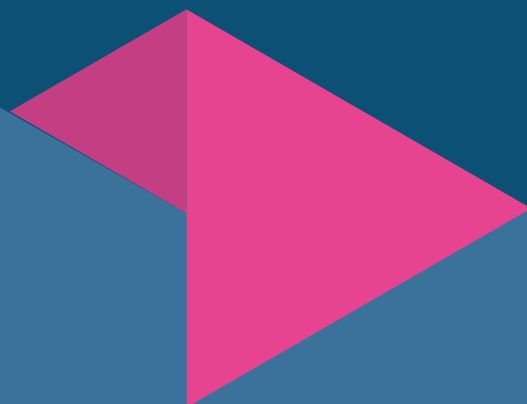
[161] O. Mejlhede Jensen, P. Freiesleben Hansen, A dilatometer for measuring autogenous deformation in hardening portland cement paste, *Mater Struct* 28 (1995) 406–409. <https://doi.org/10.1007/BF02473076>.

[162] P. Lura, K. Kovler, M&S highlight: Jensen and Hansen (1995), A dilatometer for measuring autogenous deformation in hardening Portland cement paste, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 55 (2022) 1–5. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01853-0>.

- [163] C. Schröfl, D. Snoeck, V. Mechtcherine, A review of characterisation methods for superabsorbent polymer (SAP) samples to be used in cement-based construction materials: report of the RILEM TC 260-RSC, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 50 (2017). <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1060-4>.
- [164] V. Mechtcherine, D. Snoeck, C. Schröfl, N. De Belie, A.J. Klemm, K. Ichimiya, J. Moon, M. Wyrzykowski, P. Lura, N. Toropovs, A. Assmann, S. ichi Igarashi, I. De La Varga, F.C.R. Almeida, K. Erk, A.B. Ribeiro, J. Custódio, H.W. Reinhardt, V. Falikman, Testing superabsorbent polymer (SAP) sorption properties prior to implementation in concrete: results of a RILEM Round-Robin Test, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 51 (2018). <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1149-4>.
- [165] V. Mechtcherine, Guidelines for using superabsorbent polymers (SAP) in concrete construction, *RILEM Technical Letters* 8 (2023) 59–65. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2023.182>.
- [166] J. Kheir, L. De Meyst, J.R.T. Filho, T.A. Hammer, A. Klausen, B. Hilloulin, A. Loukili, N. De Belie, Impact of Super Absorbent Polymers on Early Age Behavior of High Performance Concrete Wall, in: *Proceedings of the 3rd RILEM Spring Convention and Conference (RSCC 2020)*, 2020: pp. 49–58.
- [167] C. Zhu, X. Li, Y. Xie, Influence of SAP on the performance of concrete and its application in Chinese railway construction, *International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction* (2014) 345–354.
- [168] V. Mechtcherine, Internal curing by super absorbent polymers (SAP) – effects on material properties of self-compacting fibre-reinforced high performance concrete, in: *International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation*, Lyngby, 2006: pp. 87–96. <https://doi.org/10.1617/2351580052.010>.
- [169] C.O. Coumoin, F. Wang, J. Yang, Z. Liu, Effect of SAP on properties oh high performance concrete under marine wetting and drying cycles, *Journal of Wuhan University of Technology* 34 (2019) 1136–1142.
- [170] Chemfluid, Usos del pietilenglicol, (2022). <https://chemfluid.com.co/usos-del-polietilenglicol/>.
- [171] Material Properties, Polietilenglicol, (n.d.). <https://material-properties.org/es/polietilenglicol/>.
- [172] K.V.S. Gopala Krishna Sastry, P.M. Kumar, Self-curing concrete with different self-curing agents, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 330 (2018). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/330/1/012120>.
- [173] V.P. Chavan, Self-Curing Concrete : - with Poly-Ethylene Glycol, 9 (2020) 195–197.
- [174] L. Rachana, A. Venkateswararao, C.M. Chowdary, Effect of self curing agent on mechanical properties of concrete with GGBS replacement, *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 796 (2021). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/796/1/012062>.
- [175] Vishnu T, Beena B R, An Experimental Investigation of Self-Curing Concrete Incorporated with Light Weight Fine Aggregate and Polyethylene Glycol, –*International Journal for Innovative Research in Science & Technology* 3 (2016) 116–122.
- [176] T. van Nguyen, G. Ye, The Use of Rice Husk Ash to produce Ultra High Performance Concrete for Sustainable Development, *International RILEM Conference: Advances in Construction Materials through Science and Engineering* (2011) 207–214.

- [177] N. Van Tuan, G. Ye, K. Van Breugel, Effect of rice husk ash on autogenous shrinkage of ultra high performance concrete, International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete (2010).
- [178] N. Van Tuan, G. Ye, K. Van Breugel, Internal curing of ultra high performance concrete by using rice husk ash, in: International RILEM Conference on Material Science, 2010: pp. 265–274.
- [179] M.P. Kulakowski, M.B. Fedument, C.S. Kazmierczak, Evaluation of Chloride ion Penetration Methods in Concrete With Recycled Concrete Aggregate and Rice Husk Ash, International Conference on Durability of Building Materials and Components - XIII DBMC (2015) 695–702.
- [180] N. Van Tuan, G. Ye, K. Van Breugel, Effect of rice husk ash on autogenous shrinkage of ultra high performance concrete, in: International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete , 2010. <https://www.researchgate.net/publication/273674606>.
- [181] S.M. Belay, A. Woldeesenbet, Towards Sustainability: An Experimental and Analytical Investigation of an Agricultural Waste as a Pozzolanic Material in Concrete Mixtures, Advances in Civil Engineering 2022 (2022). <https://doi.org/10.1155/2022/8545018>.
- [182] E.C. Lozano Rodríguez, I. Lucía Martínez, Trabajo fin de Master: HORMIGÓN CONVENCIONAL CON NANO-ADICIONES DE SÍLICE, ALÚMINA Y FIBRAS DE POLIOLEFINAS HORMIGÓN CONVENCIONAL CON NANO-ADICIONES DE SÍLICE, ALÚMINA Y FIBRAS DE POLIOLEFINAS, Madrid, 2014.
- [183] F. Sánchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete - A review, Constr Build Mater 24 (2010) 2060–2071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>.
- [184] H.L. Romero, J.C. Gálvez, I. Lucea, A. Moragues, Durabilidad y propiedades mecánicas del hormigón autocompactante con adición de microsílice y nanosílice, in: 3o Congreso Iberoamericano Sobre Hormigón Autocompactante, 2012: pp. 293–302.
- [185] X. He, X. Shi, Chloride permeability and microstructure of Portland cement mortars incorporating nanomaterials, Transp Res Rec (2008) 13–21. <https://doi.org/10.3141/2070-03>.
- [186] L.P. Singh, S.K. Agarwal, S.K. Bhattacharyya, U. Sharma, S. Ahalawat, Preparation of Silica Nanoparticles and Its Beneficial Role in Cementitious Materials, Nanomaterial and Nanotechnology 1 (2011) 44–51. www.intechopen.com.
- [187] Á. Moreno Bazán, Optimización en la incorporación de nanoadiciones al cemento para la mejora de sus prestaciones y durabilidad, Universidad Politécnica de Madrid, 2018.
- [188] G. Quercia, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste, Cem Concr Res 42 (2012) 344–357. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.10.008>.
- [189] N. León, J. Massana, R. Antón, E. Sánchez, A. Moragues, Influencia de la adición de nano sílice, en algunos aspectos de la durabilidad, en hormigones autocompactantes de alta resistencia, in: XII Congreso Latinoamericano de Patología de La Construcción y XIV Congreso de Control de Calidad En La Construcción CONPAT-Colombia, 2013: pp. 367–376.
- [190] A.M. Said, M.S. Zeidan, M.T. Bassuoni, Y. Tian, Properties of concrete incorporating nano-silica, Constr Build Mater 36 (2012) 838–844. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.044>.

- [191] T. Ji, Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂, *Cem Concr Res* 35 (2005) 1943–1947. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.004>.
- [192] D. Kong, X. Du, S. Wei, H. Zhang, Y. Yang, S.P. Shah, Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials, *Constr Build Mater* 37 (2012) 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.006>.
- [193] H. Du, S. Du, X. Liu, Durability performances of concrete with nano-silica, *Constr Build Mater* 73 (2014) 705–712. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.061>.
- [194] Z. Li, H. Wang, S. He, Y. Lu, M. Wang, Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite, *Mater Lett* 60 (2006) 356–359. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.08.061>.
- [195] I. Campillo, A. Guerrero, J.S. Dolado, A. Porro, J.A. Ibáñez, S. Goñi, Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements, *Mater Lett* 61 (2007) 1889–1892. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.150>.



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE TRANSPORTES
Y MOVILIDAD SOSTENIBLE

VICEPRESIDENCIA
TERCERA DEL GOBIERNO
MINISTERIO
PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA
Y EL RETO DEMOGRÁFICO

CEDEX

