

P. Astray, B. Díaz, A. Lorenzo, X. R. Nóvoa

Grupo Encomat, Universidad de Vigo, Campus As Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo (España)

## Espectroscopía de impedancia aplicada al estudio de cementos conductores

### RESUMEN

#### Historia del artículo:

Recibido 8 de Junio de 2019

En la versión revisada 20 de Junio de 2019

Aceptado 5 de Julio de 2019

Accesible online 15 de Abril de 2021

#### Palabras clave:

Cemento conductor

Fibras de carbono

Dispersante

Impedancia

Porosidad

La incorporación de fibras de carbono es la principal alternativa empleada para la fabricación de cementos conductores, ya que proporcionan una buena combinación de propiedades estructurales y funcionales, a un coste relativamente bajo. Las aplicaciones de este tipo de sistemas son numerosas, incluyendo la fabricación de elementos de calefacción o de ánodos empleados en sistemas de protección catódica. La mayoría de los estudios en este ámbito se centran en una mejora en la dispersión de las fibras, siendo este objetivo validado mediante medidas de resistividad. En este sentido, no existe una metodología universal de evaluación, existen numerosas alternativas en la literatura (medidas con dos o cuatro electrodos, ensayos en corriente alterna o continua...), lo que dificulta los análisis comparativos.

Este trabajo presenta la metodología de impedancia, ya empleada para la caracterización de cementos comunes sin refuerzo, como una opción de análisis en el campo de los cementos conductores. En este estudio se incluyen como variables la cantidad de fibra empleada y el uso de dispersantes para favorecer la distribución homogénea de las fibras. El ajuste de los resultados obtenidos, siguiendo un modelo equivalente adaptado para este tipo de sistemas, nos ha permitido determinar los valores de conductividad de las distintas mezclas. Además, se han podido detectar los fenómenos de polarización originados en las fibras, que resultan de interés a la hora de validar el grado de dispersión de las fibras.

## Impedance spectroscopy applied to the study of conductive cements

### ABSTRACT

#### Keywords:

Conductive cement

Carbon fiber

Dispersant

Impedance

Porosity

The addition of carbon fibers is the main alternative used for the manufacturing of conductive cements since, at a relative low price, provides a good combination of structural and functional properties. There are many different applications for this type of system, such as the manufacturing of heating elements or anodes for the cathode protection methodology. Most of the studies in this area are focused to the improvement of the dispersion of carbon fibers in the cement matrix. This objective is validated by measures of resistivity. According to this objective, there is no a universal method to verify these measures, but many alternatives can be found on the literature: measures with two or four electrodes, direct or alternating current testing..., impeding comparative analyses.

This research offers the impedance methodology, already used for the characterization of common cement pastes without any reinforcements, as an option for the analysis of conductive cements. In this study, different variables are included, such as the type and quantity of dispersants to create a homogeneous mixture. The adjustment of the obtained results, following an equivalent electric model for this kind of systems, allowed us to determine the values of conductivity of different mixtures. With the use of this technique, it is possible to identify the polarization phenomena associated to the carbon fibers, being of interest in order to validate the dispersion of the fibers.

## 1 Introducción

El cemento portland es la base de los materiales de construcción más empleados, como hormigón o mortero, debido a que proporciona unas excelentes propiedades estructurales y una gran durabilidad, a un precio muy competitivo.

Después de la mezcla con agua y tras el proceso de curado, es importante conocer la estructura de la red de poros (distribución y tamaño) que se ha formado. Además de los poros de gel, con tamaños por debajo de los 10 nm, en el sólido se distinguen entre los poros capilares que se encuentran interconectados y los poros cerrados o aislados que se encuentran distribuidos aleatoriamente a lo largo de la matriz cementosa [1].

En dichos poros, siempre que la pasta hidratada se encuentre en condiciones de humedad máxima, el agua forma una disolución que contiene iones calcio, sodio, potasio, sulfato e hidróxido. Esta disolución, junto con el agua absorbida en la superficie del sólido, determina, en gran medida, la conductividad de la pasta de cemento.

### 1.1 Material Multifuncional

Al margen del grado de humedad contenido dentro del sólido poroso, la pasta de cemento se caracteriza por presentar un marcado carácter dieléctrico. La posibilidad de dotar al cemento de un carácter conductor, mediante la incorporación de fibras de refuerzo conductoras, lo transformaría en un material multifuncional, en el que además del carácter estructural, cabría la posibilidad de encontrar características más avanzadas en multitud de campos tecnológicos. En el caso concreto de los cementos conductores, algunas de las nuevas aplicaciones podrían ser: sensores de deformación con la posibilidad de percepción de daño estructural en tiempo real, ánodos empleados en la protección catódica o en la extracción de cloruros, elementos de calefacción por resistencia..., entre otros [2].

La fibra de carbono es la más extendida para la preparación de este tipo específico de cementos funcionales. Entre sus propiedades más interesantes destacan una buena resistencia a la fatiga; una alta tenacidad y ligereza, una gran estabilidad dimensional y química y una adecuada conductividad [3].

En estudios previos se ha verificado que el cemento mejora sus propiedades tanto mecánicas como eléctricas con la adición de fibras de carbono en hasta un 0,6% del peso del cemento. Sin embargo, cuando las fibras componen más del 0,6% del peso del cemento, el número de fibras es demasiado elevado, impidiendo su correcta distribución, por lo que la resistencia del material disminuye. Así, la adecuada dispersión de las fibras de carbono en la matriz cementosa es un factor determinante tanto en las propiedades mecánicas como en las eléctricas [3-7].

La distribución de las fibras condicionará una correcta conducción electrónica a través del material. La transferencia de electrones se puede realizar a través de caminos de conducción formados por un alto número de fibras en contacto continuo, o bien mediante el denominado "efecto túnel", es

decir, el salto de electrones entre fibras adyacentes que no se encuentran en contacto directo [8].

Aunque no existe una bibliografía muy extensa en lo que respecta al uso de dispersantes en cementos con fibras de carbono, en este estudio se recogen los resultados obtenidos con diversos surfactantes de carácter aniónico. Esta elección se basó en los buenos resultados obtenidos para mejorar la dispersión de nanotubos de carbono en matrices de base cemento [6]. El funcionamiento básico de este tipo de dispersantes se basa en la reducción de la tensión superficial del agua en la superficie de las fibras de carbono, mejorando su mojabilidad y favoreciendo su distribución en la mezcla acuosa. La dispersión queda estabilizada como resultado de repulsiones electroestáticas producidas por las moléculas surfactantes absorbidas por la superficie de las fibras [6].

## 2 Metodología experimental

Para la preparación de las muestras se empleó cemento Portland CEM-I 52,5R (UNE-EN 197-1) y fibra de carbono corta ZOLTEK™ PX35 de 7,2  $\mu\text{m}$  de diámetro y 5-20 mm de longitud. Para ayudar a la dispersión de las fibras en la pasta de cemento se han empleado: Sika Viscocrete®-20HE; dodecilsulfato de sodio (SDS), dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS) y polisodio 4-estireno sulfonato (PSS).

### 2.1 Preparación de las muestras

Se prepararon probetas cilíndricas de, aproximadamente, 5 cm de diámetro y 6 cm de altura. Una de las muestras se preparó sin dispersantes ni fibra de carbono, para tomar como referencia, y otra únicamente con fibra de carbono, para poder considerar la influencia real de los dispersantes empleados. La cantidad de fibra de carbono empleada en todos los casos fue de 0,2% en peso (referido a la cantidad de cemento).

Para las muestras con dispersante, se consideraron dos cantidades distintas de cada uno, así 0,2% y 0,4% en peso (referido a la cantidad de cemento). De este modo se establecen dos relaciones fibra:dispersante: 1:1 y 1:2. Se prepararon muestras con dispersante y sin fibra de carbono, para poder evaluar la posible influencia de los dispersantes en las características del sólido. En todos los casos se empleó antiespumante, en concreto fosfato de tributilo, en una cantidad de 0,02% en peso (referido a la cantidad de cemento).

Para la preparación de las muestras se empleó un agitador vertical. Las fibras, junto con el agua, el dispersante y el antiespumante, se mezclaron previamente y luego esta mezcla se incorporó al polvo de cemento. El proceso de agitación se extendió unos 5 minutos hasta apreciar visualmente un resultado homogéneo de todos los componentes. Las mezclas se dispusieron en moldes de PVC que se conservaron durante 24 horas en una cámara de humedad al 100%. Pasado un día, se retiraron los moldes y se lijaron las bases de las probetas para conseguir la máxima planitud. Posteriormente, las muestras se conservaron en las mismas condiciones de humedad hasta el momento de realizar las medidas.



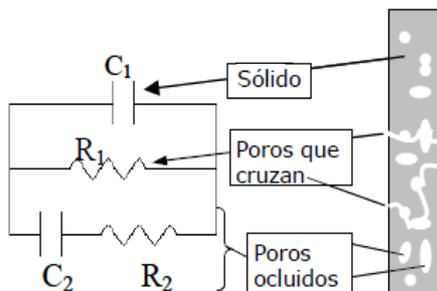
## 2.2 Técnicas de análisis

Para analizar la influencia de los dispersantes en la conductividad de las muestras se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia (EI) que, siendo una metodología no destructiva, tiene la capacidad de validar las características microestructurales en materiales de base cemento [9]. Se empleó el analizador de impedancia Agilent 4294A que analiza el rango de frecuencias comprendido entre 40 Hz y 110 MHz. Las muestras se encontraban en el nivel máximo de humedad en el momento de las medidas. Los electrodos empleados fueron de grafito, con geometría circular adaptado a las bases de las piezas cilíndricas preparadas. Para optimizar el contacto electrodo-muestra se utilizó una esponja humedecida. La amplitud de la señal de voltaje fue de 50 mV y se tomaron 9 puntos por década.

Dado que el objetivo esencial del trabajo radica en la comparación de diferentes variables, es necesario disponer de un método de trabajo preciso que permita extraer conclusiones fiables en un período corto. Por tanto, un paso esencial en la metodología de análisis mediante impedancia es la modelización apropiada de los resultados obtenidos. El modelo que se diseñe deberá disponer de los parámetros físicos necesarios para representar los fenómenos más importantes que tienen lugar en el sólido poroso. En este trabajo se presentan dos modelos de ajuste: uno para las muestras sin fibras conductoras y otro para las muestras reforzadas.

Para ello, se ha modelado un circuito eléctrico que disponga de parámetros físicos necesarios, como resistencias o condensadores, que dificulten el paso de la electricidad de manera semejante a la que lo hace la pasta de cemento. Este modelo debe cambiar dependiendo del contenido de la muestra.

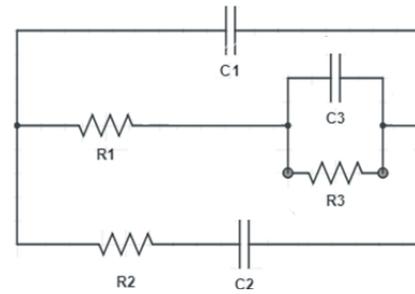
Para las muestras sin fibras se empleó el modelo indicado en la Figura 1 [9]. La capacidad  $C_1$  recoge el comportamiento dieléctrico del sólido curado y la resistencia  $R_1$  representa la resistencia iónica a través de la disolución en los poros que atraviesan la muestra. La segunda constante de tiempo está compuesta por una resistencia  $R_2$  en serie con un condensador  $C_2$ . Estos parámetros se asocian con la orientación de los iones en los poros que aparecen ocluidos en la muestra y que no intervienen en la conducción iónica [9].



**Figura 1:** Circuito eléctrico equivalente a una muestra de pasta de cemento sin aditivos [figura tomada de referencia 9].

La adición de fibras de carbono supondrá no solo una variación en la conductividad de la muestra, que aparecería reflejada en el valor de la resistencia  $R_1$ , sino que, al tratarse de una fibra conductora, generará un fenómeno de polarización bajo el efecto de un campo eléctrico que también

deberá quedar incluida en el modelo. Así, se incluyó una nueva constante de tiempo adicional, compuesta por una resistencia,  $R_4$ , en paralelo con un capacidad,  $C_4$ , como se representa en la Figura 2. Estos dos elementos representan el efecto de la polarización en la superficie de las fibras.



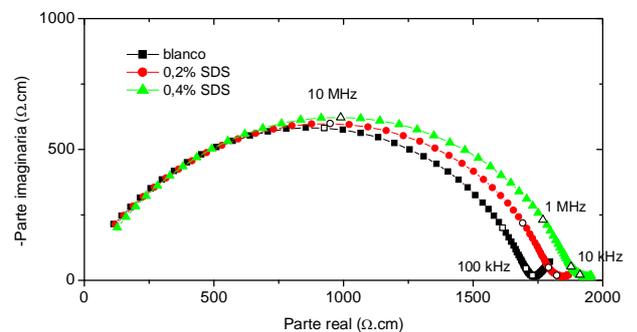
**Figura 2:** Circuito eléctrico equivalente a una muestra de cemento con fibra de carbono dispersa.

Para validar la posible influencia de los dispersantes en la microestructura del material, se realizaron ensayos de porosimetría de intrusión de mercurio (PIM). Se empleó el equipo Autopore IV 9500 de Micromeritics, que aplica presiones en el rango 13,78 kPa - 22800 kPa.

## 3 Resultados y discusión

### 3.1 Resultados espectroscopía de impedancia

En la Figura 3 se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a la muestra blanco y a las muestras preparadas con el dispersante SDS. En todos los casos es posible identificar un valor de resistencia en el límite de baja frecuencia (parte derecha del diagrama) que se corresponde con la resistividad del material. No se aprecian diferencias significativas en este parámetro con la incorporación del dispersante en las cantidades analizadas. Los resultados obtenidos para los otros dispersantes estudiados no se han incluido en la Figura 3 pero no revelan cambios importantes con respecto a la muestra de referencia.



**Figura 3:** Diagrama de Nyquist de la muestra blanco y las muestra con SDS.

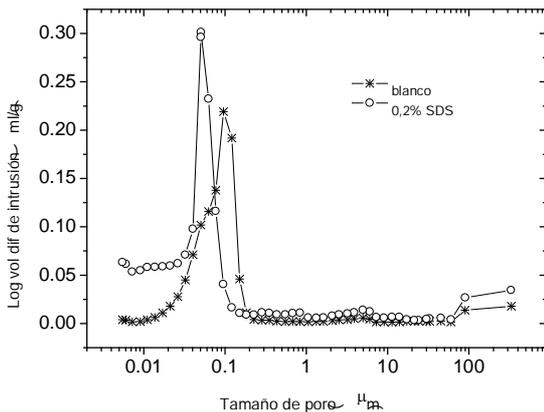
	$R_1$ (kΩ.cm)	$C_1$ (pF/cm)	$R_2$ (kΩ.cm)	$C_2$ (pF/cm)
Blanco	1,7	6,1	1,6	3,6
0,2% SDS	1,8	6,0	1,6	4,1
0,4% SDS	1,9	5,9	1,7	3,9



0,4% SDBS	1,8	5,9	1,7	4,0
0,4% PSS	1,4	6,6	1,6	4,6
0,4% Sika	1,6	6,5	1,6	4,3

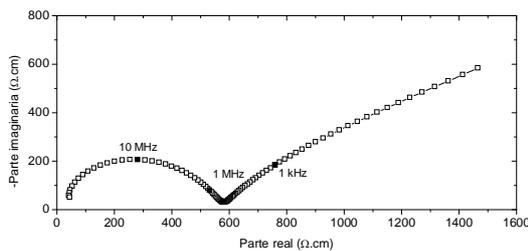
**Tabla 1:** Resultados de los ajustes para la muestra blanco y las muestras con dispersante.

Los resultados de los ajustes siguiendo el modelo indicado en la Figura 1 se indican en la Tabla 1. Se puede afirmar que los dispersantes no influyen de modo significativo en los parámetros característicos de la matriz cementosa.



**Figura 4:** Curvas de porosimetría de intrusión de mercurio.

La Figura 4 muestra los resultados de la porosimetría de intrusión de mercurio para la muestra de referencia y para la muestra con SDS. Las muestras preparadas con los otros dispersantes estudiados indican cambios similares. El dispersante induce un incremento en la porosidad del material, del 20,6% en el cemento blanco a un 27,3% en la muestra que contiene un 0,2% en peso de SDS. Sin embargo, este aumento en la porosidad se debe a un aumento en el número de poros de menor tamaño. De este modo, se puede comprender que los dispersantes no alteran de manera significativa a la conductividad del material como se comprobó de los resultados de impedancia (Figura 3).

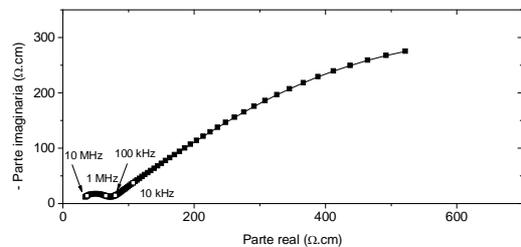


**Figura 5:** Diagrama de Nyquist para la muestra con 0,2% de fibra de carbono.

La Figura 5 muestra el resultado obtenido tras añadir fibras de carbono. Se observa un considerable descenso en el tamaño del semicírculo localizado en la parte de alta frecuencia además de una respuesta más pronunciada en la zona de baja frecuencia. Siguiendo el modelo presentado en la Figura 2, se obtiene un descenso en el valor de  $R_1$  hasta 521,1  $\Omega.cm$ , lo que muestra la contribución de las fibras de carbono en la conducción del material. El valor de resistividad obtenido se refiere a la combinación en paralelo de la conducción iónica a través de los poros percolantes y de la conducción electrónica

a través de las fibras. Los parámetros asignados a los poros no percolantes,  $R_2$  y  $C_2$ , no revelan cambios significativos en el tamaño de los poros ocluidos, en concreto se puede deducir un valor de 4 nm. En este caso, debido a la presencia de las fibras conductoras, se originan fenómenos de polarización en la interfase con la matriz cementosa, que quedan registrados en la cola de más baja frecuencia. Los parámetros asignados a este proceso resultan 197,3  $\Omega.cm$  y  $1,1 \times 10^{-6}$  F/cm.

En la Figura 6 se muestra el diagrama de Nyquist correspondiente a una de las muestras con dispersantes, en concreto con 0,4% de SDS. El empleo de dispersante se traduce en un marcado descenso en el diámetro del semicírculo de alta frecuencia, en concreto el valor de  $R_1$  alcanza los 74,7  $\Omega.cm$ . De este modo, se puede confirmar la influencia del SDS en una mejorada dispersión de las fibras de carbono en la matriz de cemento. La influencia de la conducción electrónica favorecida por las fibras produce ese descenso en el valor de  $R_1$ . No se obtienen diferencias relevantes en el valor de la resistividad al incorporar los diferentes dispersantes, como se indica en la Tabla 2. Un aumento en la cantidad de dispersante tampoco produce cambios significativos.



**Figura 6:** Diagrama de Nyquist para la muestra con 0,2% de fibra de carbono y 0,4% del dispersante SDS.

SDS-0,2%	SDS-0,4%	SDBS-0,4%	PSS-0,4%	Sika-0,4%
74,7	78,1	49,7	68,2	75,1

**Tabla 2:** Valores de  $R_1$  obtenidos para los surfactantes indicados.

Los parámetros asignados a la segunda constante de tiempo confirman la escasa influencia de las fibras de carbono en el tamaño de los poros no percolantes, estableciéndose, por término medio, en torno a 2.6 nm. Si bien el descenso en el parámetro  $R_1$  es una buena indicación del papel que juegan los dispersantes, los parámetros asignados a la polarización en las fibras,  $R_4$  y  $C_4$  en el modelo de la Figura 2, resultan de 107,3  $\Omega.cm$  y de  $4.6 \times 10^{-6}$  F/cm respectivamente. Estos cambios indican que, siendo el mismo fenómeno el que ocurre en la interfase, cuenta con una mayor superficie activa para que se pueda llevar a cabo lo que confirma la mejorada dispersión de las fibras.

## 4 Conclusiones

La adición de fibras de carbono a un material estructural ampliamente usado como es el de base cemento no es suficiente para dotarlo de capacidades conductoras. Se han propuesto cuatro agentes químicos con el objetivo de



dispersar las fibras en la matriz cementosa y mejorar esa característica: Sika Viscocrete® -20HE, SDBS, SDS y PSS.

Mediante la espectroscopía de impedancia se ha determinado el comportamiento de las distintas composiciones estudiadas. La representación mediante los diagramas de Nyquist permite extraer de un modo rápido el valor de la resistividad asociada al material, como el valor de la parte real en la región entre el semicírculo de alta frecuencia y la cola de baja frecuencia. Se ha comprobado cómo la resistividad del cemento con fibras es menor cuando se emplean dispersantes.

Por otro lado, se ha comprobado que la utilización de los dispersantes elegidos no influye en las características del sólido. Los valores obtenidos de la resistividad y en la capacidad dieléctrica no presentan diferencias significativas en comparación a los obtenidos para la muestra de referencia.

Se ha diseñado y validado un circuito eléctrico equivalente que caracteriza el comportamiento de las muestras con los distintos dispersantes y fibras de carbono. Este modelo ha permitido concluir que el empleo de estos agentes químicos distribuye de manera adecuada las fibras de carbono en la matriz de cemento Portland.

No se han detectado variaciones significativas entre los cuatro dispersantes estudiados, ni entre las proporciones empleadas de los mismos. Aparentemente es el dispersante SDBS el que resulta más efectivo, produciendo un descenso en la resistividad de un 90% respecto a la muestra sin dispersante.

La espectroscopía de impedancia se ofrece como un método alternativo, rápido y fiable, con la suficiente sensibilidad, para determinar la resistividad de los materiales de base cemento reforzados con fibras de carbono.

## Referencias

- [1] M. S. M. John P. Zaniewski, *Materiales para ingeniería civil*. PEARSON, Prentice Hall.
- [2] P. Garcés Terradillos, *Hormigones conductores multifuncionales*. ECU, 2011.
- [3] W. Chuang, G. Jiao, B. Li, L. Peng, Y. Feng, N. Gao, K. Li, *Ceramics. International* **43**, 17, pág. 15122-15132, (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.041
- [4] Alba Lorenzo Fernández, «Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancia en la caracterización de cemento reforzados con fibras de carbono.», Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Vigo, 2018.
- [5] D. D. L. Chung, *Composites: Part B*, **31**, pág. 511-526, (2000).
- [6] M. Adresi, A. Hassani, S. Javadian, y J. M. Tulliani, *Journal of Nanotechnology* (2016). DOI: 10.1155/2016/2864028
- [7] C. Wang, K. Li, H. Li, G. Jiao, J. Lu, D. Hou, *Materials Science and Engineering A*, **487**, pág. 52-57 (2008). DOI: 10.1016/j.maca.2017.09.073
- [8] J. Wu, J. Liu, F. Yang, *Construction and Building Materials*, **75**, pág. 129-135 (2015). DOI: 10.1016/j.conbuilmat.2014.11.004
- [9] Isidro Sánchez Martín, «Aplicación de la Espectroscopía de Impedancia al estudio de la microestructura y propiedades mecánicas de la pasta y mortero de cemento Portland.», Tesis Doctoral, Universidad de Vigo, 2002.

