

Anejo

C

**Estudios
microestructurales de
pastas y morteros**

C.1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

El presente anejo forma parte de los trabajos realizados dentro de un convenio de colaboración [UPC-CMI-PROMSA, 2002], y fueron realizados por Joana Roncero, por lo tanto, a efectos de esta tesis se mostraran los resultados obtenidos haciendo referencia siempre al texto del cual han sido tomados, otorgándole siempre el debido crédito a la autora. De igual forma, en este trabajo se presenta el programa de trabajo y el análisis de los resultados hechos por ella.

En las campañas experimentales contenidas en esta tesis, se muestra la notable influencia que tiene la temperatura sobre la trabajabilidad del hormigón fresco, así como sobre sus propiedades mecánicas y su evolución. Además, los resultados obtenidos muestran la necesidad de estudiar en profundidad la influencia de la temperatura sobre los componentes del hormigón, es decir sobre la pasta, los áridos y el mortero como el mejor camino para comprender los numerosos fenómenos que tienen lugar en el hormigón.

En esta línea se planteó estudiar la influencia de las condiciones de verano e invierno en la microestructura de la pasta de cemento, así como en las propiedades mecánicas y consistencia de morteros. El análisis de los resultados obtenidos en cada uno de los componentes del hormigón permitirá analizar de forma más racional el comportamiento del hormigón.

La razón de haber incluido este estudio en la tesis como parte de este anejo, radica en la importancia que tiene el conocimiento de la microestructura de las pastas de cemento y de los morteros como parte integral del efecto de la temperatura sobre las propiedades del hormigón preparado bajo condiciones climáticas extremas.

En este anejo se describe la metodología seguida para la realización de los ensayos de caracterización microestructural de morteros y pastas de cemento, asimismo se muestran y analizan los diferentes resultados obtenidos.

Principalmente se realiza un estudio sobre pastas y morteros de cemento fabricadas en condiciones climáticas extremas a través del análisis microestructural, mediante técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

C.2 PLAN DE TRABAJO

C.2.1 Introducción

El presente apartado tiene por objeto definir el plan de trabajo realizado con pastas y morteros, en los que se ha simulado las condiciones climáticas estudiadas, tanto de verano como de invierno. Este plan de trabajo alcanza tanto a dichas condiciones como a los materiales utilizados y el tipo de ensayos de caracterización microestructural realizados. Los resultados correspondientes a estos ensayos se muestran y analizan posteriormente en este anejo.

C.2.2 Simulación de las condiciones climáticas y ciclos utilizados

La simulación de las condiciones climáticas así como los ciclos climáticos utilizados (referencia, verano e invierno) corresponden a los citados en el [apartado 3.4.1](#). Los ensayos fueron realizados en la cámara climática de PROMSA, la cual se describe en el [apartado 3.3.1](#).

C.2.3 Variables estudiadas y procedimiento experimental

A continuación se muestra la [tabla C.1](#), en la cual se muestra el plan de trabajo en relación a los ensayos de caracterización microestructural.

Condiciones climáticas	Material	Hora de Fabricación	Recogida de muestras	Ensayos realizados	
				SEM	RMN
Referencia	Pasta	No depende de la hora de fabricación	24 horas	X	X
			7 días	X	X
			28 días	X	X
	Mortero		7 días	X	
			28 días	X	
Verano	Pasta	12:00 horas	48 horas	X	X
			7 días	X	X
			28 días	X	X
	Mortero		7 días	X	
			28 días	X	
Invierno	Pasta	12:30 horas	48 horas	X	X
			7 días	X	X
			28 días	X	X
	Mortero		7 días	X	
			28 días	X	

Tabla C.1.- Toma de muestras de pastas y morteros y ensayos realizados

Para el análisis mediante SEM y RMN de la pasta se tomaron muestras en el momento de desmoldeo a 7 y 28 días, mientras que para el análisis con SEM del mortero las muestras se obtuvieron a los 7 y 28 días, coincidiendo con la caracterización mecánica a compresión y flexión del mortero.

Las pastas analizadas mediante las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si (RMN) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se realizaron, respectivamente, en el Departamento de Ingeniería Química de la UPC y en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona (UB), habiendo sido operados directamente por Dña. Joana Roncero.

Cabe mencionar que en esta tesis, para el caso de los ensayos de SEM y RMN, se mostrarán los resultados y las conclusiones obtenidas directamente por la autora Joana Roncero y se analizarán pero tomándolos solo como referencia [UPC-CMI-PROMSA, 2002] otorgándole el debido crédito a la autora.

Los detalles experimentales correspondientes a la dosificación empleada para la fabricación de pastas y morteros, secuencia de adición de materiales y procedimiento de amasado, toma de muestras y preparación de especímenes, se muestran en el **Capítulo 6**.

C.2.4 Ensayos de caracterización realizados

Los ensayos realizados a las pastas de cemento y morteros se han hecho con el fin de caracterizar las propiedades microestructurales a diferentes temperaturas, con el objeto de determinar el nivel de formación de C-S-H, principal producto de hidratación responsable del desarrollo de resistencia en el hormigón. Lo anterior, comparando pastas de cemento fabricadas en condiciones extremas con una pasta preparada en condiciones de referencia. A continuación se explican los métodos de estudio aplicados así como algunos detalles experimentales.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si [UPC-CMI-PROMSA, 2002]

Introducción

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si se emplea para caracterizar el estado de polimerización de los silicatos en la pasta de cemento. En este caso se emplea la técnica MAS (magic angle spinning) específica para materiales sólidos.

La técnica de RMN determina la energía necesaria para producir la inversión de espín (absorción de resonancia) de los átomos de ^{29}Si bajo la acción de un potente campo magnético. El entorno electrónico de los átomos de silicio afecta a la absorción de resonancia y, por tanto, la frecuencia que debe ser aplicada para invertir el espín. Los

espectros se representan en función de este desplazamiento de frecuencias relativo a un material estándar de referencia que se denomina *desplazamiento químico* (δ).

El empleo de MAS RMN proporciona información sobre la estructura de los silicatos (tetraedros SiO_4^{4-}) en la pasta de cemento. Las 5 posibles señales (con diferentes δ) obtenidas en un espectro RMN de ^{29}Si corresponden a diferentes entornos electrónicos del átomo de Si, que dependen de la longitud del enlace Si-O, el ángulo Si-O-Si y la naturaleza de los átomos vecinos. Los desplazamientos químicos dependen del grado de condensación de los tetraedros SiO_4^{4-} , es decir, del número de átomos de oxígeno compartidos por dos tetraedros (o la conectividad entre tetraedros) en un proceso conocido como polimerización inorgánica. Cada tipo de conectividad se denomina Q^n , donde n corresponde al número de átomos de oxígeno compartidos. Por tanto, las configuraciones que se pueden obtener son:

- Q^0 , donde el átomo de silicio no comparte ningún oxígeno (SiO_4^{4-})
- Q^1 , representa un tetraedro que comparte un oxígeno, es decir un dímero o silicato terminal en una cadena ($\text{Si}(\text{OSi})\text{O}_3^{3-}$).
- Q^2 , es un tetraedro que comparte dos átomos de oxígeno con otros dos tetraedros ($\text{Si}(\text{OSi})_2\text{O}_2^{2-}$), dando lugar a un grupo intermedio en una cadena.
- Q^3 , corresponde a silicatos intermedios que unen dos cadenas con tres átomos de oxígeno compartidos ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{O}^-$).
- Q^4 , indica la presencia de tetraedros que comparten todos sus oxígenos con otros 4 tetraedros ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), dando lugar a una configuración tridimensional.

Los desplazamientos químicos correspondientes a las cinco configuraciones descritas se muestran en la **tabla C.2**. Las fases anhidras de la pasta de cemento (C_3S , C_2S) corresponden al estado monomérico (Q^0), el cual experimenta un proceso de polimerización a medida que la hidratación transcurre, dando lugar a dímeros y cadenas de silicatos. Así, en las pastas de cemento se pueden detectar picos Q^1 y Q^2 , debidos a la hidratación y por tanto formación del gel C-S-H (principal producto de hidratación responsable del desarrollo de resistencia), así como Q^0 , indicando la presencia de material anhidro. A pesar de que la longitud media de las cadenas aumenta con la edad, a grandes edades permanece una alta proporción de dímeros Q^1 , siendo siempre mayor Q^1 que Q^2 .

Rango de desplazamientos químicos (ppm)				
Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
-66 a -74	-75 a -82	-85 a -89	-95 a -100	-103 a -115

Tabla C.2.- Rangos de desplazamientos químicos correspondientes a los tetraedros Q^n

Detalles experimentales

Los espectros ^{29}Si MAS RMN de las pastas de cemento se realizaron con un Espectrómetro Bruker AMX-300 MHz de alta resolución con rotores de circonio girando a 3990 Hz, con pulsos de 4 μs y 3 segundos de repetición entre barridos. Como material de referencia se empleó tetrametilsilano (TMS), de manera que los desplazamientos químicos fueron determinados con respecto al del TMS.

La técnica de RMN permite la cuantificación de las señales Q^n mediante la integración de los correspondientes picos. Para ello se determina el área relativa debida a la formación de C-S-H (área de los picos Q^1 y Q^2) con respecto al área del pico correspondiente a los silicatos anhidros (Q^0), denominada $A_{\text{C-S-H}}/A_0$, como muestra la [figura C.1](#).

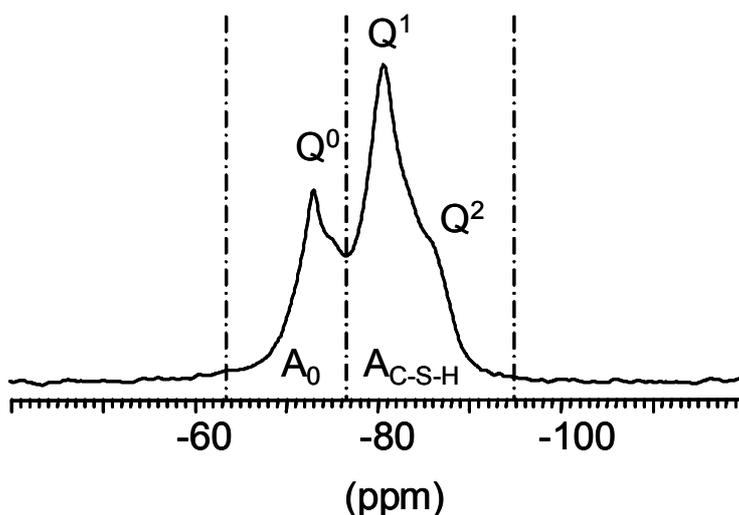


Figura C.1.- Método de integración de los espectros ^{29}Si MAS RMN

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Introducción y detalles experimentales

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) es una técnica de caracterización ampliamente empleada para obtener imágenes topográficas de la superficie de un material sólido. En esta técnica, un haz de electrones se acelera hasta obtener una longitud de onda similar a la distancia interatómica y se hace incidir sobre la superficie de la muestra difractándose. Un sistema de detección capta los electrones difractados y los transforma en una imagen monocromática que puede ser fotografiada o digitalizada.

La pasta de cemento endurecida es un sistema complejo con un alto grado de heterogeneidad formado por fases sólidas y poros y la técnica SEM permite observar su microestructura, así como la morfología de las diferentes fases anhidras e hidratadas. Para la observación de muestras mediante SEM es necesario exponer la muestra al vacío (aproximadamente 10^{-7} mm Hg).

Para la caracterización de las pastas de cemento se ha empleado un microscopio electrónico Hitachi S-2300 con una resolución de 4,5 nm. Se empleó un voltaje de aceleración de 15 kV. Las muestras consisten en pequeños fragmentos (0,2 cm³ aproximadamente) de pasta de cemento que fueron recubiertas con oro. La observación se hizo sobre superficies de fractura.

Los resultados obtenidos se muestran y analizan en los siguientes apartados de este anejo, asimismo se incluyen las conclusiones formuladas en esta fase experimental de la tesis.

C.3 RESULTADOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

C.3.1 Introducción

Como se mencionó anteriormente, los ensayos de caracterización de las pastas de cemento mediante Resonancia Magnética Nuclear, fueron realizados por Joana Roncero, por lo tanto, a efectos de esta tesis se mostraran los resultados obtenidos haciendo referencia siempre al texto del cual han sido tomados [UPC-CMI-PROMSA, 2002], otorgándole el debido crédito a la autora. De igual forma, en este trabajo se presentan los análisis de los resultados hechos por ella.

C.3.2 Resultados

Los espectros de las pastas estudiadas se muestran en la **figura C.2**. Las concentraciones relativas de las unidades Q^n están directamente relacionadas con el área bajo la curva del pico correspondiente en el espectro.

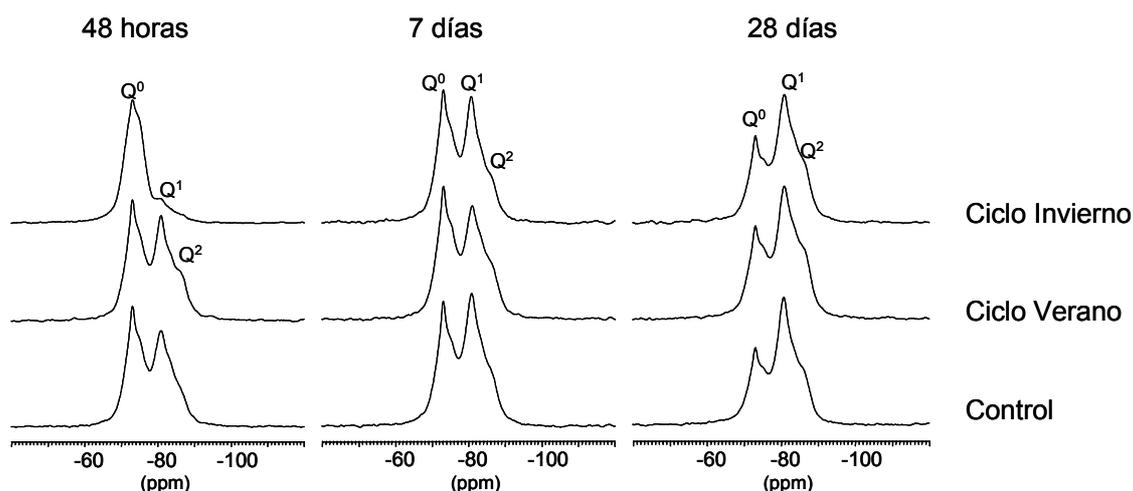


Figura C.2.- Espectros ^{29}Si MAS RMN de las pastas de cemento estudiadas

En la figura anterior se puede observar que la hidratación y, consecuentemente, la formación de C-S-H depende significativamente del ciclo de temperatura al que ha sido sometida la pasta especialmente a las edades más tempranas.

En las tres pastas se puede distinguir la señal Q^0 correspondiente a los silicatos anhidros del cemento en las tres edades estudiadas. Las señales Q^1 y Q^2 debidas a la formación del gel C-S-H se observan en todas las pastas a la edad de 7 y 28 días.

A la edad de 48 horas, se observa que la formación de C-S-H es mucho más evidente en la pasta sometida al ciclo de verano donde se distinguen claramente las señales Q^1 y Q^2 , que en la pasta control (referencia) donde se observa una menor

formación de Q^2 . Sin embargo, en la pasta sometida al ciclo de invierno, se observa muy poca formación de C-S-H como indica la leve señal Q^1 que se distingue en este espectro. En todos los casos se observa que Q^1 es siempre mayor que Q^2 .

Los espectros muestran, a la edad de 7 días, diferencias significativas entre las pastas estudiadas, distinguiéndose una mayor formación de C-S-H en la pasta de referencia cuando se compara con las pastas sometidas a ciclos de invierno y verano. Sin embargo, estas diferencias se atenúan a la edad de 28 días.

La técnica de RMN permite la cuantificación de las señales Q^n mediante la integración de los correspondientes picos. En este caso, como los tres picos obtenidos en el espectro se solapan, se puede emplear un método semi-cuantitativo para comparar los espectros de las diferentes pastas. Para ello se determina el área relativa debida a la formación de C-S-H (área de los picos Q^1 y Q^2) con respecto al área del pico correspondiente a los silicatos anhidros (Q^0), denominada A_{C-S-H}/A_0 . Los resultados de este proceso de integración se muestran en la **tabla C.3**.

Ciclo	Edad de la pasta		
	48 horas	7 días	28 días
Referencia	0,97	1,38	2,16
Verano	1,06	1,11	2,05
Invierno	0,19	1,06	2,18

Tabla C. 3.- Área relativa Q^1 y Q^2 respecto al área de Q^0 de las pastas de cemento

Los resultados de la tabla anterior, representados también en la **figura C.3**, muestran claramente las diferencias de polimerización de los silicatos de las pastas estudiadas y permiten observar, de forma relativa, las diferencias en cuanto a la velocidad de formación de C-S-H.

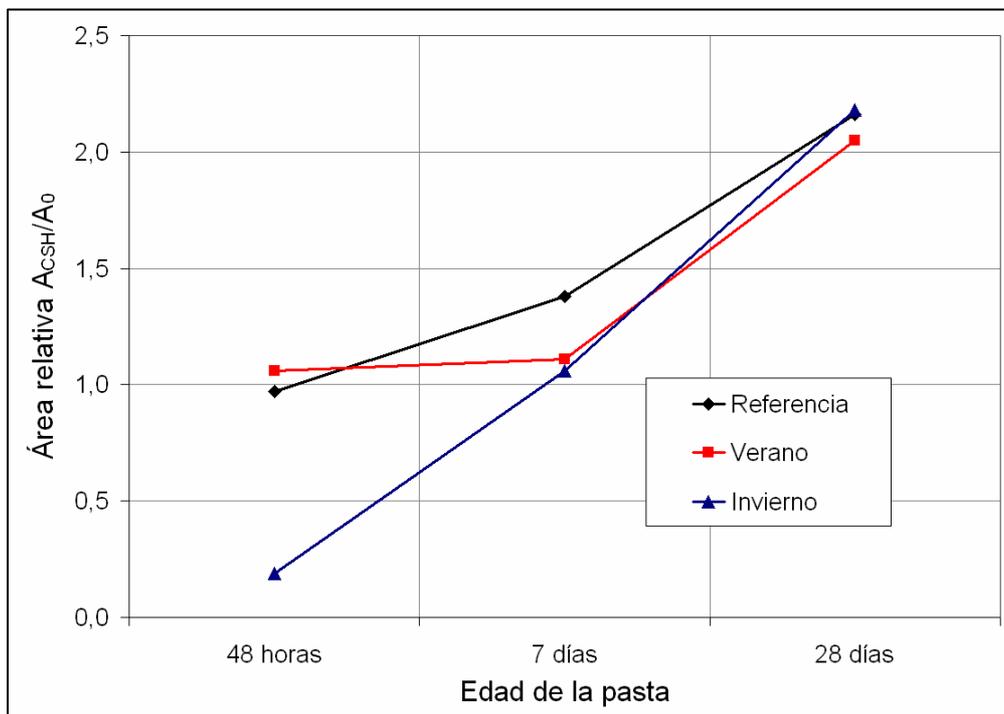


Figura C.3.- Área relativa A_{CSH}/A_0 de las pastas de cemento

En este sentido, se observa que la formación de C-S-H en la pasta de cemento sometida a condiciones de verano ocurre de forma acelerada durante las primeras 48 horas y, prácticamente, no progresa durante los primeros 7 días. A partir de los 7 días el comportamiento es similar al del resto de pastas estudiadas obteniéndose una cantidad de C-S-H similar a la de la pasta de referencia.

Por otro lado, la formación de C-S-H en la pasta de referencia y en la pasta sometida a condiciones de invierno ocurre de una forma más progresiva y continua, como muestra la figura anterior. La cantidad inicial (a la edad de 48 horas) de C-S-H formado en la pasta sometida a condiciones de invierno es significativamente menor aunque, debido a una mayor velocidad de formación, la cantidad de C-S-H formado después de 28 días es muy similar a la obtenida de la pasta control.

C.3.3 Análisis de los resultados

Los resultados obtenidos analizando las pastas de cemento mediante RMN permiten evaluar, en cierta medida, el efecto de las condiciones climáticas extremas sobre la microestructura y los procesos de hidratación del cemento.

El estudio basado en RMN muestra que, a pesar de que en las tres pastas estudiadas la cantidad de C-S-H formado a la edad de 28 días es similar, la evolución

del mismo hasta esta edad depende significativamente de las condiciones climáticas a las que ha sido sometida la pasta de cemento.

De esta manera, a la edad de 48 horas, la cantidad de C-S-H formado en la pasta sometida a condiciones de invierno es significativamente menor que la que se obtiene en la pasta de referencia y la pasta sometida al ciclo de verano, siendo mayor en este último caso. Sin embargo, en la pasta sometida a condiciones de verano la cantidad de C-S-H formado se mantiene aproximadamente constante entre 48 horas y 7 días, indicando una inhibición de los procesos de hidratación. Esto no ocurre en la pasta de referencia y la sometida a condiciones de invierno donde la cantidad de C-S-H aumenta, especialmente en la pasta sometida a condiciones de invierno. A partir de 7 días, las tres pastas evolucionan de forma similar, aunque la pasta sometida a ciclo de invierno muestra una velocidad de formación de C-S-H mayor que las otras dos pastas estudiadas.

Por otro lado, a la edad de 48 horas, el espectro de ^{29}Si RMN de la pasta sometida a condiciones de verano muestra una señal Q^2 más evidente que la pasta control indicando que la temperatura favorece la formación de cadenas formadas por más de dos iones silicato. Sin embargo, a esta edad, el C-S-H formado en la pasta control está compuesto fundamentalmente por dímeros. Esto indica que la temperatura, además de influir en la cantidad de C-S-H formado a edades tempranas también afecta a su morfología.

C.4 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

C.4.1 Introducción

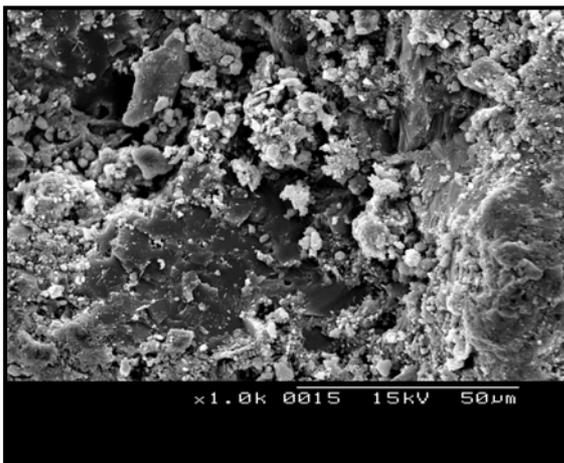
De igual forma que se hizo en el caso de los resultados de RMN, los ensayos de caracterización de las pastas de cemento mediante Microscopía Electrónica de Barrido, fueron realizados por Joana Roncero, por lo tanto, a efectos de esta tesis se mostraran los resultados obtenidos haciendo referencia siempre al texto del cual han sido tomados [UPC-CMI-PROMSA, 2002], otorgándole el debido crédito a la autora. De igual forma, en este trabajo se presentan los análisis de los resultados hechos por ella.

C.4.2 Microestructura de la pasta de referencia

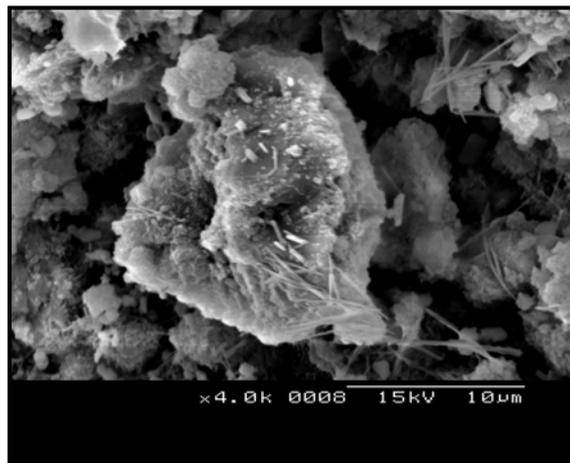
Edad de 48 horas

La pasta de referencia muestra, a la edad de 48 horas, una microestructura caracterizada por el desarrollo de C-S-H recubriendo las originales partículas de cemento (**fotografía 1**) que aún pueden distinguirse en algunos casos como muestra la **fotografía 2**.

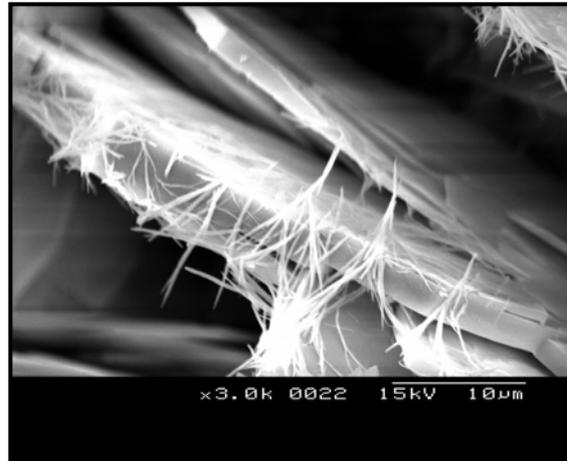
También se observa, en la **fotografía 2**, la formación de pequeños cristales de etringita sobre una partícula de cemento parcialmente anhidra. Destaca, además, la formación de grandes cristales hexagonales de portlandita en las zonas menos densas sobre los que se ha depositado el residuo seco del aditivo polifuncional empleado, como puede verse en la **fotografía 3**.



*Fotografía 1.- Referencia, 48 horas
(x 1000 – 50 µm)*



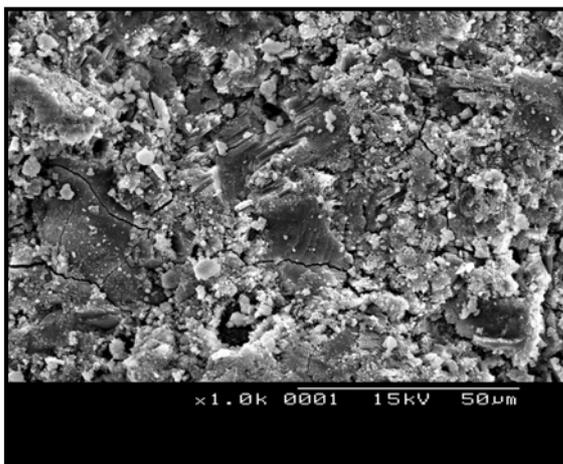
*Fotografía 2.- Referencia, 48 horas
(x 4000 – 10 µm)*



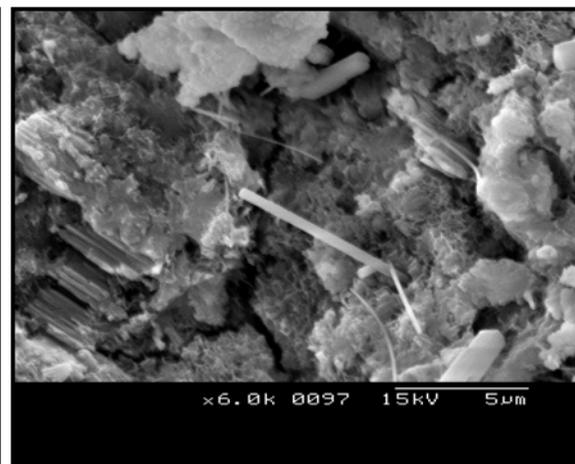
*Fotografía 3.- Referencia, 48 horas
(x 3000 – 10 µm)*

Edad de 7 días

A la edad de 7 días, se observa en la **fotografía 4** el extensivo crecimiento de C-S-H recubriendo los granos originales de cemento que ya no pueden distinguirse. Se observan algunos cristales de etringita como muestra la **fotografía 5**.



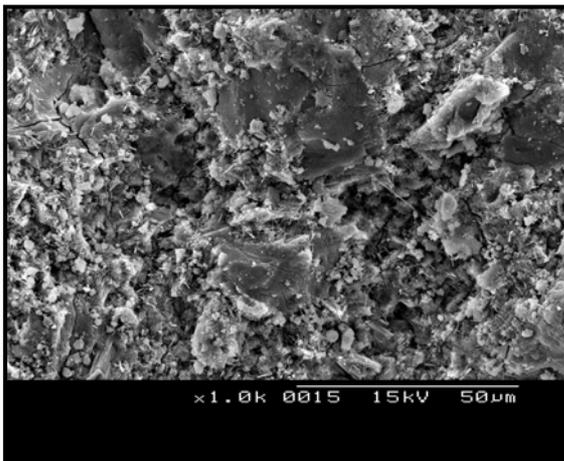
*Fotografía 4.- Referencia, 7 días
(x 1000 – 50 µm)*



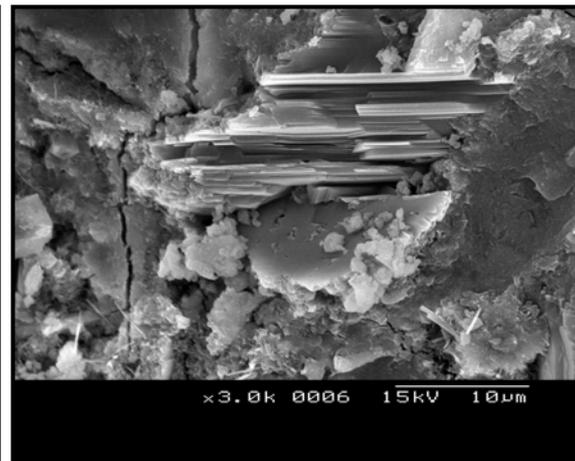
*Fotografía 5.- Referencia, 7 días
(x 6000 – 5 µm)*

Edad de 28 días

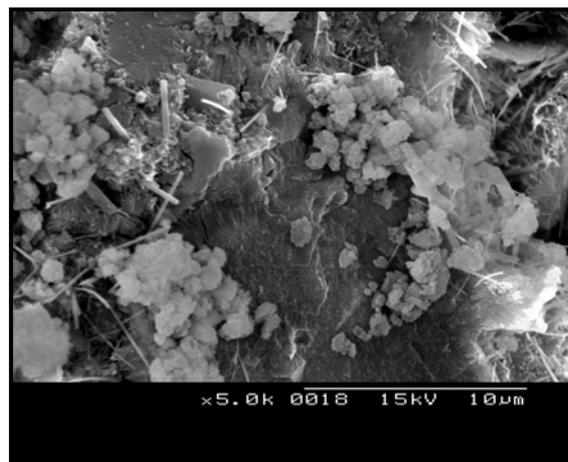
La microestructura de la pasta de referencia a la edad de 28 días muestra un aspecto muy similar a la de la edad de 7 días con una microestructura muy homogénea como se puede ver en la **fotografía 6**. Se puede observar, en la **fotografía 7**, la formación de portlandita en forma de agrupaciones masivas de placas hexagonales paralelas al plano basal. Se observan también algunos pequeños cristales de etringita (**fotografía 8**).



*Fotografía 6.- Referencia, 28 días
(x 1000 – 5 µm)*



*Fotografía 7.- Referencia, 28 días
(x 3000 – 10 µm)*

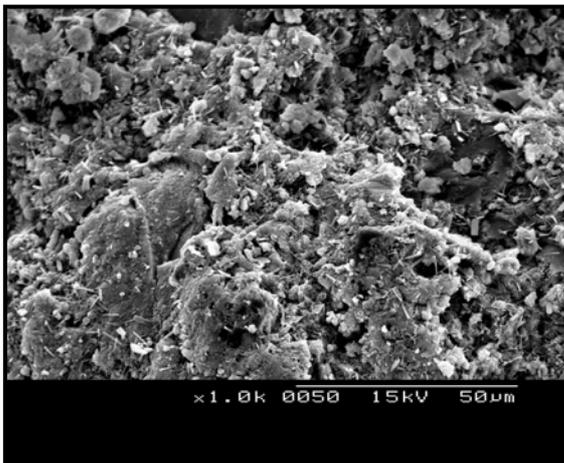


*Fotografía 8.- Referencia, 28 días
(x 5000 – 10 µm)*

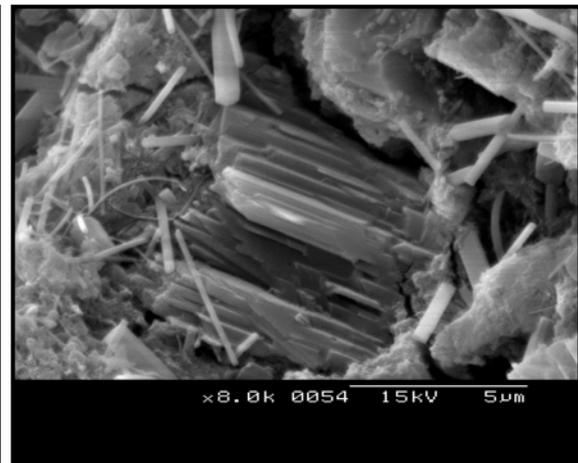
C.4.3 Microestructura de la pasta de verano

Edad de 48 horas

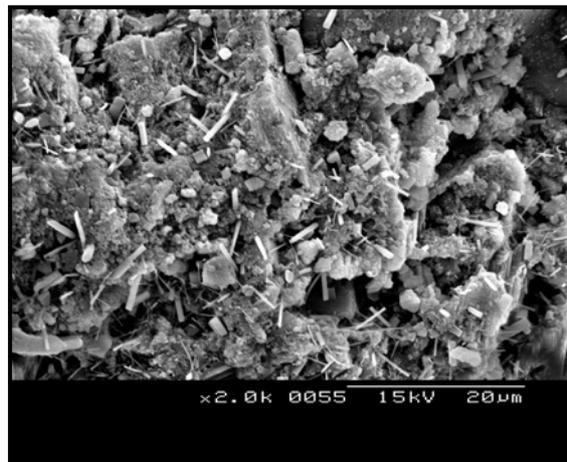
La pasta de cemento sometida a condiciones extremas de verano muestra, a la edad de 48 horas, una gran integridad debido a la extensiva formación de C-S-H recubriendo las originales partículas anhidras de cemento como muestra la **fotografía 9**. Se observan, también, agrupaciones masivas de portlandita (**fotografía 10**) y una gran cantidad de cristales de etringita (**fotografía 11**).



*Fotografía 9.- Ciclo verano, 48 horas
(x 1000 – 50 µm)*



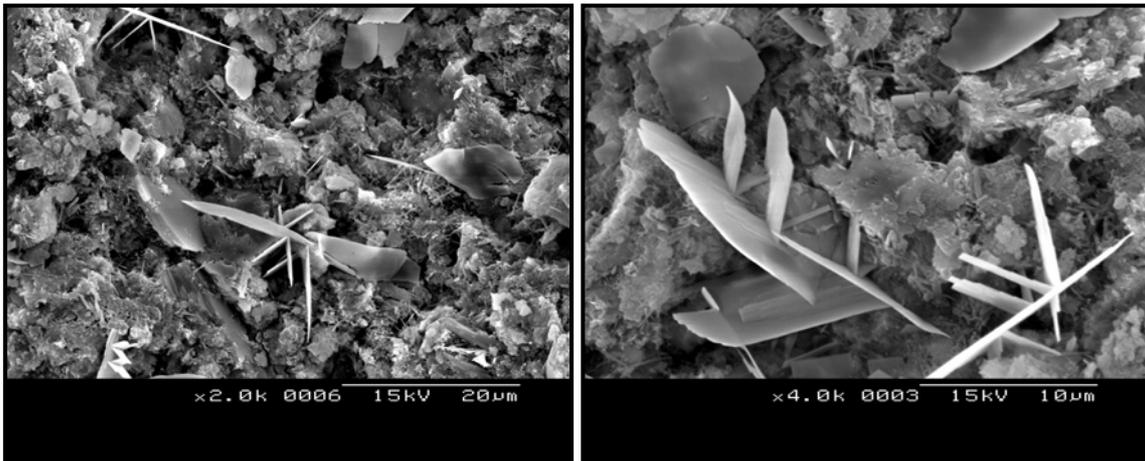
*Fotografía 10.- Ciclo verano, 48 horas
(x 8000 – 5 µm)*



*Fotografía 11.- Ciclo verano, 48 horas
(x 2000 – 20 µm)*

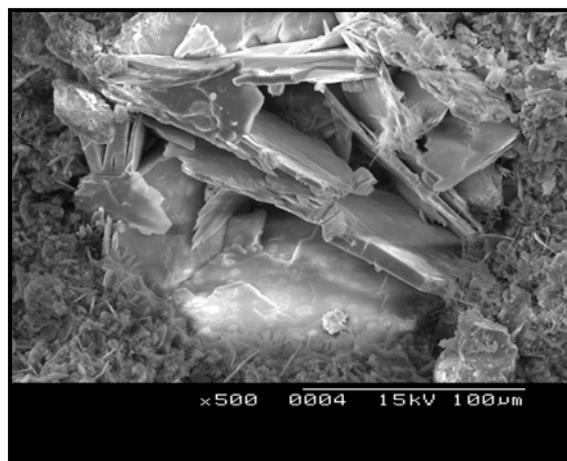
Edad de 7 días

Destaca, en la pasta sometida a condiciones de verano a la edad de 7 días, la formación de numerosos cristales en forma de placas entrecruzadas formando un ángulo entre si de 60° , como muestran las **fotografías 12** y **13**. Esta forma de cristalización permite intuir que puede tratarse de una fase de tipo AF_m que se forma como consecuencia de la reacción de los aluminatos anhidros con la etringita debido a una disminución de la concentración de sulfatos en solución. Sin embargo, se requieren otros ensayos adicionales para confirmar este aspecto. Por otro lado, se observan grandes cristales de portlandita en las zonas menos densas de la muestra (**fotografía 14**).



*Fotografía 12.- Ciclo verano, 7 días
(x 2000 – 20 µm)*

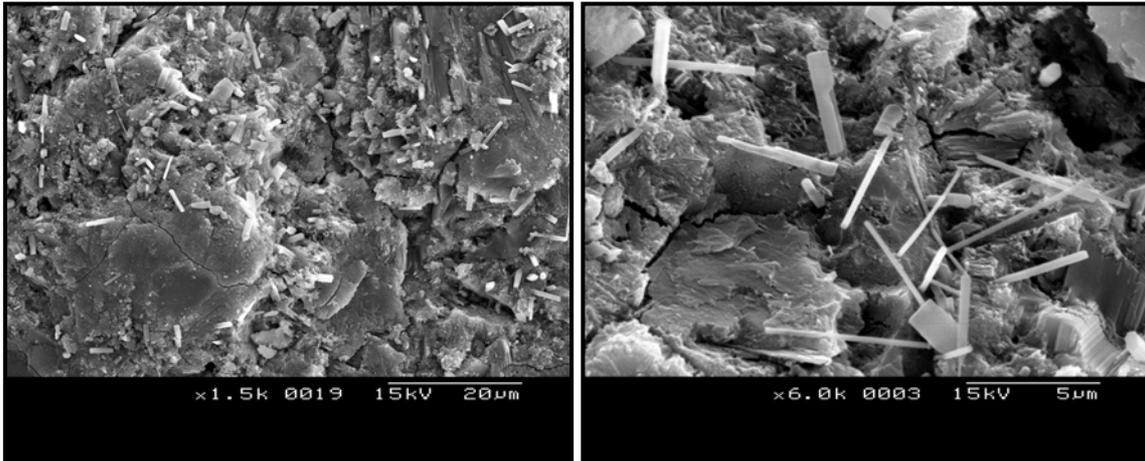
*Fotografía 13.- Ciclo verano, 7 días
(x 4000 – 10 µm)*



*Fotografía 14.- Ciclo verano, 7 días
(x 500 – 100 µm)*

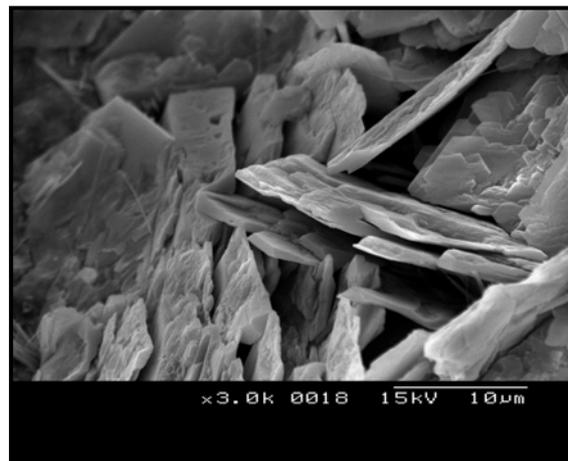
Edad de 28 días

La pasta de cemento sometida a condiciones de verano muestra, a la edad de 28 días, un crecimiento extensivo de C-S-H (**fotografía 15**) sobre el que se observa una gran cantidad de cristales de etringita (**fotografía 16**). Asimismo, se observa la formación de grandes cristales de portlandita en las zonas menos densas como es el caso de los mostrados en la **fotografía 17**, que se encuentran en la superficie de un poro de aire ocluido.



*Fotografía 15.- Ciclo verano, 28 días
(x 1500 – 20 µm)*

*Fotografía 16.- Ciclo verano, 28 días
(x 6000 – 5 µm)*

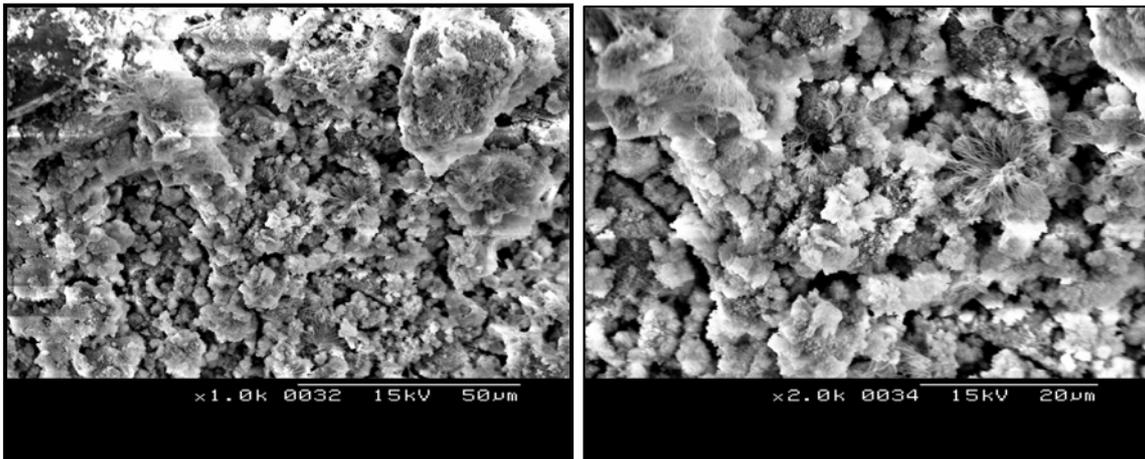


*Fotografía 17.- Ciclo verano, 28 días
(x 3000 – 10 µm)*

C.4.4. Microestructura de la pasta de invierno

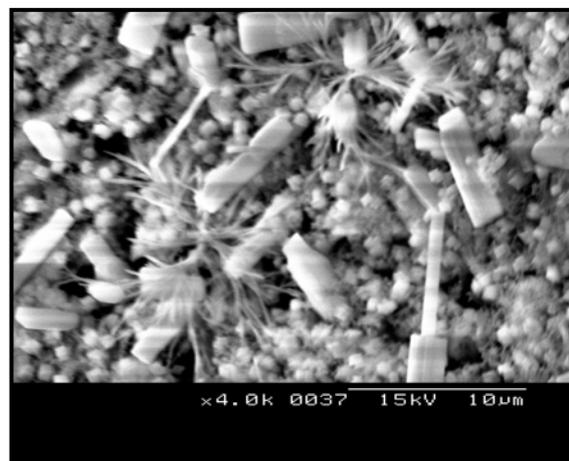
Edad de 48 horas

Como se puede observar en las **fotografías 18 y 19**, la pasta de cemento sometida a condiciones de invierno muestra, a la edad de 48 horas, una microestructura caracterizada por una baja cohesión entre las partículas parcialmente anhidras del cemento debido a la escasa formación de C-S-H. Destaca la presencia de numerosos y diminutos cristales con morfología cúbica, así como cristales prismáticos de mayor tamaño que podrían corresponder a algún tipo de “hidrogarnet” y/o sulfato cálcico, aunque la confirmación de este aspecto requiere otros estudios adicionales (**fotografía 20**). También se observan pequeños cristales de etringita. No se han detectado cristales de portlandita.



*Fotografía 18.- Ciclo invierno, 48 horas
(x 1000 – 50 µm)*

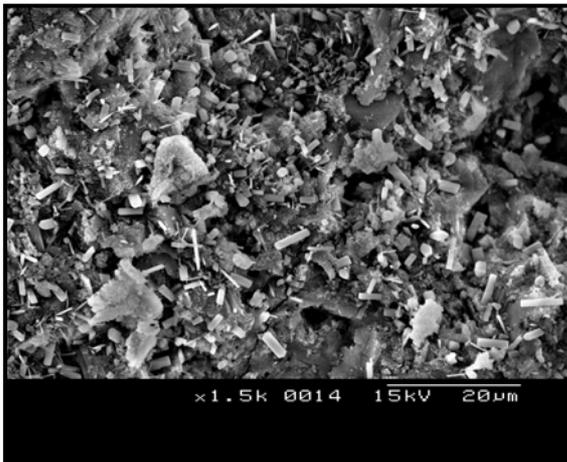
*Fotografía 19.- Ciclo invierno, 48 horas
(x 2000 – 20 µm)*



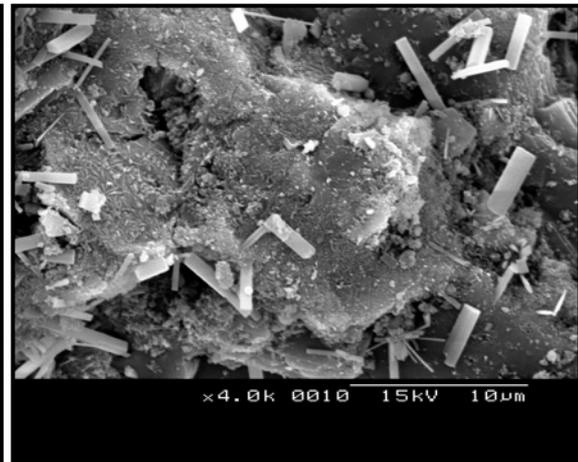
*Fotografía 20.- Ciclo invierno, 48 horas
(x 4000 – 10 µm)*

Edad de 7 días

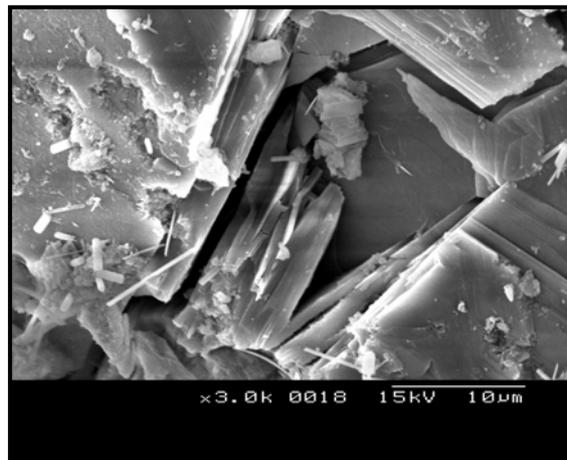
A la edad de 7 días, se observa el desarrollo del C-S-H recubriendo los originales granos de cemento y una gran cantidad de cristales prismáticos así como cristales de etringita distribuidos por la zona de fractura observada a través de SEM, como muestra la **fotografía 21** y en detalle, la **fotografía 22**. Destaca, también, la presencia de grandes cristales de portlandita en las zonas menos densas de la pasta (**fotografía 23**).



*Fotografía 21.- Ciclo invierno, 7 días
(x 1500 – 20 µm)*



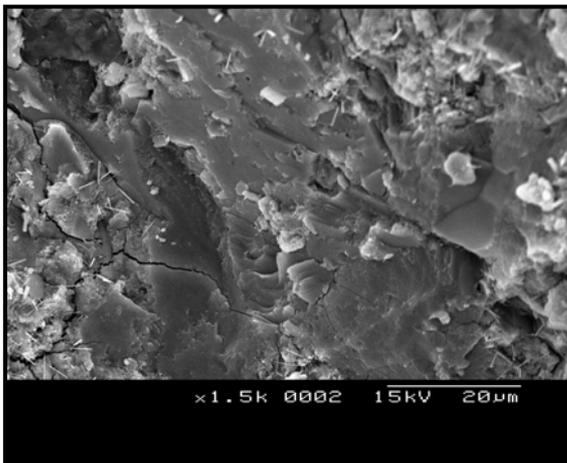
*Fotografía 22.- Ciclo invierno, 7 días
(x 4000 – 10 µm)*



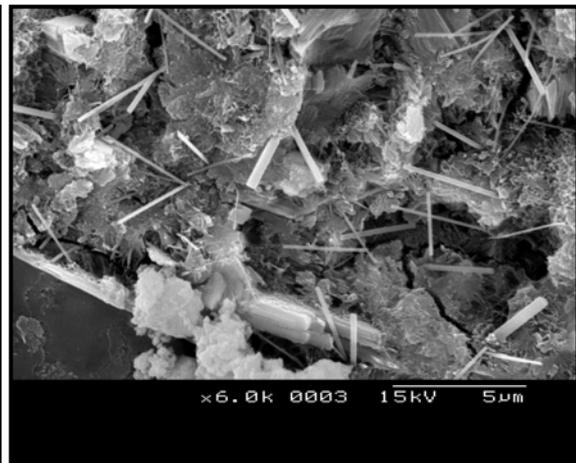
*Fotografía 23.- Ciclo invierno, 7 días
(x 3000 – 10 µm)*

Edad de 28 días

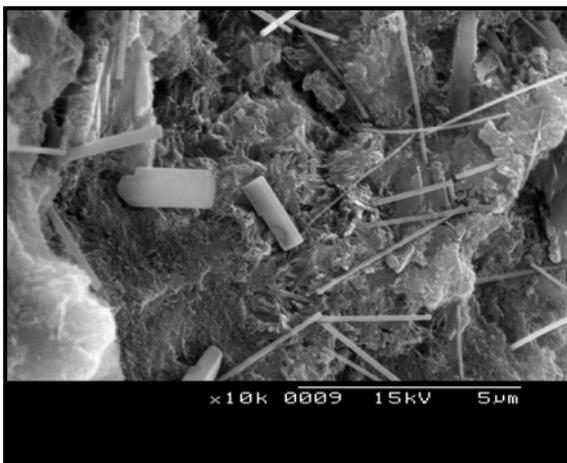
A la edad de 28 días, la pasta muestra una microestructura caracterizada por la formación de C-S-H con un aspecto muy denso y compacto, como se puede observar en la **fotografía 24**. Se observan también los cristales de etringita en forma de barras (**fotografía 25**) junto con algunos cristales de aspecto prismático (**fotografía 26**) cuya identificación requiere el empleo de otras técnicas de caracterización. Asimismo, se observa la formación de numerosos cristales de portlandita en forma de agrupaciones masivas como muestra la **fotografía 27**.



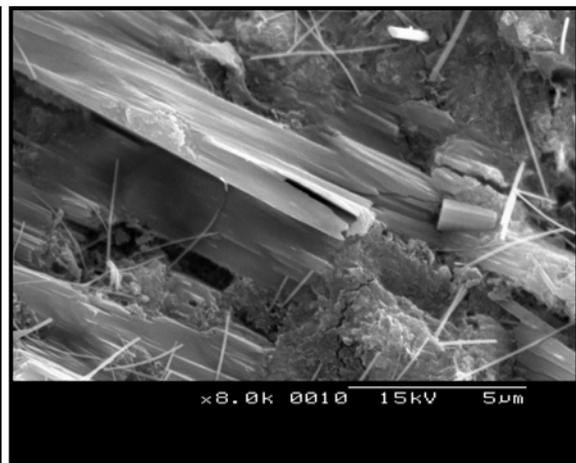
*Fotografía 24.- Ciclo invierno, 28 días
(x 1500 – 20 µm)*



*Fotografía 25.- Ciclo invierno, 28 días
(x 6000 – 5 µm)*



*Fotografía 26.- Ciclo invierno, 28 días
(x 10000 – 5 µm)*



*Fotografía 27.- Ciclo invierno, 28 días
(x 8000 – 5 µm)*

C.4.5 Análisis de los resultados

Los resultados obtenidos analizando las pastas de cemento mediante SEM permiten evaluar, en cierta medida, el efecto de las condiciones climáticas extremas sobre la microestructura y los procesos de hidratación del cemento.

Los resultados obtenidos indican, a la edad de 48 horas, un mayor desarrollo microestructural en la pasta de referencia y en la pasta sometida a condiciones de verano. En estos casos la formación de gel C-S-H recubriendo las originales partículas de cemento es evidente. Sin embargo, en la pasta sometida a condiciones de invierno se pueden distinguir claramente los granos anhidros de cemento escasamente unidos entre sí. La formación de portlandita que ocurre simultáneamente con la del C-S-H confirma estas observaciones ya que en la pasta sometida a condiciones de invierno no se han observado cristales de portlandita mientras que las otras dos pastas muestran, a la edad de 48 horas, grandes cristales de portlandita en forma de cristales aislados o agrupaciones masivas de placas hexagonales. Estas observaciones confirman los resultados obtenidos mediante RMN.

Se observa, sin embargo, una mayor cantidad de cristales de etringita en forma de barras en la pasta sometida a condiciones de verano a la edad de 48 horas cuando se compara con la pasta control, los cuales, además, son de mayor tamaño.

A la edad de 7 días, las tres pastas estudiadas muestran una microestructura caracterizada por un evidente desarrollo de C-S-H que recubre las originales partículas de cemento. Sobre la superficie de fractura de cada pasta se observan diferentes fases cristalinas cuya naturaleza, morfología y tamaño dependen significativamente de las condiciones de curado. En este sentido, en la pasta de referencia se observan muy pocos cristales de etringita en forma de pequeñas barras. Sin embargo, en la pasta sometida a condiciones de invierno se observa una mayor cantidad de cristales de etringita que son, además, de mayor tamaño; y están acompañados por otra fase que se presenta en forma de pequeños cristales prismáticos. Por otro lado, en la pasta sometida a condiciones de verano se observan unos cristales en forma de placas entrecruzadas acompañados por escasos cristales de etringita.

A la edad de 28 días, las diferencias entre las tres pastas estudiadas son poco significativas, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante RMN, y radican principalmente en el tipo de fases cristalinas observadas sobre la superficie de fractura formada por un extensivo crecimiento de C-S-H. De esta manera, la pasta de referencia muestra pocos cristales de etringita que son más abundantes y de mayor tamaño en el caso de la pasta sometida a condiciones de verano. Sin embargo, no se observan los cristales en forma de placas entrecruzadas observados a la edad de 7 días. Por otro lado, en la pasta sometida a condiciones de invierno se observan numerosos cristales de etringita en forma de finas barras acompañados por cristales de tipo prismático que ya fueron observados a la edad de 7 días.

En resumen, los estudios realizados mediante RMN y SEM en pastas de cemento sometidas a diferentes condiciones climáticas ponen de manifiesto ciertas diferencias en la cantidad y morfología del gel amorfo C-S-H, principal producto de hidratación responsable del desarrollo de resistencias, especialmente hasta la edad de 7 días. Sin embargo, a la edad de 28 días estas diferencias son menos significativas.

Por otro lado, en las tres edades estudiadas (48 horas, 7 y 28 días), las diferencias más apreciables entre las tres pastas tienen lugar en la formación de las diferentes fases cristalinas. Estas fases, aunque no contribuyen de forma significativa al desarrollo de resistencias en la pasta de cemento, ponen de manifiesto la existencia de diferentes procesos de cristalización y la influencia de la temperatura en las reacciones de hidratación del cemento.

C.5 CONCLUSIONES

Después de la realización de esta campaña experimental sobre el estudio de la influencia de la temperatura ambiental sobre las propiedades microestructurales de morteros y pastas, las siguientes conclusiones pueden ser hechas:

- Las condiciones climáticas extremas influyen en el desarrollo microestructural y la formación del gel C-S-H, principal producto de hidratación responsable del desarrollo de resistencias, especialmente en las edades más tempranas.
- La formación de gel C-S-H ocurre de forma continuada y progresiva en la pasta de referencia y en la pasta sometida a condiciones de invierno. Sin embargo, en la pasta sometida a condiciones de verano la cantidad de C-S-H formado no aumenta entre 48 horas y 7 días indicando una inhibición de las reacciones de hidratación. Posteriormente evoluciona de forma similar a las otras dos pastas.
- A la edad de 48 días, la cantidad de C-S-H formado, así como su morfología, depende significativamente de las condiciones climáticas. Así, la pasta sometida a condiciones de invierno muestra, mediante RMN, una escasa formación de C-S-H, mientras que en la pasta de referencia y en la sometida a condiciones de verano la formación de C-S-H es muy significativa, tal y como confirman los resultados obtenidos mediante SEM.
- La cantidad de C-S-H formado a la edad de 28 días es similar en las tres pastas estudiadas indicando niveles de hidratación parecidos en las tres muestras. Asimismo, a esta edad, las pastas muestran microestructuras caracterizadas por un extensivo crecimiento de C-S-H cuyas principales diferencias radican en la morfología, composición y tamaño de las diferentes fases cristalinas, las cuales, en principio, no contribuyen de manera significativa al desarrollo de resistencias.