

# Comportamiento mecánico de hormigón calizo borado frente a altas temperaturas

*Borated limestone concrete mechanical behavior against high temperatures*

Pablo Tamayo Castañeda<sup>a</sup>, Carlos Thomas García<sup>a</sup>, Jokin Rico Arenal<sup>c</sup>, Jesús Setién Marquín<sup>a</sup>, Juan Antonio Polanco Madrazo<sup>a</sup>, Francisco Ballester<sup>b</sup>,

<sup>a</sup>LADICIM (Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales), Universidad de Cantabria. E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Av/Los Castros 44, 39005 Santander, Spain

<sup>b</sup>GITECO (Grupo de Ingeniería de la Edificación), Universidad de Cantabria. E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Av/Los Castros 44, 39005 Santander, Spain

<sup>c</sup>INGECID S.L. (Ingeniería de la Construcción, Investigación y Desarrollo de Proyectos), E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Av./Los Castros 44, 39005 Santander, Spain.

## RESUMEN

En el presente trabajo se recogen los resultados de la caracterización físico-mecánica de un hormigón estructural que es sometido a altas temperaturas de exposición. Estas temperaturas varían desde los 100 °C a los 1000 °C y tratan de emular la elevación de temperaturas producidos por el combustible nuclear, así como elevaciones extremas ocurridas en caso de accidente. El hormigón es fabricado a partir de árido natural calizo, fibras de alcohol de polivinilo y carburo de boro. El diseño empleado tiene como objetivo servir como protección frente a radiación neutrónica, donde las fibras poliméricas y el carburo de boro mejoran la capacidad de atenuación y absorción de neutrones respectivamente.

## ABSTRACT

In this work, the results of the physical-mechanical characterization of a structural concrete that is subjected to high exposure temperatures are collected. These temperatures vary from 100 °C to 1000 °C and try to emulate the rise in temperatures produced by nuclear fuel, as well as extreme elevations occurred in an accident. The concrete is manufactured from natural limestone aggregate, polyvinyl alcohol fibers and boron carbide. The design used is intended to serve as protection against neutron radiation, where polymeric fibers and boron carbide improve the neutron scattering and neutron absorption respectively.

**PALABRAS CLAVE:** hormigón calizo, altas temperaturas, propiedades mecánicas, propiedades físicas  
**KEYWORDS:** limestone concrete, high temperatures, mechanical properties, physical properties

## 1. Introducción

La previsión de crecimiento de la potencia instalada de energía nuclear, que puede superar el 50% para 2030, el envejecimiento de centrales y el aumento de combustible nuclear gastado,

hacen necesaria una continua investigación de materiales de contención utilizados para este fin. El uso de hormigón para tales propósitos compete con materiales como acero o plomo,

siendo más accesible y barato que éstos. Materiales ligeros con una gran sección eficaz de atenuación neutrónica como el hidrógeno o el carbono, son utilizados para termalizar/moderar neutrones, así que la utilización de altas proporciones de cemento ayudaría a incrementar el contenido en hidrógeno (mayor cemento significa más productos de hidratación) y así la capacidad de atenuación del material.

Por otro lado, materiales con una alta sección eficaz de captura de neutrones térmicos, como el boro o el cadmio, son utilizados para capturar los neutrones termalizados/moderados [1,2]. El boro en el hormigón también posee la ventaja de reducir la radiación gamma secundaria producida después de la captura de neutrones térmicos, pues este elemento emite radiación gamma de captura débil, que es más fácilmente absorbida por el hormigón [1].

Otra de las preocupaciones que se plantean para diseñar un hormigón que sirva como blindaje frente a la radiación es el efecto causado por las altas temperaturas. La energía de la radiación es transformada en calor, así que los materiales expuestos a ella sufrirán un incremento de temperatura y sus efectos, que se resumen en la deshidratación de la pasta de cemento y en una pérdida generalizada de propiedades mecánicas [3,4]. En contenedores de combustible nuclear gastado, las temperaturas dependen del tipo de combustible, edad, tamaño y tipo de contenedor, pudiendo alcanzar 300 °C en condiciones de operación, y mucho más en caso de accidente. La otra causa responsable de la degradación de las propiedades mecánicas en el hormigón es la expansión térmica producida en los áridos [5], que depende directamente del flujo neutrónico.

En el presente estudio se presentan los principales resultados obtenidos de la

caracterización físico-mecánica de un hormigón estructural sometido a altas temperaturas (100, 300, 500, 700 y 1000 °C), diseñado para servir como blindaje frente a la radiación neutrónica. El diseño incluye fibras de alcohol de polivinilo (PVA), que minimizan el efecto del spalling [6] y mejoran la capacidad de atenuación del hormigón, al incorporar hidrógeno adicional a la mezcla. Además, se emplea una cantidad importante de cemento (350 kg/m<sup>3</sup>) para generar más productos de hidratación y así aportar más hidrógeno combinado. También se emplea una cantidad considerable de B<sub>4</sub>C (5% en peso), la adición más efectiva al alcance [7] y la mejor opción disponible dentro de los compuestos borados. La adición de este compuesto borado mejora la sección efectiva de absorción de neutrones térmicos y la utilización de un árido calizo supondrá el uso de un árido de baja activación.

## 2. Materiales and métodos

### 2.1 Materiales

Se han utilizado tanto grava (CA) como gravilla (MA) y arena caliza (FA), además de carburo de boro (B<sub>4</sub>C) como filler. Las densidades de los áridos han sido caracterizadas siguiendo la norma EN1097-6, obteniéndose densidades de 2,65 g/cm<sup>3</sup>, 2,67 g/cm<sup>3</sup> y 2,68 g/cm<sup>3</sup> para el CA, MA y FA respectivamente. De manera análoga, el carburo de boro muestra una densidad de 2,57 g/cm<sup>3</sup>. La mezcla se ha diseñado mediante el método de Fuller, y las proporciones finales de la dosificación empleada se muestran en la Figura 1.

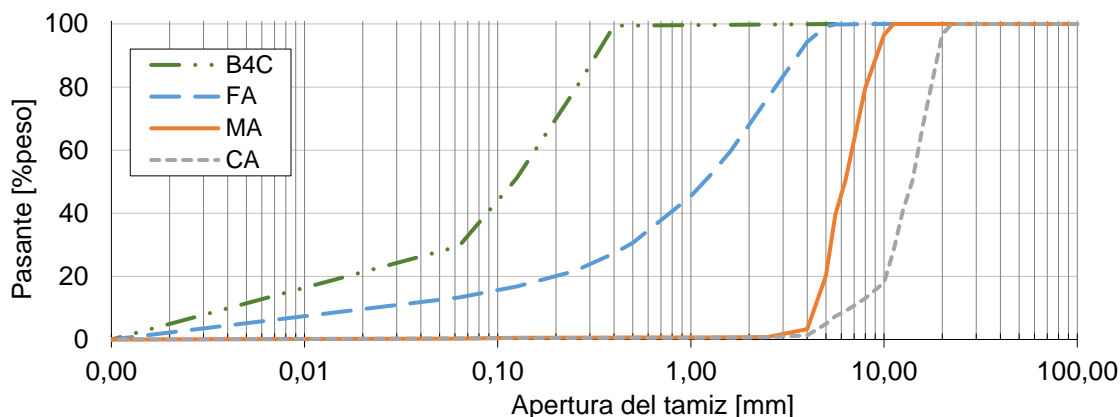


Figura 1. Granulometrías de los áridos calizos y del carburo de boro.

Se ha utilizado como aglomerante un CEM I 52,5 N que tiene una superficie específica Blaine de 439,0 m<sup>2</sup>/kg, obtenida de acuerdo con la norma EN 196-9. Las fibras de PVA utilizadas tienen una densidad de 1,3 g/cm<sup>3</sup>, un diámetro de 200 μm, una longitud media de 18 mm, una resistencia a tracción de 750 MPa y un módulo elástico de 7100 MPa.

La relación agua/cemento utilizada es de 0,5 y la cantidad de aditivo superplastificante usado es de 1,2 % del peso de cemento (Tabla 1). La proporción de fibras utilizada es de 0,5 % en volumen de hormigón. Para dosificar, se ha propuesto obtener una consistencia fluida que corresponde con un cono de Abrams de 15 ± 1 cm de acuerdo con la EN 12350-2. En la Tabla 1 se muestra la dosificación empleada. Para amasar se ha utilizado una amasadora de eje vertical planetaria de 100 l de capacidad máxima. Después de su fabricación, las probetas han sido desmoldadas a las 24 h e introducidas en una cámara de humedad, donde han permanecido a 95 ± 2% de humedad y 18 ± 2 °C de temperatura.

Tabla 1. Dosificación del hormigón (kg/m<sup>3</sup>).

Material	Masa [kg]	Volumen [l]
CEM I 52.5N	350	116
Agua	175	175
CA	464	174

Material	Masa [kg]	Volumen [l]
MA	464	173
FA	858	319
B <sub>4</sub> C	120	44
Aditivo	4	3
Fibras	7	5
TOTAL	2440	1000

## 2.2 Métodos

### 2.1.1. Exposición a altas temperaturas

El proceso de calentamiento de las probetas cúbicas de 10 mm se ha realizado en un horno de mufla de 3,8 kW con pirómetro digital automático y una temperatura máxima de funcionamiento de 1200 °C. El proceso de aplicación del calor comienza con las probetas secadas en un horno a 100 °C y atemperadas a 18 ± 2 °C. Las probetas se calientan de acuerdo con el patrón que se muestra en la Figura 2. Una vez que se alcanza la temperatura de consigna, se mantiene constante durante 30 min. Después de esto, las probetas se atemperan por convección natural a temperatura ambiente (18 ± 2 °C), por lo que se estudia su comportamiento después de alcanzado su enfriamiento, considerándose también interesante el estudio de las propiedades del material caliente sin que hagan efecto las

condiciones de enfriamiento, pero no desarrollado en el presente estudio.

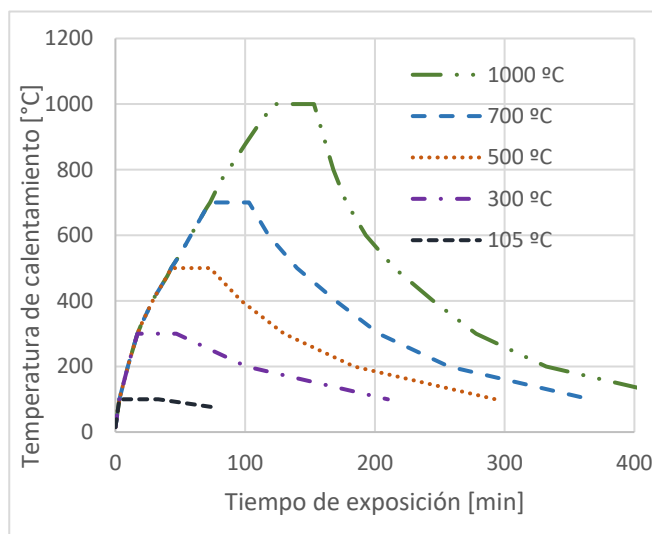


Figura 2. Temperatura de calentamiento vs. tiempo de exposición.

### 2.1.2. Propiedades físicas

Para la determinación de las propiedades físicas, se han utilizado 25 probetas cúbicas de 100 mm, 5 por temperatura de exposición objetivo. 24 h después del proceso de calentamiento, se han realizado ensayos para determinar la densidad de acorde con la norma EN 12390-7. Las propiedades obtenidas son la densidad aparente (peso seco/volumen relativo); la densidad aparente (peso seco/volumen aparente) y la densidad saturada con superficie seca (SSD) (peso saturado con superficie seca/volumen aparente). La porosidad abierta (volumen de poros/volumen aparente) y el coeficiente de absorción (volumen de poros/peso seco) también se determinan de acuerdo con la UNE 83980.

### 2.1.2. Propiedades mecánicas

Los ensayos de resistencia a la compresión se han llevado a cabo sobre 30 probetas cúbicas normalizadas de 100 mm y 28 días de edad. Se han ensayado 25 probetas después de exposición a altas temperaturas y 5 probetas sin exposición. Los ensayos se han llevado a cabo en una prensa servohidráulica de 2000 kN de capacidad a una

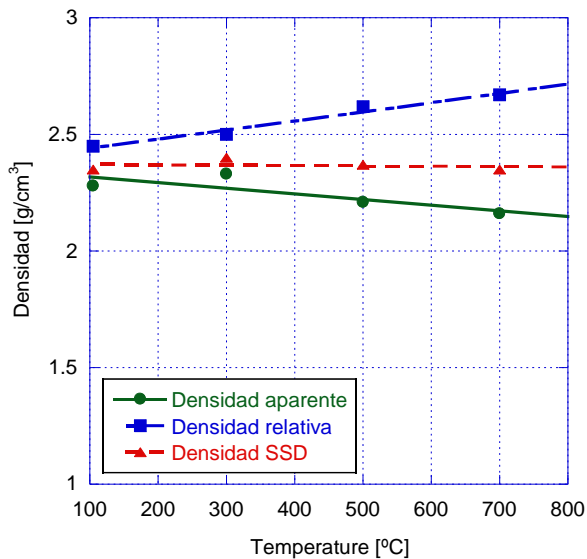
velocidad de 5 kN/s (0,5 MPa/s) según la EN 12390-3.

El módulo elástico se ha obtenido sobre 5 probetas cilíndricas normalizadas 300 mm de altura y 75 mm de radio a los 28 días de edad, utilizando una prensa servohidráulica de 1000 kN de capacidad y galgas extensométricas de 120 mm de largo y  $120,3 \pm 0,5 \Omega$ . El ensayo se ha llevado a cabo de acuerdo con la norma EN 12390-13 para obtener el módulo elástico secante a compresión, aplicando 4 ciclos de carga/descarga, con una carga inicial de 8,8 kN, una carga máxima de 239 kN y una velocidad de aplicación de la carga de 8,8 kN/s (0,5 MPa/s). Los ensayos de flexotracción se han realizado en 8 probetas prismáticas de 400 x 100 mm y 28 días de edad. La mitad de las probetas de ensayo contienen fibras de PVA y la otra mitad no, para analizar su efecto. Los ensayos se han llevado a cabo según la norma EN 12390-5, con la variante del rodillo centrado único, con una separación entre los rodillos inferiores de  $30 \pm 0,1$  cm y a una velocidad de aplicación de carga de 110 N/s.

## 3. Resultados y análisis

### 3.1 Propiedades físicas

La Figura 3 muestra la evolución del efecto de la temperatura sobre las diferentes densidades del hormigón con fibras de PVA. La densidad aparente aumenta con la temperatura de forma lineal. Esto se debe a la disminución de poros inaccesibles. La densidad SSD aumenta con el aumento de la temperatura de exposición de forma cuasi constante; esto sucede porque la variación de la masa SSD y el volumen aparente se compensan. Finalmente, la densidad relativa disminuye con una tendencia cuasi lineal con el aumento de la temperatura de exposición, debido a una pérdida de masa y un aumento en el volumen aparente del hormigón.

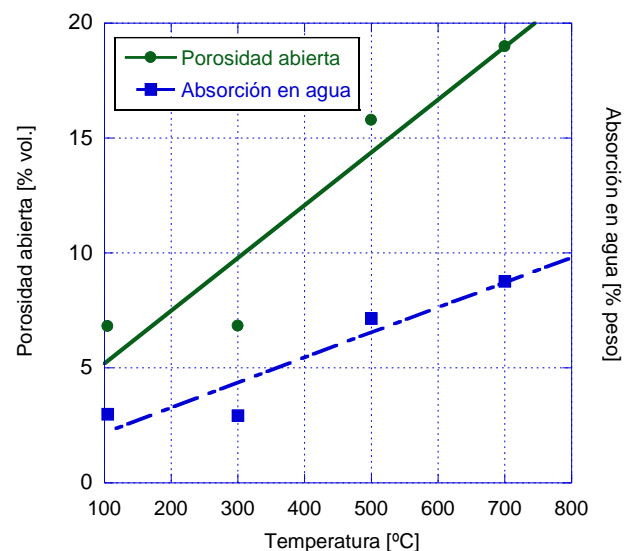


**Figura 3. Diferentes densidades del hormigón en estado endurecido.**

Esta pérdida de masa en el rango de 100-300 °C se debe a la pérdida de agua no ligada. De 300 a 500 °C, esta pérdida de masa se ve agravada por la descomposición de los productos de hidratación, como la degradación de portlandita en CaO y agua. La Figura 3 muestra una pérdida de densidad aparente en el rango de 300-500 °C de alrededor del 5%. A 700 °C, esta tendencia continúa, y el hormigón pierde otro 2%. Hay una pérdida de masa correspondiente con la descomposición del carbonato de calcio en CO<sub>2</sub>, que comienza a aproximadamente 600 °C [8] y un aumento volumétrico que continúa produciéndose por la expansión del material y una pérdida de la capacidad cementicia de la pasta. A 1000 °C, la determinación de las propiedades físicas es imposible, porque las muestras se han desmoronado al entrar en contacto con el agua, ya que el CaO se ha transformado en hidróxido de calcio. La calcinación de la caliza a 900 °C [9] produce una pérdida de masa y adherencia en el hormigón

que conduce a un empeoramiento significativo de las propiedades físicas.

La Figura 4 muestra la evolución de la porosidad abierta y la absorción de agua del hormigón endurecido. Ambas propiedades aumentan proporcionalmente a la temperatura de exposición. A 500 °C, toda el agua ligada se ha evaporado y la pasta pierde parte de su capacidad cementicia, generando superficies libres, aumentando la presencia de huecos, produciendo microgrietas, así como aumentando la permeabilidad del hormigón. A 500 °C, la porosidad abierta aumenta en un 9% y la absorción de agua en casi un 5%. A 700 °C la tendencia continúa, alcanzando valores de porosidad y absorción de 13% y 6% respectivamente.



**Figura 4. Porosidad abierta y absorción el agua del hormigón endurecido.**

En la Figura 5 se muestra el aspecto físico de las probetas tras exponerse a cada una de las temperaturas de consigna.



Figura 5. Aspecto visual de las probetas sometidas a altas temperaturas.

### 3.2 Propiedades mecánicas

En la Tabla 2 se muestran los resultados de los ensayos de caracterización mecánica en probetas no sometidas a un proceso térmico, tanto con fibras (H-PVA) como sin fibras (H). La

incorporación de fibras conduce a una mejora en la resistencia a la compresión, la resistencia a la flexión y el módulo elástico de 1,6%, 6,7% y 5,7% respectivamente.

Tabla 2. Propiedades mecánicas del hormigón a temperatura ambiente.

Material	Resistencia a compresión [MPa]	Resistencia a flexotracción [MPa]	Resistencia a tracción indirecta [MPa]	Módulo elástico [GPa]
H	49,1	7,95	3,11	41,5
H-PVA	49,9	8,47	3,57	43,5

La Figura 6 muestra la resistencia a la compresión residual relativa de las muestras después de exponerlas a cada una de las temperaturas de exposición (100-300-500-700-1000 °C). Se pueden distinguir tres zonas de comportamiento: una primera zona con un ligero aumento en la resistencia a la compresión (20-200 °C), una segunda zona con una disminución moderada de la resistencia a la compresión (200-500 °C) y una tercera zona con una fuerte pérdida de la resistencia a la compresión (500-1000 °C).

En la Figura 6, se observa un aumento de la resistencia residual de alrededor del 15% para temperaturas entre 100 y 300 °C. Este aumento también lo obtienen algunos autores y se justifica por la aparición de condiciones internas de

autoclave. Estas condiciones favorecen la hidratación de los granos de cemento no hidratados debido a la circulación de vapor de agua a alta presión [10] y depende de la humedad de la muestra al realizar los ensayos [11].

Entre 200 y 500 °C, hay una pérdida progresiva de resistencia residual que alcanza el 18% a 500 °C. Alrededor de esta temperatura, comienza el proceso de disociación de la portlandita y el gel C-S-H ya ha comenzado a deshidratarse, pero estos efectos aún no son observables.

Entre 500 y 1000 °C, se observa una tendencia lineal de pérdida de resistencia. A 600 °C, la calcita se disocia en óxido de calcio y CO<sub>2</sub> y la expansión de la caliza comienza a producir grietas en el árido [12]. Estos hechos, junto con la notable deshidratación del gel C-S-H



significan que a 700 °C la resistencia a compresión residual es del 50%. El amplio rango de temperaturas de descomposición del gel C-S-H debido a su naturaleza amorfa [13] significa que entre 700 y 1000 °C todavía hay una notable pérdida de resistencia. A 1000 °C, con la piedra caliza completamente descompuesta y se alcanza una pérdida de resistencia residual de alrededor del 90%.

La Figura 6 también muestra una comparación entre los resultados obtenidos para la resistencia a la compresión por diferentes autores para hormigones que comparten cierta similitud. Tufail [14], Omer [15] y Savva [16] utilizaron áridos de piedra caliza, relaciones agua/cemento entre 0,5-0,6 y no utilizaron fibras. Peng [17] utilizó árido calizo, fibras de polipropileno (0,5% vol.), una relación agua/cemento de 0,25 y adición de humo de sílice.

Como se puede observar en la figura, todos los autores han obtenido un comportamiento similar aún habiendo diferencias en la metodología, el procedimiento de fabricación y los materiales utilizados. 4 de los 5 autores obtienen ganancias de resistencia para temperaturas entre 200 y 400 °C, mientras que el otro obtiene una reducción totalmente lineal, quizás debido a la edad avanzada de las probetas de ensayo. Savva obtiene una reducción en la resistencia a 100 °C que justifica con la descomposición de etringita. Chan y col. han obtenido una mayor pérdida de resistencia al aplicar regímenes de enfriamiento extremos, variables a tener en cuenta.

### Agradecimientos

Esta investigación fue cofinanciada por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) y el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO) en el marco del proyecto RTC-2016-5637-3 y en colaboración con la empresa INGECID y el grupo LADICIM (Universidad de Cantabria).

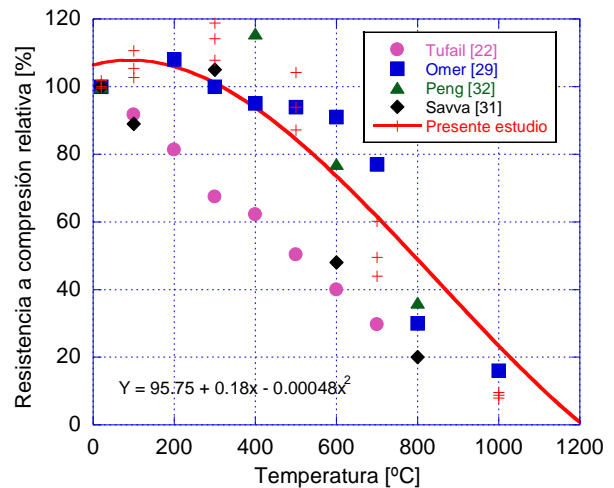


Figura 6. Efecto de altas temperaturas en hormigones diseñados por varios autores.

### 3. Conclusiones

Las siguientes conclusiones pueden ser extraídas:

- Las altas temperaturas producen un aumento de la porosidad abierta de hasta el 18% a 700 °C y una disminución de la densidad aparente del 3% a 500 °C y de aproximadamente el 5% a 700 °C.
- Las altas temperaturas afectan las propiedades mecánicas de tres maneras. Para temperaturas entre 20 °C - 200 °C, la resistencia a la compresión aumenta en un 15%, para temperaturas entre 200 °C- 500 °C se produce una resistencia a la compresión moderada del 18% y en el intervalo de 500 °C - 1000 °C a se reporta una pérdida severa del 90% de la resistencia a compresión inicial.

### Referencias

- [1] M.F. Kaplan, Concrete radiation shielding, (1989).
- [2] M.S. Sarkawi, M.R.M. Zain, M.H. Rabir, F.M. Idris, J. Zainal, Radiation shielding properties of ferro-boron concrete, in: IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., IOP Publishing, 2018: p. 12037.
- [3] C. Thomas, J. Rico, P. Tamayo, J. Setién, F. Ballester, J.A. Polanco, J. Setién, J.A.

- Polanco, Neutron shielding concrete incorporating B4C and PVA fibers exposed to high temperatures, *J. Build. Eng.* 26 (2019) 100859.
- [4] H.K. Hilsdorf, J. Kropp, H.J. Koch, The effects of nuclear radiation on the mechanical properties of concrete, *Spec. Publ.* 55 (1978) 223–254.
- [5] K.G. Field, I. Remec, Y. Le Pape, Radiation effects in concrete for nuclear power plants – Part I: Quantification of radiation exposure and radiation effects, *Nucl. Eng. Des.* 282 (2015) 126–143. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.10.003>.
- [6] G. Sanjayan, L.J. Stocks, Spalling of high-strength silica fume concrete in fire, *Mater. J.* 90 (1993) 170–173.
- [7] D.D. DiJulio, C.P. Cooper-Jensen, I. Llamas-Jansa, S. Kazi, P.M. Bentley, Measurements and Monte-Carlo simulations of the particle self-shielding effect of B4C grains in neutron shielding concrete, *Radiat. Phys. Chem.* 147 (2018) 40–44. doi:<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.01.023>.
- [8] R.C. MacKenzie, *Differential thermal analysis*, Academic Press, 1970.
- [9] A. Moropoulou, A. Bakolas, E. Aggelakopoulou, The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 633–639. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00490-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00490-7).
- [10] J. Piasta, Z. Sawicz, L. Rudzinski, Changes in the structure of hardened cement paste due to high temperature, *Matériaux Constr.* 17 (1984) 291–296.
- [11] D.R. Lankard, D.L. Birkimer, F.F. Fondriest, M.J. Snyder, Effects of moisture content on the structural properties of Portland cement concrete exposed to temperatures up to 500F, *Spec. Publ.* 25 (1971) 59–102.
- [12] G.A. Khoury, B.N. Grainger, P.J.E. Sullivan, Transient thermal strain of concrete: literature review, conditions within specimen and behaviour of individual constituents, *Mag. Concr. Res.* 37 (1985) 131–144.
- [13] S. Lim, Effects of elevated temperature exposure on cement-based composite materials, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2015.
- [14] M. Tufail, K. Shahzada, B. Gencturk, J. Wei, Effect of elevated temperature on mechanical properties of limestone, quartzite and granite concrete, *Int. J. Concr. Struct. Mater.* 11 (2017) 17–28.
- [15] O. Arioz, Effects of elevated temperatures on properties of concrete, *Fire Saf. J.* 42 (2007) 516–522. doi:<https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2007.01.003>.
- [16] A. Savva, P. Manita, K.K. Sideris, Influence of elevated temperatures on the mechanical properties of blended cement concretes prepared with limestone and siliceous aggregates, *Cem. Concr. Res. Greece.* 27 (2005) 239–248. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.013>.
- [17] G.-F. Peng, W.-W. Yang, J. Zhao, Y.-F. Liu, S.-H. Bian, L.-H. Zhao, Explosive spalling and residual mechanical properties of fiber-toughened high-performance concrete subjected to high temperatures, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 723–727. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.12.014>.