

4. Marco Teórico

4.1. Materiales

Para la elaboración de las probetas se han empleado los siguientes materiales:

4.1.1. Aglomerantes

Se exponen a continuación los materiales usados como ligantes.

Resina epoxy

Se ha utilizado una base epóxica para inyección y morteros epóxicos comercializada bajo el nombre de SIKADUR 52. Se trata de dos componentes líquidos, de color (una vez mezclado) amarillo transparente, de baja viscosidad y sin disolventes. Utilizable a bajas temperaturas, tanto en ambientes húmedos como secos. Sus propiedades se detallan a continuación:

	UNIDAD	NOMINAL	NORMA
Módulo de elasticidad	N/mm ²	1800	DIN 53 452
Resistencia a compresión	N/mm ²	52	ASTM D695-96
Resistencia a flexotracción	N/mm ²	61	DIN 53452
Resistencia a tracción	N/mm ²	37	ISO 527
Adherencia	N/mm ²	> 4	DafStb-Richtlinie

Tabla 4.1: Caracterización mecánica de la resina epoxy



Figura 4.1: Resina epoxy

Resina Poliéster

Otro ligante que se ha empleado es la resina POLIÉSTER OCL, comercializada por la empresa *Resineco*. Se trata de una resina de poliéster insaturado, ortofálico, de baja reactividad, viscosidad baja, preacelerada, de exotérmica controlada y con una transparencia muy alta. Sus propiedades físicas y mecánicas se muestran en la tablas 4.2 4.3.

	Medida	Nominal
Peso específico 25° C	g/cm^3	1,12
Extracto seco	%	64,5
Viscosidad Brookfield DVII 25°C r.p.m.	<i>dPa.s</i>	3,3
Reactividad (método XP019)	-	-
Gel Time	<i>m</i>	30
Tiempo de curado	<i>m</i>	100
Pico exotérmico	°C	145

Tabla 4.2: Propiedades de la resina poliéster.

TEST	UNIDAD	NOMINAL	ISO
Peso específico	g/cm^3	1,20	
Resistencia a la tracción	MPa	60	ISO 527
Elongación a la rotura	%	1,8	ISO 527
Resistencia a la flexión	MPa	90	ISO 178
Módulo de elasticidad (flexión)	MPa	4000	ISO 178
Estabilidad dimensional al calor (HDT)	°C	72	ISO 75-A
Contracción	%	6,5	

Tabla 4.3: Características mecánicas de la resina poliéster.

Esta resina incorpora un catalizador, peróxido de MEK, que debe ser mezclado aportando entre 1 y 2 % de éste. Las temperaturas de trabajo recomendadas están entre 18 y 32 °C, y la humedad entre el 40 y 90 %.



Figura 4.2: Resina poliéster

Emulsión sintética Compodur L.S.P.

Es un ligante sintético pigmentado de altas prestaciones comercializado por *Composan Construcción S.A.*

Las características más importantes de dicha emulsión sintética se muestra en la tabla 4.4.

Contenido de sólidos (Desecador infrarrojos)	45 %
Viscosidad Brookfield	20-25 poises
Tamaño de partículas	< 0.5 micras
pH	7-8

Tabla 4.4: Propiedades de la Emulsión Sintética Compodur S.L.

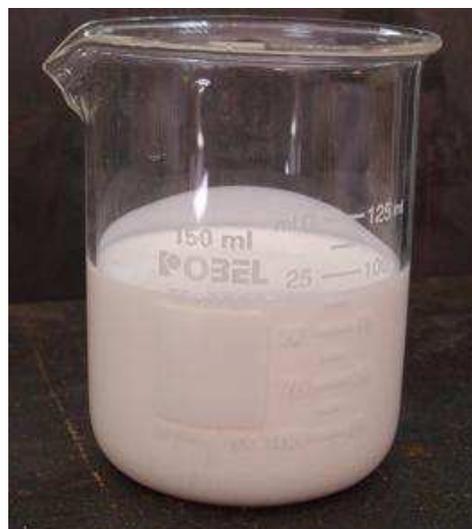


Figura 4.3: Resina sintética Compodur

Emulsión KP de TL - 2000

Se trata de un ligante polimérico bituminoso líquido fabricado por la empresa *HALIK LTD.* usada para prevenir la oxidación de superficies asfálticas y restaurar sus propiedades elásticas. Se comercializa con la finalidad de crear una capa que prevenga la formación de microgrietas en los pavimentos, así como evitar la penetración de agua, la erosión y deterioro.

Sus características físicas y químicas son las mostradas a continuación en la 4.5.

Estado físico y apariencia	líquido oscuro con olor característico leve
Flash point	35°C
Peso específico	0.9
Densidad de vapor	Más pesado que el aire
Solubilidad	Insoluble en agua

Tabla 4.5: Propiedades de la Emulsión KP de TL-2000



Figura 4.4: Oxiasfalto y emulsión KP de TL-2000

4.1.2. Áridos

A continuación se presentan los diferentes áridos usados para la realización de los morteros de este proyecto.

Tierra de Diatomeas

Se ha utilizado como árido tierra de diatomeas 100 % polvo. Comercializada como

Diatomeas Castalia, se trata de tierra de diatomeas pura, no tratada químicamente y sin aditivos ni biocidas añadidos.

Polvo de vidrio

El polvo de vidrio utilizado como árido se obtiene del reciclaje de vidrio de residuos urbanos. A partir de cascotes de botellas o tarros, y sin una previa limpieza, ha sido triturado en un molino de bolas durante aproximadamente 24 horas. Las partículas resultantes se han pasado por un tamiz de diámetro de malla 0.08 mm.

4.1.3. Aditivos

Fibra de vidrio

La fibra de vidrio utilizada en este proyecto ha sido la fibra *CEM FIL HP* comercializada por *Serra Ciments*, y cuyas propiedades físicas y químicas tabla 4.6.

Longitud de fibra	12 mm
Diámetro de filamento	14 μm
Peso específico	2.68 g/cm ³
Módulo de elasticidad	72 Gpa
Pérdida al fuego	0.8 %
Humedad	0.3 % máx
Material	Vidrio resistente a los alcalis
Punto de ablandamiento	860 °C
Conductividad eléctrica	Muy baja
Resistencia química	Muy alta
Densidad lineal	45-500 Tex (g/km)
Resistencia a la tracción	1.7 Mpa

Tabla 4.6: Caracterización de la fibra de vidrio.

Dióxido de titanio

Se ha empleado pigmentos de dióxido de titanio comercializado como *TIOXIDE® titanium dioxide pigments*. Las propiedades físicas y químicas se especifican en la tabla 4.7.

Aspecto	Polvo blanco
Olor	Puede haber un olor característico
PH	5-10 (10 % de dispersión acuosa)
Punto de fusión	1800 °C
Inflamabilidad	Sólido no inflamable
Densidad relativa (a 20° C)	3.5-4.2 g/cm ³
Solubilidad en agua	Insoluble
Solubilidad en disolventes	Insoluble

Tabla 4.7: Propiedades *TIOXIDE® titanium dioxide pigments*.

Las figuras siguientes corresponden con los materiales empleados como árido y aditivos en este proyecto. El polvo de vidrio, la tierra de diatomeas y el polvo de TiO_2 se muestran en la figura 4.5a. La figura 4.5b corresponde a una muestra de la fibra de vidrio empleada.



(a) Tierra de diatomeas, Polvo de vidrio y Dióxido de titanio (de izquierda a derecha).



(b) Fibra de vidrio.

Figura 4.5: Áridos y aditivos

4.2. Equipos utilizados

A continuación se describe, atendiendo a su función, los equipos que han sido utilizados en el desarrollo de este proyecto.

4.2.1. Equipos de acondicionamiento

Para el acondicionamiento de las probetas se han utilizado:

- Estufa de laboratorio de convección forzada *CARBOLITE*, que permite alcanzar temperaturas de hasta 250 °C.
- Balanza electrónica de precisión.
- Horno Del Vallès, programable y capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1320 °C.
- Hornillo eléctrico.



(a) Estufa



(b) horno



(c) Balanza

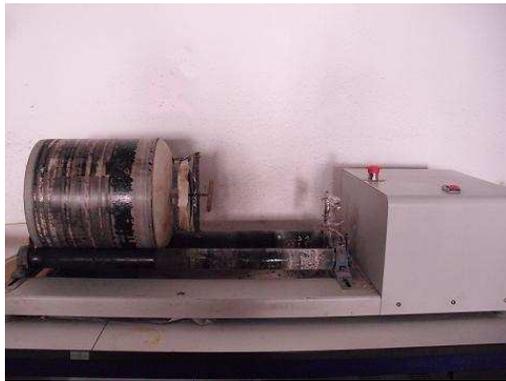


(d) Hornillo

Figura 4.6: Equipos de acondicionamiento.

4.2.2. Equipos de mecanizado y fabricación de probetas

- Molino de bolas.
- Radial.
- Lijadora.
- Prensa manual hidráulica de taller, modelo MEGA-KCK-30A.
- Tamiz de diámetro de malla 0.08 mm.
- Mortero de porcelana.



(a) Molino de bolas.



(b) Prensa



(c) Lijadora



(d) Mortero de porcelana



(e) Tamiz



(f) Radial

Figura 4.7: Equipos de mecanizado y fabricación.

4.2.3. Equipos de ensayo

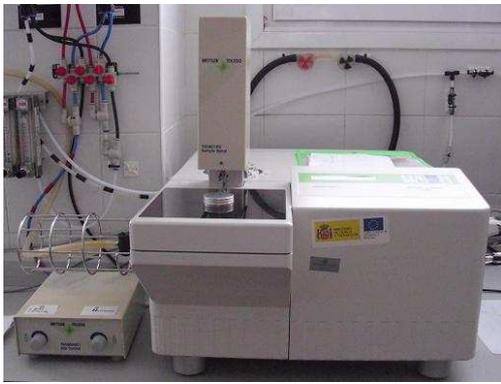
- Máquina de ensayo de compresión.
- Bandeja nivelada.
- TGA/SDTA 851e LF1600 de Mettler Toledo.
- DSC 822e de Mettler Toledo.



(a) Máquina de compresión.



(b) Bandeja nivelada.



(c) Equipo TGA



(d) Equipo DSC

Figura 4.8: Equipos de ensayo.

4.3. Metodología empleada

La metodología empleada para obtener las características deseadas en la elaboración de este proyecto ha sido el método de ensayo y error. Partiendo de una composición establecida inicialmente de algunas pruebas ya realizadas anteriormente en esta materia, se han ido variando los porcentajes en peso hasta conseguir la configuración óptima.

Además, se ha seguido la metodología de trabajo propia del laboratorio de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Linares. Esta metodología incluye la recepción, almacenamiento y mantenimiento de los materiales suministrado por los diferentes fabricantes, calibración de los diferentes equipos de medición y ejecución de ensayos, así como normativas y pautas para los ensayos.

4.4. Ensayos realizados

Las condiciones ambientales para la realización de los siguientes ensayos han sido:

Temperatura: 25 °C.

Humedad relativa: 40 %.

4.4.1. Ensayos físicos:

Densidad Absoluta y Densidad Aparente.

La densidad de un sólido es la relación que existe entre su masa y el volumen que ocupa. Se trata de una magnitud muy importante en materiales de ingeniería y arquitectura. En suelos, ni las partículas son todas iguales ni ocupan el volumen mínimo posible. Como consecuencia de la distribución de huecos, muchos materiales presenta una densidad aparente que difiere de la densidad real, que es aquella que los materiales tendrían si el material se compactase completamente. Esto hace imprescindible el estudio de la densidad real y aparente en los hormigones.

De acuerdo a lo establecido en la norma UNE - EN 772 - 13: 2001, la determinación de la densidad absoluta seca y la densidad aparente seca será como se establece a continuación:

- Densidad aparente

La densidad aparente se calcula como el cociente entre la masa seca aparente de la probeta y su volumen aparente.

Para ello las probetas han sido secadas a temperatura de 60 °C y pesadas en intervalos de 24 horas hasta obtener diferencias de masa inferior al 0.2 %. El volumen aparente es aquel obtenido a partir de las medidas directas de sus dimensiones mediante un calibre.

$$\rho_{ap} = \frac{m_{ap}}{V_{ap}} = \frac{m_{secado}}{V_{original}} \quad (1)$$

donde:

m_{secado} es la masa de la probeta en seco.

$V_{original}$ es el volumen de la probeta, se calcula mediante medición directa de la probeta.

- Densidad real

La densidad real se define como el cociente entre la masa seca de la probeta por unidad de volumen, sin incluir sus vacíos. Está asociada únicamente al tamaño de las partículas sólidas del suelo. Para determinar el volumen, se procede a la inmersión de la pieza restando el volumen correspondiente al peso adicional al ocupar el agua los huecos.

$$\rho_{real} = \frac{m_{secado}}{V_{neto}} = \frac{m_{secado}}{V - V_{H_2O}} \quad (2)$$

Ensayo de Absorción.

La absorción es la capacidad de un material de captar agua y retenerla en su volumen. Se trata de una magnitud estrechamente ligada al concepto de porosidad del material y del tipo de poro. Resulta un factor clave en la durabilidad de un hormigón. La absorción de un hormigón curado depende de la capacidad de absorción de cada uno de sus componentes, así como del proceso de fabricación.

Para cuantificarla se define el coeficiente de absorción, obtenido mediante el ensayo de absorción.

El ensayo de absorción se ha realizado según el procedimiento establecido en la norma UNE - EN 772 - 11.

Las probetas son secadas a temperatura de 60 °C hasta alcanzar diferencia de peso inferior a 1 %. A continuación se introducen lentamente en agua hasta alcanzar inmersión completa. Tras pasar 24 horas, son extraídas y secadas con un paño húmedo para su pesada. Una vez tomado el valor se colocan de nuevo inmersas en agua hasta las siguientes 24 horas, para proceder a una nueva pesada. El proceso es repetido hasta que se alcanzan diferencias de peso menores de 0.1 %. El coeficiente de absorción de la probeta, se define, por tanto:

$$A(\%) = \frac{W_{mojado} - W_{seco}}{W_{seco}} \cdot 100 \quad (3)$$

donde:

W_{mojado} es el peso de la probeta tras ser retirada del agua.

W_{seco} es el peso de la probeta en seco.

La normativa vigente limita el valor admisible de absorción a 6 %.

Ensayo de Succión. La capilaridad o succión se define como la cantidad de agua que puede ascender por tensión capilar en una pieza. Mediante el ensayo de succión se mide la capacidad de imbibición de agua por capilaridad mediante inmersión parcial de la probeta en un periodo corto de tiempo.

Al igual que ocurre con la absorción, la capacidad y velocidad de succión es un parámetro asociado a la durabilidad de las estructuras de hormigón.

El ensayo de succión se realizará de acuerdo a lo establecido en la norma UNE-EN 772-11:2001.

Para ello se mide la superficie de la cara de la pieza que se pone en contacto con el agua, con precisión de 1 %. En una bandeja nivelada, se añade agua hasta que las probetas, queden cubiertas una profundidad de 3 mm aproximadamente, manteniendo el nivel constante durante todo el ensayo. Cada probeta se mantiene inmersa durante 1 minuto. Una vez pasado este tiempo, se saca la probeta, se seca superficialmente con

un paño húmedo y se pesa. Previamente a la realización del ensayo las probetas han sido secada en el horno a una temperatura de 60 °C.

La succión se expresa en $\frac{g}{cm^2 \cdot min}$, y viene dada por la siguiente expresión:

$$S = \frac{Q-P}{A} \quad (4)$$

donde:

Q es el peso en gramos de la probeta después de la inmersión.

P es el peso en gramos de la probeta antes de la inmersión.

A es el área en cm^2 de la superficie de la probeta que se mantiene inmersa.

Según establece la norma, el valor succión debe ser inferior a $0,45 \frac{g}{cm^2 \cdot min}$,

4.4.2. Ensayos mecánicos:

Resistencia a compresión.

Mediante este ensayo se determina la resistencia de un material o su deformación ante un esfuerzo de compresión.

Para ello se ha seguido el procedimiento especificado en la norma UNE-EN 772-1:2011.

Las limitaciones de este ensayo son varias, tal y como se expone en el libro de *Ensayo e Inspección de los Materiales de Ingeniería*, de *Harmer E Davis*, considerado un clásico en este campo:

- La dificultad de aplicar una carga verdaderamente concéntrica o axial.
- El carácter inestable propio de este tipo de carga, existiendo siempre tendencia a la creación de esfuerzos constantes por el efecto de las irregularidades de alineación dentro de la probeta, que se ve acentuado a medida que la carga prosigue.
- La fricción entre las placas de apoyo de la máquina y la superficie de la probeta, debido a la expansión de ésta. Este hecho puede influir fuertemente en los resultados obtenidos

Para ello, las probetas elaboradas en el laboratorio han sido sometidas a esfuerzos de compresión en la máquina de ensayos de compresión. En primer lugar se coloca la probeta dentro de las placas de ensayo de la prensa, asegurándose de que se encuentre centrada. A continuación, se le aplica una carga centrada en la parte superior de la probeta, a una velocidad no superior a 20 MPa/s.

El valor mínimo aceptable establecido en la norma es de 10 Mpa.

4.4.3. Ensayos térmicos:

Se denomina análisis térmico al conjunto de técnicas que permiten el estudio de la evolución de las propiedades térmicas de los materiales, al ser estos sometidos a variaciones de temperatura. Cuando un material es calentado o enfriado, su composición y estructura cristalina puede verse afectada de forma significativa. Mediante el análisis térmico es posible determinar cuando en un material se producen procesos físicos como puntos de fusión, sublimación, solidificación, cristalización, amorfización, cambios de volumen, cambios texturales, cambio de estructura cristalina etc, así como procesos químicos como son reacciones, descomposición, etc.

Para su determinación, existen multitud de técnicas que se engloban como análisis térmico, en las cuales se sigue una propiedad de la muestra. A continuación se nombran las principales:

Propiedad	Técnica	Abreviación
Masa	Termogravimetría	TG
Temperatura	Análisis Térmico Diferencial	DTA
Entalpía	Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC
Dimensiones	Termodilatometría	
Propiedades mecánicas	Análisis Termomecánico	TMA
Propiedades ópticas	Termomicroscopía	
Propiedades magnéticas	Termomagnetometría	TM
Propiedades eléctricas	Termoelectrometría	
Propiedades acústicas	Termosonometría	TS
Evolución de gas radioactivo	Análisis Térmico de Emanación	ETA
Evolución de partículas	Análisis de Termopartículas	TPA

Tabla 4.8: Técnicas en análisis térmicos

En el caso que nos ocupa, se van a realizar los análisis de TG, DTA, y DSC.

Mediante estos ensayos se van a analizar los diferentes procesos térmicos que suceden durante el curado de las diferentes morteros que se tratan en este estudio.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante el análisis termogravimétrico se miden los cambios de peso de una sustancia mientras se somete a un programa de temperatura controlada y en una atmósfera de gas definida. Normalmente, las muestras son sometidas a temperaturas constantes un periodo de tiempo, aunque también es posible someterlas bajo calentamiento o enfriamiento programado, generalmente de forma lineal.

La elección de la atmósfera tiene una gran influencia en el resultado del ensayo, pues tanto la transferencia de calor, la eliminación de productos gaseosos así como la naturaleza de las reacciones que se produzcan (o se prevengan) depende de la naturaleza

química de ésta. El equipo está configurado para trabajar con distintas atmósferas: Aire, nitrógeno, y oxígeno. Para la eliminación de productos de reacción se define un flujo de gas adecuado, de manera que no se produzcan reacciones indeseables.

Las aplicaciones para las que se utiliza este ensayo son muy diversas, en este estudio se van a utilizar con el objetivo de caracterizar el proceso de curado de las diferentes resinas. A continuación se especifican las principales aplicaciones para las que son utilizadas este análisis:

- Estabilidad térmica de materiales.
- Estabilidad frente a la oxidación.
- Composición de un sistema multicomponente.
- Estudio de la vida media de diversos productos.
- Estudio de descomposición cinética.
- Efecto de atmósferas reactivas y/o corrosivas en distintos materiales.
- Contenido de humedad y/o volátiles en distintos materiales.

De este ensayo se pueden obtener las siguientes curvas: Curva TG y curva DTG.

La curva TG representa la variación de peso frente a la temperatura o tiempo.

La curva DTG corresponde a la velocidad de variación de la masa con el tiempo.

Este equipo permite a su vez realizar un Análisis Térmico Diferencia (sDTA), en el cual se miden los cambios de temperatura que se producen en una sustancia respecto a una temperatura de referencia, mediante un programa de temperatura controlada y en una atmósfera de gas definida. El equipo aprovecha la señal de temperatura medida de la muestra para calcular la diferencia respecto a la programada (que no incluye ningún efecto térmico). Esto permite mostrar los distintos procesos exotérmicos y endotérmicos producidos.

Mediante esta técnica se obtiene la curva DTA, que representa la variación de temperatura frente a temperatura o tiempo.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

El DSC mide la diferencia de flujo de calor entre una muestra y una referencia interna según el programa al que ha sido sometido y bajo la misma atmósfera controlada. Esto permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de la temperatura, producidos por procesos químicos o físicos.

Se trata de una técnica ampliamente utilizada. Entre sus aplicaciones más comunes destacan las siguientes:

- Detección de transiciones vítreas.
- Medida de temperaturas de fusión.
- Medida de temperaturas de cristalización.
- Detección del punto de curado.
- Medidas de capacidades caloríficas.
- Mediante este ensayo se obtiene la curva DSC, con la cual podemos distinguir picos endotérmicos o exotérmicos (pico hacia abajo o hacia arriba respectivamente), su valor energético asociado (área de pico), así como la temperatura o rango de temperaturas a las que tienen lugar los procesos. Cualitativamente, la curva DSC y DTA han de corresponderse.

Descripción del ensayo

Se va a realizar un ensayo TG, para cada una de los morteros descritos en el apartado. En primer lugar se realizará la medida del blanco. Realizar la corrección del valor del blanco es imprescindible, especialmente para la curva DTA. Esto es debido a que el sensor de temperatura no se encuentra exactamente sobre la muestra, sino en su proximidad. Esto genera una diferencia de temperatura entre la real de la muestra y la medida por el sensor, la cual debe ser corregida. Este salto en el valor real y medido depende tanto de la velocidad de calentamiento como de la propia temperatura. Así, por ejemplo, los efectos del empuje, debidos a la disminución de la densidad del gas por el aumento de temperatura, son corregidos de las curvas automáticamente, por ser éste un hecho reproducible.

Preparación de las muestras.

- TG

El proceso de preparación de la muestra tiene una gran influencia en el proceso térmico exhibido. Se preparan muestras de peso aproximado 20 *mg*. Con grandes cantidades de masa se tiene mayor intensidad de señal, la curva pierde resolución (separación de efectos) y los picos quedan desplazados a la derecha, indicando mayor temperatura. Es por ello que grandes cantidades de masa no son recomendables, pues la temperatura en la muestra no es homogénea y se dificulta el intercambio de gases en la muestra. Por otro lado, con pequeñas cantidades de masa se tiene mejor resolución, pero menor intensidad. Además, la preparación de las muestras en las capsulas ha de realizarse con extremado cuidado, evitando que parte de la masa permanezca en las paredes, pues

esto conduce a errores. Se intentará que la masa quede de la forma más dispersa y uniforme posible.

Durante la preparación se evitará cualquier fuente posible de contaminación de las muestras, y además se evitará en la medida de lo posible que exista gradiente de temperatura entre la cápsula y la muestra.

La elección de la cápsula depende principalmente del rango de temperaturas al que va a someterse a la muestra. Su elección también tiene una gran influencia en los resultados obtenidos y además, también influye en importantes propiedades de la célula de medida (especialmente en DSC), como son la sensibilidad y la constante de tiempo de la señal. Para el ensayo de TG se van a utilizar crisoles de aluminio de 100 μL . En general, se va a proceder al ensayo con la cápsula abierta a la atmósfera, salvo que se prevea riesgo de salpicadura o espumación de alguna de las muestras que puedan llevar a que la muestra llegue a dañar la célula.

La velocidad de calentamiento, se ha optado por un análisis dinámico, con un aumento de temperatura controlado, que va desde 25 $^{\circ}C$ a 200 $^{\circ}C$ con una velocidad de calentamiento de la muestra de 5 $^{\circ}C$ por minuto.

La atmósfera, y su velocidad de flujo, tienen un gran efecto en la naturaleza química de las reacciones que se van a producir, así como en la transferencia de calor y evacuación de los gases producidos. En los ensayos se va a utilizar como gas aire, tanto en el aire de purga como en el de reacción (siendo nitrógeno el gas utilizado como protector, configurado así en el equipo). El motivo de esta elección es que va a trabajarse con materiales poliméricos, por lo que la atmósfera oxidante va a permitir estudiar también la degradación del polímero. La velocidad de flujo se va a mantener constante a 50 mL/min .

Asimismo, durante el análisis debe evitarse:

- Todo tipo de vibraciones
- Uso de teléfonos móviles u otros dispositivos que puedan generar campos magnéticos o eléctricos, que puedan interferir en el DSC.
- Temperaturas superiores a 32 $^{\circ}C$ o exposición directa a la luz solar.
- DSC

Al igual que ocurre con el análisis TG, el proceso de preparación de la muestra tiene una gran influencia en los resultados obtenidos. Para este análisis, se preparan muestras de masa aproximada 20 mg . Al igual que en el caso anterior, las muestras serán preparadas procurando su mayor dispersión y uniformidad con la superficie de fondo del crisol, pues cuanto mayor sea la superficie de contacto mejor será la transferencia de calor. También

se tomarán las medidas pertinentes para prevenir cualquier tipo de contaminación, y se evitarán posibles interferencias con el equipo, que puedan alterar el funcionamiento del mismo.

Para este ensayo se van a utilizar crisoles de aluminio, con un volumen de $100 \mu L$. El análisis se va a realizar con los crisoles abiertos a la atmósfera, y tan sólo se utilizará tapa con una pequeña holgura de en aquellos que expongan un riesgo hacia la célula.

El programa de temperatura al que va a ser sometido va a ser similar al del análisis TGA, variando desde los $25 \text{ }^{\circ}C$ a $200 \text{ }^{\circ}C$ con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^{\circ}C$ por minuto.

Se utilizará también atmósfera oxidante, en concreto atmósfera de aire, con una velocidad de flujo de 50 mL/min .