Microestructura de un material compuesto basado en una matriz de cemento reforzado con fibras de polipropileno

Microstructure of a cement matrix composite reinforced with polypropylene fibers

J. Ma. RINCÓN (*), M. ROMERO (*), M. HERNÁNDEZ-CRESPO (*), R. TALERO (*), A. GARCÍA SANTOS (**)

(*) Instituto de Ciencias de la Construcción E.duardo Torroja (CSIC), Madrid
(**) Escuela de Arquitectura, Universidad Politécnica, Madrid

Persona de contacto/*Corresponding author*: jrincon@ietcc.csic.es

Fecha de recepción: 27-VIII-02
Fecha de aceptación: 2-IV-03

ESPAÑA

RESUMEN

Se ha llevado a cabo una observación microestructural detallada de un material compuesto de fibras de polipropileno embebidas en una matriz de cemento usando los nuevos tipos de microscopía electrónica de barrido, tales como: un microscopio electrónico medioambiental (acrónimo en inglés: ESEM) y uno de emisión de campo (acrónimo en inglés: FESEM). La microestructura de las diferentes fases que componen la matriz es muy heterogénea, aunque hay una distribución uniforme de las fibras dentro de ellas. La superficie de este material compuesto es diferente después del fraguado, curado y endurecimiento según qué zonas estén o no en contacto con las paredes del molde. La interfase entre las diferentes fases cristalinas de la matriz de cemento y las fibras dispersadas se ha observado a diferentes aumentos, comprobándose compatibilidad entre la matriz y las fibras poliméricas. Las propiedades de resistencia mecánica (tanto a flexión como a compresión) han sido también evaluadas, comprobándose la mejora de las mismas con el uso como aditivo de Melamina Formaldehido con lo que se consigue un reforzamiento de la matriz cementante en este material compuesto.

SUMMARY

The present investigation deals with the microstructural characterization of a composite material, which is comprised of polypropylene fibers in an cement matrix, by means of environmental scanning electron microscopy (ESEM) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The microstructure of the different phases that compose the matrix is very heterogeneous, though there is a uniform distribution of the fibers inside it. The surface of this composite is different after setting, cured and hardening depending if the zone is or not in touch with the walls of the mould. The interface between the different crystalline regions of the cement matrix and the dispersed fibers shows compatibility between the matrix and the polymeric fibers. The mechanical properties (compression and bending strength) have also been evaluated. The use of melamine formaldehyde as additive leads to a reinforcement of the cement matrix and to the improvement of the mechanical properties.

PALABRAS CLAVE: material compuesto polímero/cemento (PMCs), microestructura, polipropileno, microscopía electrónica, ESEM, FESEM.

KEYWORDS: *polymer/cement composite (PMCs), microstructure, polypropylene, electron microscopy, ESEM, FESEM*

1. INTRODUCCIÓN

Desde tiempos históricos ha existido una tradición de reforzar los materiales de construcción a base de mezclar diversos tipos de fibras con matrices de tipo inorgánico como es el caso de los adobes, yesos, etc... (1-3). Se han utilizado diversas fibras tanto naturales, como poliméricas o incluso metálicas (acero) (4-6).

En este sentido el reforzamiento con fibras de polímeros, tales como el polipropileno, ha tenido bastante relevancia en EEUU y una gran aceptación, debido a su relativa-

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

mente bajo costo, facilidad de adición en las mezclas y ausencia de problemas de corrosión a largo plazo, como es el caso de los refuerzos realizados con fibras de acero (7-8). Existen varias posibilidades de incrementar las propiedades mecánicas de matrices de cemento: a) Aumentar la superficie de contacto entre la matriz y la fase dispersa (caso de introducción de un árido) disminuyendo la porosidad interna, lo que da lugar a un aumento de la resistencia mecánica, aunque esta adición supone un aumento del peso; o bien: b) Añadir fibras para facilitar una distribución uniforme de las tensiones internas de rotura, lo que da lugar a que la resistencia a la flexión y compresión aumente.

De hecho, ambos procedimientos operan de manera combinada en los materiales compuestos de fase dispersa, permitiendo la obtención de materiales compuestos óptimos. En cualquier caso, el segundo procedimiento añadiendo fibras como material dispersante es el más utilizado, pues permite reducir el peso del material compuesto. Hoy en día es ya bien conocido científicamente el efecto del refuerzo por dispersión de fibras metálicas (6) o poliméricas (7-8) en matrices de cemento, con lo que se incrementa la resistencia a la tracción, a la flexión y al impacto, consiguiéndose además una reducción de la retracción al secado y de la fluencia del cemento.

La observación microestructural de este tipo de materiales compuestos puede aportar información muy útil no sólo acerca de la compatibilidad de la fase dispersa y la matriz, sino que además permite visualizar el grado de corrosión que puede sufrir la fase dispersa, su distribución y cualquier tipo de interacción de dicha fase con la matriz, permitiendo una mayor comprensión del efecto de reforzamiento mecánico de estos materiales. Aunque la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) convencional se ha convertido en un instrumento de uso rutinario (9-10), nuevas variantes de dicha técnica tales como: la Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM, en su acrónimo en inglés) y la, también denominada, "Medioambiental" (ESEM, en su acrónimo en inglés) permiten realizar observaciones con mejor resolución en materiales compuestos con matrices hidratadas, simplificando además el método de preparación de muestras y evitando artefactos durante la observación (11). Se ha pretendido, pues, en esta investigación realizar una caracterización microestructural de un material compuesto desarrollado a base de fibras de polipropileno, embutidas éstas en una matriz de cemento u hormigón de grano fino y en el que se ha usado además Melamina Formaldehído como aditivo, para facilitar la compatibilidad entre las fibras y la matriz cementante (12).

2. METODOLOGÍA

Como matriz se ha usado un cemento CEM tipo II/B-M/32,5 y que según las Normas Españolas de Cementos UNE 80301 y UNE-ENV 197-1 IN se compone de clínker Portland = 68%; puzolana natural = 20%; $CaCO_3$ = 12% y sulfatos en un 3,07% (expresados como SO_3) y sin contenido de cloruros. El mortero se ha preparado según la Norma UNE 196-1, utilizando, por una parte, cemento del tipo indicado, tres partes de arena normalizada en masa y con una relación agua/cemento de 0,50; siendo el agua de amasado potable de pH neutro. La fase dispersa ha sido un polipropileno en fibras cortas de 20 mm. de longitud. En algunas de las probetas obtenidas se ha usado como agente de dispersión: Melamina Formaldehído (MF) (Melment F-10), que permite reducir la cantidad de agua en la mezcla, manteniendo la plasticidad. Además, se han agregado porcentajes de fibra de polipropileno desde 0,1 al 3% en peso en relación a la masa de cemento y que se han denominado como "adiciones unitarias". Las denominadas "adiciones binarias" se formularon también con estos porcentajes de fibra y con 0,5% del agente dispersante citado (12). La Tabla I recoge las dosificaciones y composiciones, así como el tiempo de curado utilizado en cada serie de probetas.

La fabricación de las probetas de laboratorio para esta investigación se efectuó según la Norma Española UNE 83502-88 (AENOR, Ensayos de Hormigón y Mortero, Tomo 10-Construcción, Recopilación de Normas UNE, 1998), añadiendo la fibra mientras la pasta se mezcla mecánicamente y girando de manera que la distribución de las fibras sea uniforme. Las probetas de dimensiones: 40x40x160 mm tipo Standard, se almacenaron en condiciones de laboratorio de 20 ± 5 °C y humedad relativa superior al 60% durante 48 horas, después de su obtención. Las resistencias mecánicas a flexión y compresión se han determinado de acuerdo con la citada norma UNE EN 196-1.

La caracterización microestructural por las diversas técnicas de microscopía electrónica antes indicadas se ha realizado sobre la muestra binaria del material compuesto conteniendo 2% en peso de fibras y con adición de 0,5% de MF correspondiente a un tiempo de curado de 28 días (Tabla I) sobre una probeta prismática de aproximadamente 10x3x3 cm^3, que ha sido sometida a un ensayo previo de rotura a flexión. En dicha probeta fracturada se pueden ver, tanto en la superficie de contacto con el molde, como en la superficie de fractura y a simple vista, "madejas" de fibras de polipropileno embutidas en la matriz cementante. La Figura 1, que es representativa de todas las probetas obtenidas, presenta un esquema de las diversas partes de donde se extrajeron las muestras para su examen microestructural. La zona A corresponde a una laja desprendida de la superficie superior, no en contacto con el molde; la zona B a la superficie de fractura producida como consecuencia del ensayo de rotura; la zona C a una superficie en contacto con el molde; la D a una zona inferior de la probeta que se ha expandido y la zona E a la

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

TABLA I

Composiciones del material compuesto: fibra de polipropileno (FPP) en matriz de cemento tipo II/B-M/32,5 con tiempos de curado ensayados

Series de muestras	Intervalo de adición fase dispersa: fibras (FPP)* (% en peso)	Aditivo de Melamina Formaldehído (MF)	Tiempo de curado (días)
Unitaria	0,1- 3	---	7
Unitaria	0,1- 3	---	28
Binaria	0,1- 3	0,5	7
Binaria	0,1- 3	0,5	28

* Se ensayaron nueve proporciones consecutivas en el intervalo indicado

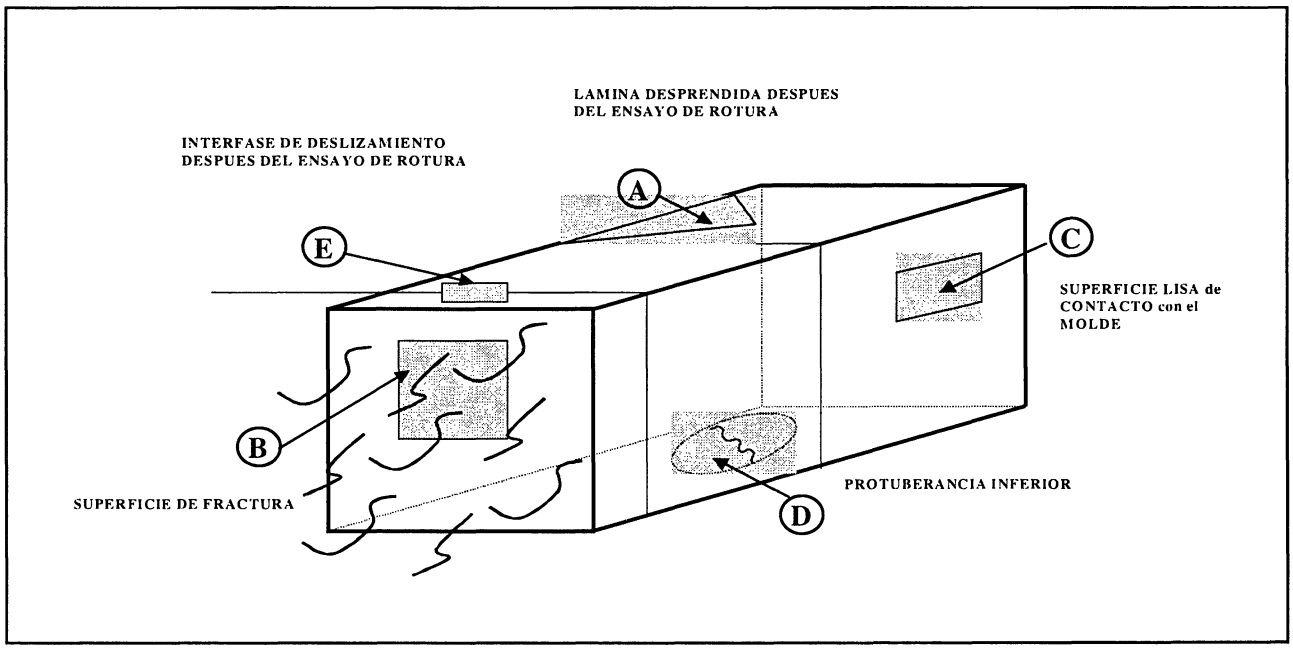

Figura 1.- Dibujo esquemático de la probeta a partir de la cual se han extraído las muestras para la caracterización microestructural por microscopía electrónica.

zona de interfase de un área de deslizamiento producido a lo largo de la probeta después de su rotura.

El examen microestructural se ha llevado a cabo tanto por Microscopía Electrónica de Barrido Medioambiental (ESEM), como por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) utilizando los siguientes equipos respectivamente: Philips XL-30 y Hitachi S-4100.

Las muestras de matriz cementicia para su examen por microscopía electrónica de barrido presentan los siguientes inconvenientes:

1) Tanto los materiales de partida como los productos de reacción no son conductores.

2) La estructura intrínseca de las fases que se producen durante el proceso de hidratación contiene importantes cantidades de agua.

Por tanto, hasta la fecha, para llevar a cabo observaciones de este tipo de muestras por SEM convencional deben de usarse métodos de preparación adecuados y específicos. En primer lugar, los procesos de hidratación deben "congelarse" removiendo el agua, lo cual presenta

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

sus dificultades, ya que es imposible garantizar si el estado "congelado" es representativo del proceso en sí, especialmente en las primeras etapas. Así pues, si se logra "detener" éste, la observación por SEM representa un estado instantáneo y no el proceso real. El mismo problema se presenta si se usan métodos criogénicos de preparación de muestras. Por otro lado, para prever que este tipo de muestras no conductoras se carguen durante la observación, deben ser recubiertas con una fina lámina de carbón u otro elemento conductor por evaporación o técnicas de "sputtering" a bajo vacío. En este proceso de preparación, las muestras se suelen deshidratar parcialmente. Así pues, con los métodos habituales de preparación para la observación por SEM de muestras de matriz de cemento, la estructura intrínseca de las fases hidratadas en su etapa incipiente de crecimiento puede quedar "oculta", incluso el material del recubrimiento puede formar su propia estructura, dando lugar a interpretaciones incorrectas. Además, el alto vacío de un microscopio SEM convencional puede producir modificaciones por procesos de contracción, incluso en cementos con más de diez años de edad.

La solución definitiva a los problemas que plantea la observación de cementos a elevados aumentos viene dada con los nuevos microscopios electrónicos de barrido que trabajan en condiciones medioambientales (ESEM) y/o con filamentos de emisión de campo (FESEM) (13). Así pues, la introducción de la tecnología ESEM, acoplada con un SEM de alta resolución con filamento de emisión de campo ha traído consigo una gran expansión de las posibilidades de investigación en el campo de los materiales de construcción, sus patologías y en la conservación de monumentos, así como en el campo de la Arqueometría de materiales de construcción. Aplicando este nuevo tipo de microscopios electrónicos es posible estudiar las reacciones de un material de construcción en condiciones reales de uso. Así, ha sido posible estudiar, a escala de aumentos de nanómetros, el comportamiento de la fase C_3S (C = CaO, S = SiO_2) que se da en el clínker de un cemento Portland convencional, lo que ha supuesto una importante contribución para una mejor comprensión de los mecanismos de hidratación de las fases cementicias (14).

Especialmente en las primeras etapas de la hidratación los microscopios ESEM-FEG con filamento de emisión de campo (FEG), podrían también ser útiles para investigar el comportamiento de acción y reacción de los aditivos del cemento, tales como: aceleradores del fraguado, agentes humectantes, etc. así como sus efectos en la capa de reacción (membrana) que se forma cuando se hidratan los silicatos y aluminatos de calcio. Un microscopio medioambiental trabaja en una atmósfera de vapor de agua que es casi la misma que en las condiciones encontradas en procesos reales, lo que hace que este método también útil para la investigación de otros materiales de construcción tales como: yesos, cal, madera, ladrillos, etc...(11)

En el caso del material compuesto de fibras FPP/cemento que nos ocupa, se utilizó un microscopio ESEM, observando las muestras a 20 kV de tensión de aceleración, 20 µA de corriente de haz y con una presión de vapor de agua de 5,0 Tor, utilizando, como es habitual en este tipo de instrumento, un Detector de Electrones Secundarios de Presión de Gas (GSED) (14).

Por otro lado, el empleo además de un microscopio de emisión de campo (FESEM) observando las muestras a 5 kV sin metalización, ha permitido una mayor resolución en la imagen y también un menor daño sobre la muestra. Ambas técnicas son equiparables en cuanto a sus ventajas sobre la SEM convencional, especialmente en el caso de estos materiales que contienen material polimérico (fibras) y una matriz con fases hidratadas (cemento), permitiendo la observación de este material sin los daños inherentes a la irradiación electrónica o la falta de conductividad. En la Tabla II se comparan las condiciones de operación de los dos tipos de microscopía electrónica aquí utilizados.

La principal diferencia entre la microscopía convencional SEM y la medioambiental ESEM está en el sistema de detección de la señal de electrones secundarios que se producen en la superficie de la muestra para formar la imagen. El microscopio ESEM funciona con un sistema de detección de electrones secundarios en entornos gaseosos. Los microscopios convencionales SEM sólo pueden detectar imágenes de electrones retrodispersados en condiciones de bajo vacío. En el caso de los detectores GSED (detector de electrones secundarios por gas ionizado) que operan en microscopios ESEM, la ionización del gas en la cámara afecta a la producción de la imagen, siendo precisamente vapor de agua el gas utilizado, formando parte del propio experimento, pues permite la observación de muestras conteniendo agua, como es el caso de las fases del cemento, a diversas presiones, como si se tratase de una cámara climática. La Figura 2, modificada de la referencia (13), presenta un esquema de cómo actúan este tipo de detectores en los que el modo de operación permite amplificar la señal de electrones secundarios que proceden de la superficie de un material no conductor húmedo, con lo que se elimina el "efecto de carga" que se da en muestras no conductoras no metalizadas. En un microscopio ESEM el agua se mantiene líquida en las muestras. El límite de presión es de 4,6 Torr para tener el agua líquida, por lo que en los microscopios SEM convencionales las muestras húmedas se desecan a las bajas presiones en que operan. Se comprende, pues, la gran utilidad que puede tener este tipo de microscopía electrónica para la observación de fases del cemento.

En el caso de las observaciones realizadas por ESEM se han llevado a cabo microanálisis por el método de Dispersión de Energías (EDX), utilizando un espectrómetro

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

TABLA II

Comparación entre las características de la microscopía electrónica de barrido convencional (SEM), la medioambiental (ESEM) y la de emisión de campo (FESEM)

Características*	SEM convencional	FESEM	ESEM
Filamento	W ó B_6La	Ultrafino de emisión de campo (W)	W
Tensión de aceleración	1- 35 kV	1- 35 kV	1 kV- 30 kV
Sistema de detección de imagen	e^- secundarios y retrodispersados por fotomultiplicador	e^- secundarios y retrodispersados por fotomultiplicador	e^- secundarios retrodispersados por vapor de agua ionizada
Poder de resolución	Hasta 3,5 nm	Máx.: 1,0 nm	5,0 nm a 30 kV 3,0 nm a 1 kV
Aumentos	x 70.000	x 300.000	x 30.000
Presión de vacío	Baja presión, (aprox.: 10^{-5} Torr)	Muy baja presión (hasta 10^{-7} Torr)	Alta presión (hasta 10 Torr)
Preparación de muestras	Metalización superficial en muestras aislantes	Metalización superficial en muestras aislantes	No es necesario la metalización

* el presente cuadro es únicamente esquemático, dando una información de las principales diferencias entre las técnicas utilizadas en esta investigación en comparación con la SEM convencional, así como de las condiciones en que pueden operar este tipo de sistemas.

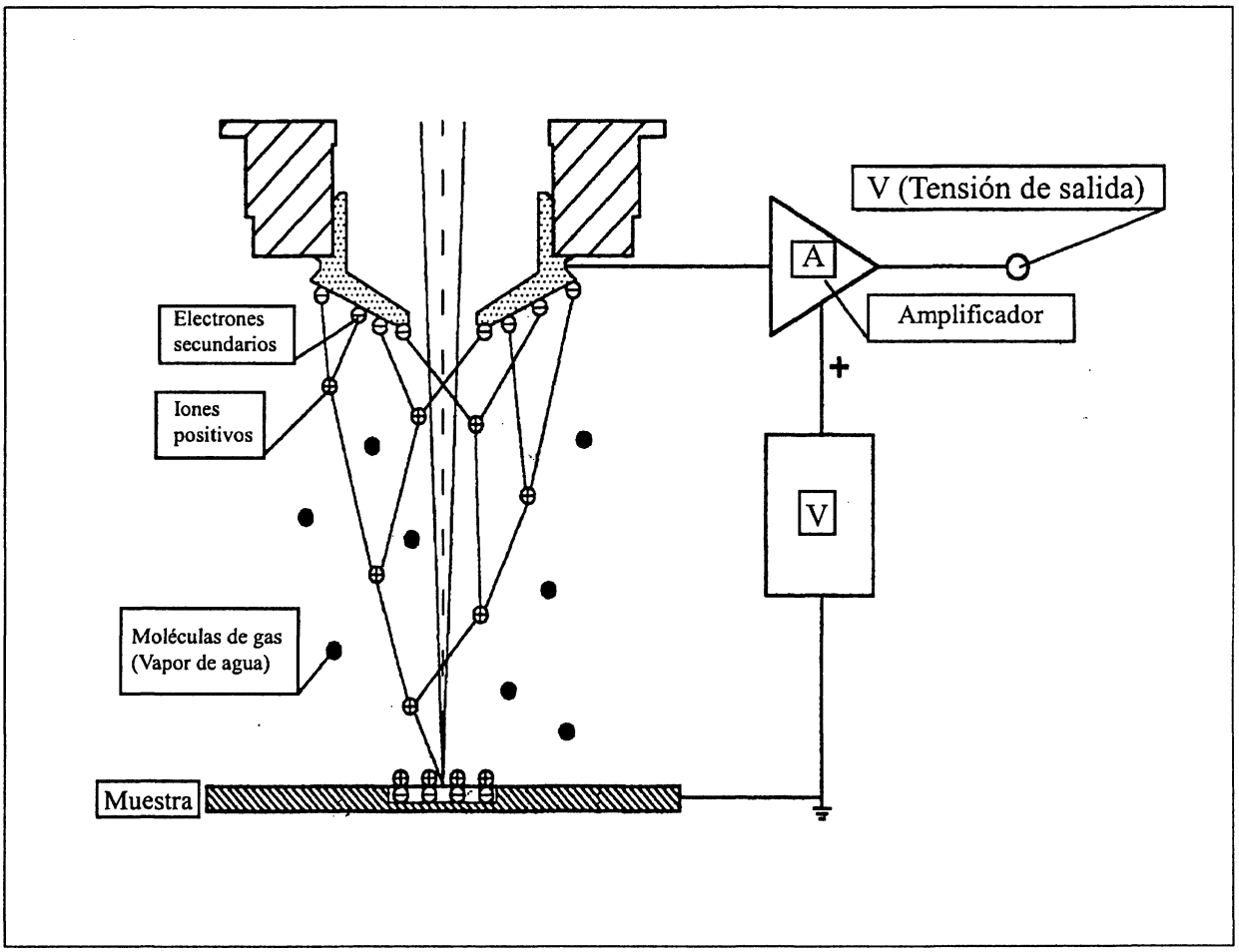

Figura 2.- Esquema del modo de operación de un detector de electrones secundarios por gas ionizado (GSED) que permite amplificar la señal de electrones secundarios que proceden de la superficie de un material no conductor húmedo (modificada de la ref.13).

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

tipo Edax® con ventana ultrafina. Todas las zonas del material se han observado con las técnicas citadas de microscopía electrónica de barrido, pero se resumen aquí únicamente los resultados más destacados de dichas observaciones. Al mismo tiempo, se ha realizado un análisis químico completo por vía húmeda de la matriz cementicia del material composite aquí investigado, siguiendo las Normas UNE 80215, UNE 80243 y UNE 80241 y llevando a cabo la determinación de óxidos alcalinos por espectrofotometría de absorción atómica y de cloruros por potenciometría con electrodo selectivo (resultados incluídos en la Tabla III).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un examen visual previo y detallado de las líneas de fractura, después de los ensayos de flexotracción, permite comprobar que, en las probetas con adición binaria de fibra de polipropileno con agente dispersante, se presenta una línea principal de rotura en el área central de la probeta, comenzando la rotura en los bordes inferiores, reflejándose hacia la parte central de la cara inferior y subiendo para la cara lateral. Durante la observación microestructural realizada por FESEM y ESEM, las muestras han permanecido totalmente estables, no observándose efectos de carga en la superficie de la matriz, ni en los extremos de la fibras de polímero como suele ocurrir en observaciones realizadas en un SEM convencional (9).

La Figura 3 presenta varias de las micrografías obtenidas por microscopía electrónica ESEM en el área D del material compuesto. Se trata de una superficie de contacto con el molde y que aparece hinchada en su superficie.

En estas observaciones se ha detectado el aspecto típico de las fases comunes en matrices de cemento hidratado, a saber: portlandita, silicatos de calcio hidratados (geles CSH) (micrografía de la Figura 3a); así como algunas agujas de trisulfoaluminato de calcio o ettringita (15). Se observan además áreas, más o menos amorfas, conteniendo cristales aciculares de unas 3–7 μm de longitud x 0,5 μm de anchura de ettringita, tal y como se ha comprobado por análisis puntuales por EDX. La micrografía 3 b) muestra una fibra de polímero incluyendo núcleos que pudieran ser de gel C-S-H (15-18). En otro área de esta misma fibra se observan granos globulares amorfos superficiales que presentan un elevado contraste en las micrografías tomadas a elevados aumentos (Figura. 3 c y d). En otras zonas no mostradas aquí, se han detectado granos globulares de unos 5 mm de tamaño, que parecen independientes de los granos más pequeños, de mayor contraste y adheridos a la superficie de las fibras. Tales granos cubren toda la superficie de la fibra como puede verse en la Figura 3 d.

En otra zona diferente se observa una textura alterada en las fibras, indicando que han estado sometidas a un fenómeno de alteración ó incluso a fuertes deformaciones, como puede verse en la Figura 4. Las fibras intersectan con la matriz y presentan varias líneas de rotura que pueden ser una consecuencia de la diferencia de tensiones mecánicas entre las fibras y la matriz. A mayores aumentos aparecen en la matriz cristalitos de bajo contraste distribuidos heterogéneamente. En las observaciones realizadas en el área B (superficie de fractura de la muestra de la Figura 1) se ven las fibras emergiendo de la matriz, lo que permite en dicha área una mejor apreciación del grado de cohesión entre la fase dispersa y la fase cementicia. La micrografía 4 a muestra cómo un extremo o borde de una fibra penetra o indenta la matriz. Se observa el curvado de esta fibra con mayor detalle a mayores aumentos en la Figura 4 b. Esta fibra presenta una sección más plana que las observadas en otras áreas. La misma fibra tiene pequeños granos adheridos, posiblemente de geles de

TABLA III

Microanálisis EDX en diversas zonas del material compuesto de polipropileno/cemento

Zona de análisis	SiO_2	CaO	Ca / Si	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	SO_3	Cl^-
Análisis Químico*	73,35**	13,19	--	2,54	0,45	0,93	0,73	0,14	0,44	0,005
Gel C-S-H (zona A)	48,19	41,79	1,32	4,61	3,93	1,47	--	--	--	--
Gel C-S-H (zona D)	40,82	31,71	1,18	12,66	2,68	1,55	5,14	4,78	--	0,66
Tobermorita C-S-H (I) (19) $5CaO.6SiO_2.9H_2O$	56,24	43,75	1,19	--	--	--	--	--	--	--

* El residuo insoluble representa en la matriz un 0,12 % y la pérdida al fuego es de un 7, 91 %

** Este contenido de sílice está impurificado por el del árido incluído en la matriz cementicia

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

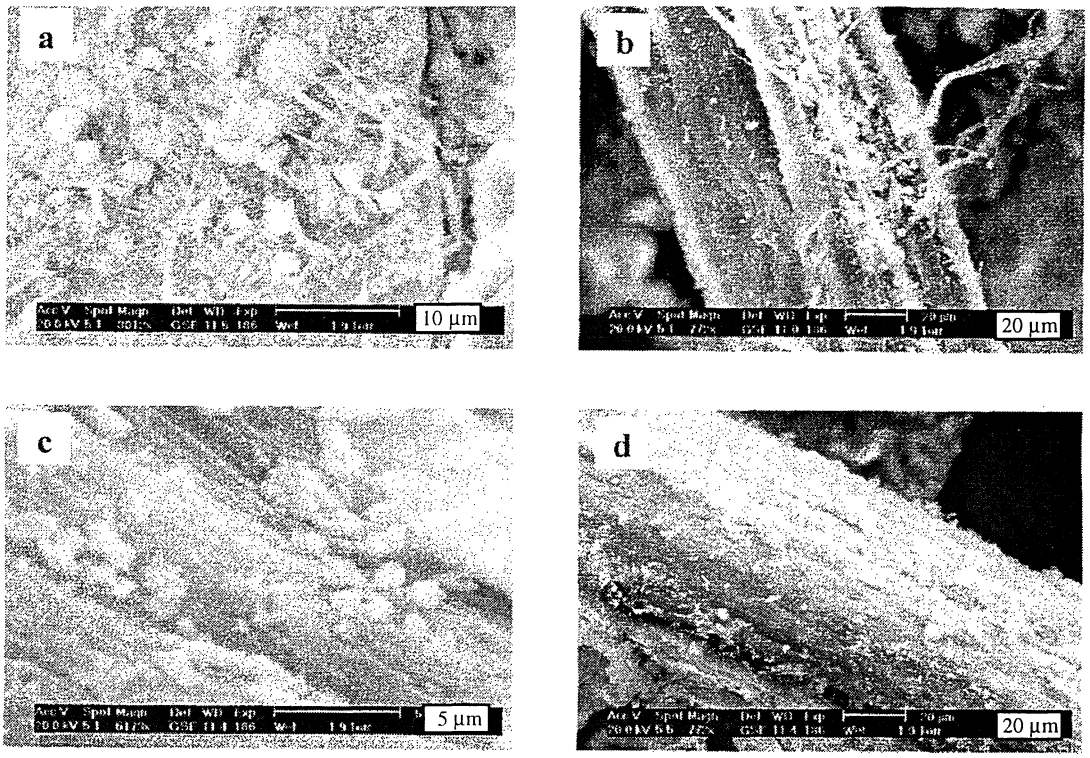

Figura 3.- Micrografías ESEM tomadas en el área D inferior de la probeta mostrando la matriz de cemento y fibras a diversos aumentos.

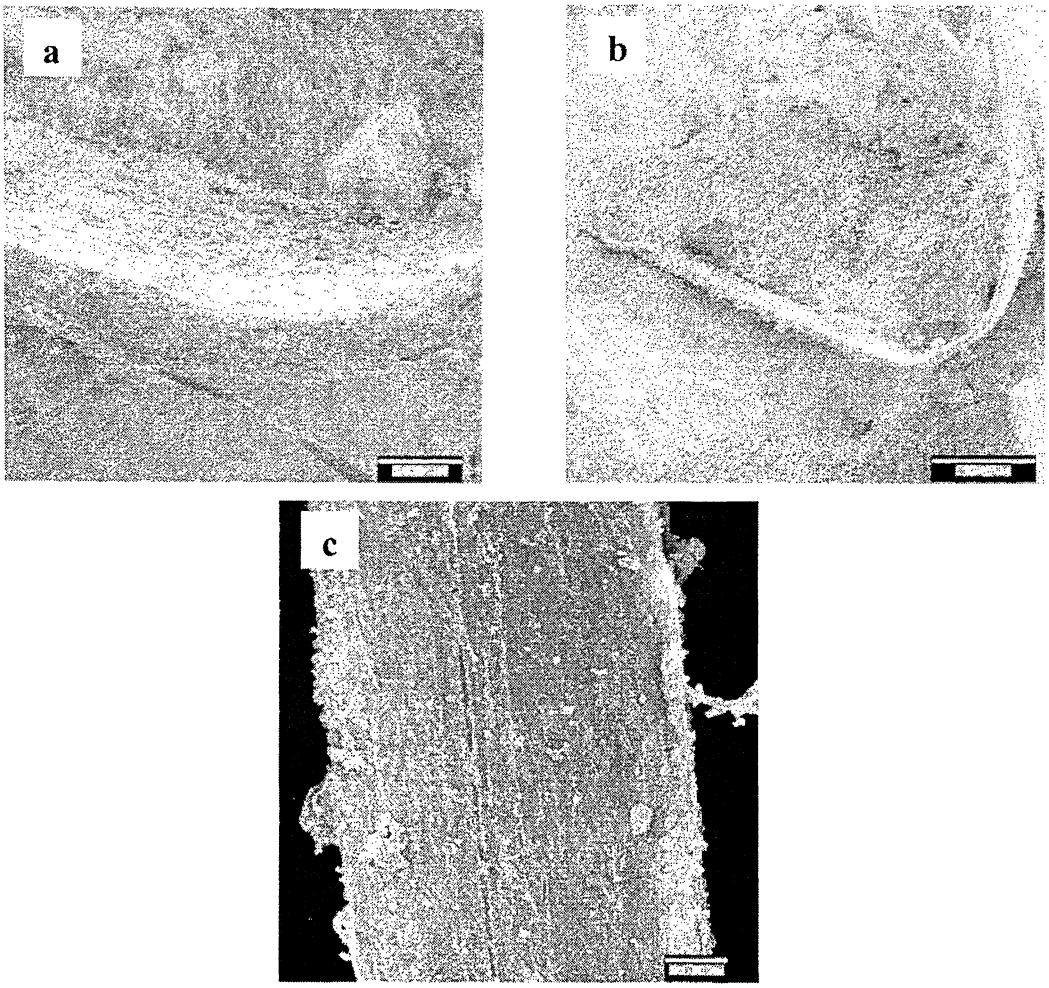

Figura 4.- Micrografías FESEM de la zona de fractura B. Las barras de aumentos se corresponden con: a) 50 µm, b) 500 µm y c) 25 µm.

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

C-S-H, tal y como ha mostrado el microanálisis por EDX (Tabla II), que cubren toda la superficie de la fibra. Otra fibra, de aproximadamente 150 nm de anchura (Figura 4c), muestra una microestructura superficial similar a las fibras antes mencionadas. Se ven cristalitos o granos a lo largo de la interfase entre las fibras y la matriz y que son visibles tanto a la izquierda como a la derecha de la micrografía. (En algunas áreas parece que estos cristalitos están adheridos a la superficie de las fibras).

La Figura 5 muestra diferentes zonas de la misma superficie de fractura del área B, presentando cristales de ettringita en la matriz de cemento y entre las fibras, en pequeña proporción respecto al total de la probeta (19). El extremo de una fibra con su superficie curvada (Figura 5 b) presenta también numerosos cristalitos de forma irregular, adheridos a su superficie y con tamaños entre 5–10 µm que podrían estar fijados a dicha superficie o cuyo crecimiento se haya nucleado en la interfase fibra/matriz.

Como muestran las micrografías de la Figura 6, tomadas a partir del área C correspondiente a la zona relativamente plana en contacto con el molde, aparecen fibras en su superficie detectándose el aspecto de la textura de la matriz que ha estado en contacto con el molde. Así, la micrografía de la Figura 6 a muestra un área con cristales de hábito tubular, cúbico, poliédrico y acicular, que pueden ser tanto de caliza y/o portlandita, como de ettringita bien desarrollada, ya que su aspecto responde a los descritos en las referencias (18)(19) y que además se corresponden con los resultados obtenidos por análisis puntuales realizados por espectrometría EDX.

La micrografía de la Figura 6 b) presenta el aspecto de una fibra deformada y/o corroída a lo largo de su eje principal alojando en el hueco longitudinal granos sumamente pequeños procedentes posiblemente de la matriz. Por último, la textura de granos extendidos como un "mosaico" mostrados en la Figura 6 c), cubriendo amplias zonas de este área que ha estado en contacto con el molde, corresponde a cristalizaciones que según el microanálisis EDX contienen una elevada proporción de Ca, siendo posiblemente calcita

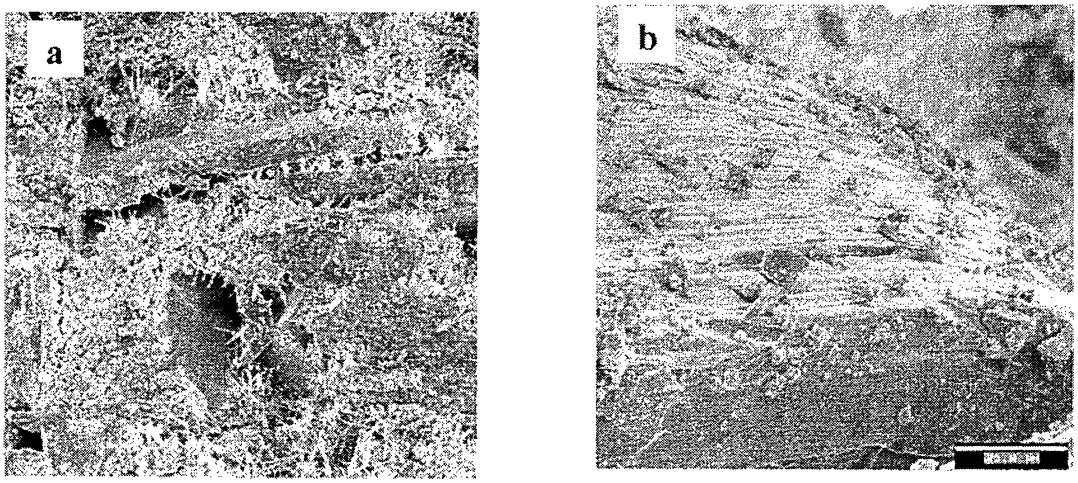

Figura 5.- Micrografías FESEM de la matriz (a) y de la superficie de una fibra curvada (b) procedentes de la superficie de fractura de la probeta (área B). Las barras de aumentos se corresponden con: b) 25 µm, siendo los aumentos de la micrografía a) de: x1000.

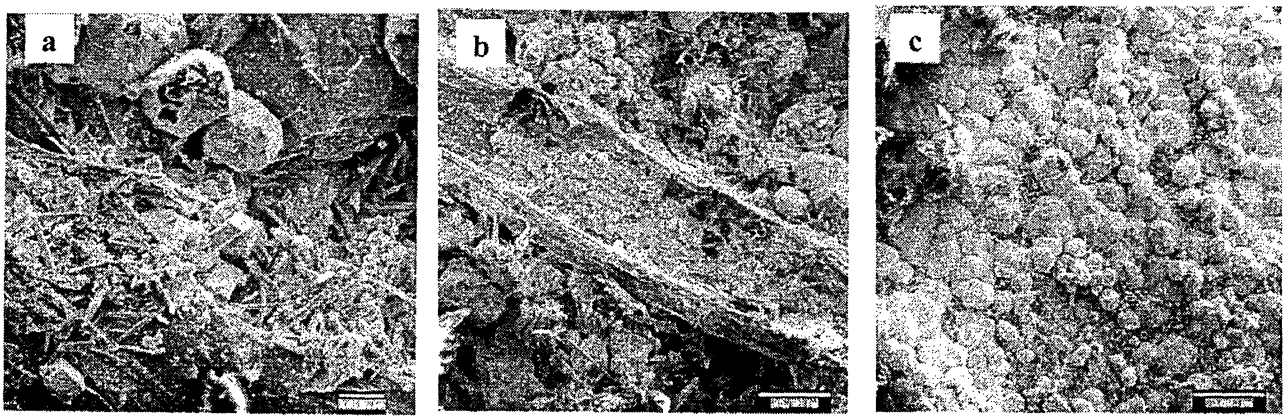

Figura 6.- Micrografías FESEM tomadas en el área C en contacto con el molde. Las barras de aumentos se corrresponden con a): 10 µm, b) 25 µm y c) 100 µm.

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

formada por carbonatación de la portlandita, disuelta ésta en el exudado del agua de amasado hacia las paredes del molde.

Finalmente, tal y como se muestra en la Figura 7, se observa una fibra actuando de "puente" o "anclaje" entre los granos de la matriz, que aparece fracturada en la zona de deslizamiento E de la probeta (Figura 1). Esta micrografía permite visualizar el efecto de reforzamiento que la dispersión de fibras de polipropileno produce en este material compuesto y que ha sido demostrado con las medidas de las propiedades mecánicas realizadas en este material (12). Durante el examen por microscopía electrónica del material compuesto, objeto de esta investigación, se han llevado a cabo simultáneamente microanálisis promedio de la matriz y puntuales en las diversas fases que componen este material tal y como se ha comentado en los párrafos anteriores. Los resultados cuantitativos promedio se resumen en la Tabla III. En la misma tabla se da el análisis químico realizado por vía húmeda de la matriz del material compuesto aquí investigado.

De acuerdo con Taylor (20) los microanálisis realizados en la fase C-S-H son cercanos en su relación Ca/Si a los de la fase C-S-H (I) que corresponde a la tobermorita. En esta Tabla III se recogen dos microanálisis, entre varios realizados en distintas áreas de la probeta aquí investigada, en los que se ha comprobado una alta dispersión de contenidos de diversos elementos en esta fase, que incluso contiene cantidades importantes de MgO en algunas partículas de gel C-S-H, hecho que puede darse en algunos casos tal y como se recoge en (20) y (21). Se ha detectado además un importante contenido de Al_2O_3 en esta fase.

En la Tabla IV se resumen los resultados más significativos de determinación de propiedades mecánicas. Dicha tabla presenta los valores correspondientes de resistencia con respecto a un hormigón sin adición de fibras, obtenido como referencia, sin y con adición de Melamina Formaldehido (MF) y los del material compuesto de fibras/cemento con varias adiciones de fibra.

Lo primero que se observa es que los valores de resistencia tanto a flexión como a compresión están dentro de los márgenes habituales para cementos de varios tipos (20). Con respecto a ambas propiedades mecánicas (resistencias a flexión y a compresión), las principales consideraciones que se extraen de la experimentación llevada a cabo son que los valores de resistencia a flexión de este tipo de composite, mejoran con el porcentaje de adición de fibra, mientras que disminuyen los valores de resistencia a compresión, con idénticas adiciones. Además la adición unitaria de fibras sintéticas de polipropileno, como elemento de refuerzo del mortero de cemento, produce un incremento en los valores de resistencia mecánica a la flexión, de manera directamente proporcional al porcentaje de adición de fibra. La adición binaria de fibras sintéticas de polipropileno con adiciones de Melamina Formaldehído, incrementa los valores de resistencia mecánica a flexión y tambien, en este caso, de manera directamente proporcional al porcentaje de adición de fibra y además con valores de resistencia superiores.

Respecto a la resistencia a compresión, la adición de fibras sintéticas de polipropileno como elemento de refuerzo de un mortero de cemento, produce disminuciones de los valores de resistencia mecánica a compresión, tanto con adiciones unitarias como binarias y de una manera directamente proporcional al porcentaje de adición de fibra. Este efecto puede deberse al incremento de porosidad producido por la adición de las fibras. Por otro lado, si se compara la resistencia a compresión del composite con 2,5% de fibra añadida en relación con 0,5% del aditivo Melamina Formaldehído, se observa una recupera-

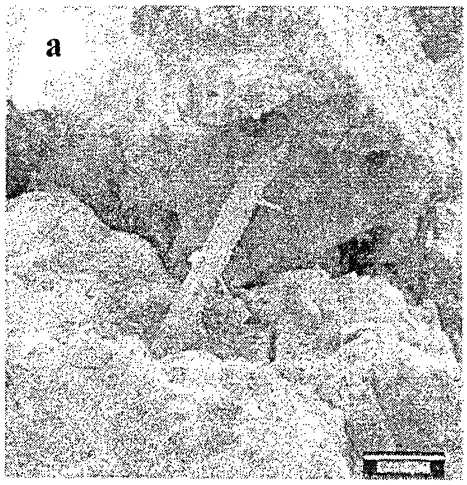

Figura 7.- Micrografía FESEM tomada en una zona del área de deslizamiento E de la probeta producido después de la rotura de la misma. La barra que indica los aumentos se corresponde con 250 µm.

TABLA IV

Propiedades mecánicas (flexión y compresión) del material compuesto de fibras de polipropileno/cemento obtenido con un tiempo de curado máximo de 28 días

Resistencia mecánica Muestra	$\sigma_f \pm 0,5$ (MPa) Flexión	$\sigma_c \pm 0,5$ (MPa) Compresión
Referencia (material no compuesto)	6,4	46,7
0,5% MF adición	6,4	48,5
Composite FPP (0,5% fibra añadida)	6,7	48,5
Composite FPP (2,5% fibra añadida)	8,0	38,0
Composite FPP (0,5%) + 0.5 MF	6,7	47,6
Composite FPP (2,5%) + 0.5 MF	10,5	48,5

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

ción del valor de la resistencia correspondiente respecto a la muestra de referencia.

Así pues, el efecto de la adición de fibras al cemento como matriz, supone un claro incremento de la resistencia mecánica a la flexión y no es evidente con la resistencia a compresión. En el caso de la resistencia a flexión, los valores mayores se obtienen con adiciones del 2,5% en peso de fibra de polipropileno (FPP) y adición de Melamina Formaldehído.

4. CONCLUSIONES

Se ha realizado por primera vez una observación microestructural detallada en un material composite de fibra de polipropileno/matriz cementicia con las técnicas de microscopía electrónica de ESEM (Medioambiental) y de FESEM (Emisión de Campo). Ambas técnicas han demostrado ser útiles para la observación de este tipo de material en el que la presencia de compuestos orgánicos de las fibras y de agua en la fase cemento podría afectar a las observaciones de la microestructura, ya que es posible realizar éstas a mayores aumentos que en la microscopía de barrido convencional (SEM) y sin efectos de carga o alteraciones del material. Se ha podido comprobar la compatibilidad de las fibras de polipropileno con la matriz citada y la precipitación de fases hidratadas de la matriz de cemento sobre la superficie de las fibras e incluso el grado de "anclaje" de éstas, para lograr un reforzamiento efectivo de la matriz. A partir de los ensayos de resistencia mecánica se ha considerado óptima la adición de un 2,5% de fibras de polipropileno para la fabricación de este tipo de material compuesto.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero del Proyecto de Investigación No. A-9907 de la Universidad Politécnica de Madrid. Esta investigación se ha efectuado gracias al Acuerdo Marco de Cooperación entre la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Se aprecian en alto grado las facilidades dadas para el uso de las instalaciones del Servei de Microscopía Electrónica de la Universidad de Valencia, Campus de Burjasot (Tomás Montán y Pilar López) para el acceso y uso directo de los microscopios tipo FESEM y ESEM (dedicándose además este artículo "in memoriam" de A. Tato †, anterior responsable de este Servicio).

BIBLIOGRAFÍA

(1) H. Krenchel: *Fibre Reinforcement*, p.159, Akademisk Forlag, Copenhagen, 1964
(2) B. A. Sanders: *Short Fiber Reinforced Composite Materials*, ASTM, 1982.
(3) M. del Río, P. Comino. *Análisis de los refuerzos mixtos de fibras de vidrio E y fibras AR en la escayola como alternativa a los refuerzos monofibras.* Mater Construcc, Vol. 52, nº 268 (2002), pp. 33-42.
(4) R. N. Swamy. *Natural fibre reinforced cement and sums up.* Blackie, Glasgow and London, 1988
(5) A. Miravete y catorce autores máa: *Materiales Compuestos en la Construcción*, Nº Monográfico, Mater Construcc nº: 247- 248 (1997) 110 págs.
(6) S. P. Shah y A. Skarendahl: *Steel Fiber Concrete*, pp. 113-114, US-Sweden Joint Seminar (NSF- STU) , Estocolmo, 1985, Ed. Elsevier Applied Science Publishers, London, New York, 1986,
(7) T. Amat: *Hormigones reforzados con fibras acrílicas.* Mater Construcc Vol. 47, nº 247-248 (1997), pp. 43-56.
(8) F. Puertas, T. Amat and T. Vázquez: *Behaviour of alkaline cement mortars reinforced with acrylic and polypropylene fibers.* Mater Construcc nº 259 (2000), pp. 69-84.
(9) J. Ma. Rincón y M. Romero: *Aplicaciones del MEB y MSE en la caracterización de vidrios y materiales cerámicos tradicionales y avanzados.* pp. 373-394. Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X, Editores: M. Aballe, P. Adeva y otros, Rueda, Madrid, 1996.
(10) J. Ma. Rincón, M. Romero: *Characterization Techniques of Glasses and Ceramics.* Springer-Verlag, Heidelberg, 1998.
(11) R. E. Cameron: Environmental SEM: *Principles and Applications, European Microscopy and Analysis,* may (1994), pp. 9 – 11.
(12) A. Santos: *Mechanical behaviour of the Plaster reinforced with synthetic polymers.* Doctoral thesis E.T.S.A., Madrid, 1988.
(13) Johnson: *Environmental Scanning Electron Microscopy.* p. 25, Philips Electron Optics, Endhoven, 1996.
(14) M. Neubauer and H.M. Jennings: *The role of the environmental scanning electron microscope in the investigation of cement-based materials.* Scanning, Vol. 18 (1996), pp. 515-521.
(15) P. Kumar Mehta: Concrete: *Structure, Properties and Materials,* 1999 KUMAR MEHTA P, Co, Concrete Structure, Properties and Materials. pp. 24- 38. Ed. Prentice- Hall Inc. , New Jersey; USA, 1986.
(16) H. F. W. Taylor: *Jennite 1.4 µm Tobermoritae and CSH gel.* 87 th Annual Meeting of the ACS, Cincinatti, 1985
(17) H. F. W. Taylor: *Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel.* J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 69 (1986) pp. 464- 467
(18) I. G. Richardson and G. W. Groves: *Microstructure and microanalysis of Hardened Ordinary Portland Cement Pastes.* J. Mat. Sci. Vol. 28 (1993) pp. 265- 277.
(19) K. L. Scrivener and H. F. W. Taylor: *Delayed ettringite formation: a microstructure and microanalytical study.* Advances in Cement Research, Vol. 20 (1993) pp. 139- 146
(20) H. F. W. Taylor: *Cement Chemistry.* pp.131-145 y 209-211, Academic Press, London, 1992.
(21) F. Puertas, Mª. T. Blanco y A. Palomo: *Microestructura del Hormigón: Influencia sobre sus propiedades.* Monografías Torroja, nº. 398, Ed. IETcc, CSIC, Madrid, 1989

* * *

http://materconstrucc.revistas.csic.es

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)