

Resistencia química del hormigón

IX.- Influencia de la adición de escoria a un cemento portland de alta resistencia inicial. Estudio por DRX del sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada

DEMETRIO GASPAR-TEBAR y JOSE LUIS SAGRERA-MORENO
I.E.T.c.c.

RESUMEN

En el presente trabajo [continuación de otro en el que se dio cuenta de las variaciones que experimentan las resistencias mecánicas a flexotracción y de la evolución de los coeficientes de corrosión de probetas de mortero (1:3) sumergidas en agua potable filtrada y en agua de mar artificial ASTM D 1141-75] se estudia por DRX la composición estructural de las nuevas fases sólidas formadas en los medios de curado y conservación (agua potable filtrada) en donde han estado sumergidas las distintas series testigo de probetas de mortero (1:3) de $1 \times 1 \times 6$ cm hechas con el cemento 1 de alta resistencia inicial, cemento 1 <> P-550-ARI, y con las mezclas cemento 1/escoria granulada (vítrea) = 85/15-65/35-40/60 y 30/70 (en peso), durante 21 días en el primer período y 56-90-180 y 360 días en el segundo, así como la evolución de las fases cristalinas de la fracción enriquecida (cemento hidratado) extraída de uno de los prismas de cada serie de probetas de mortero.

1. INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) se estudió la evolución que experimenta la resistencia química por el método de Koch-Steinegger y las modificaciones sufridas por las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero (1:3) de $1 \times 1 \times 6$ cm hechas con un cemento portland industrial de alta resistencia inicial (cemento 1 <> P-550-ARI) y con las mezclas cemento 1/escoria granulada (vítrea) = 85/15-65/35-40/60 y 30/70 (en peso) sumergidas en agua potable filtrada (*), unas series de 12 probetas, y en agua de mar artificial (**) (ASTM D 1141-75), otras series análogas, durante 56-90-180 y 360 días después de haberlas curado 24 horas en un recinto saturado de humedad y, a continuación, bajo agua potable filtrada durante 21 días.

(*) Sistema: cemento 1/escoria-agua potable filtrada.

(**) Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

En el presente trabajo, continuación del anterior y que se ampliará con otros, se estudia por DRX la composición estructural de las nuevas fases sólidas formadas en los medios de curado y conservación (agua potable filtrada), así como la evolución de las características estructurales de la fracción enriquecida, extraída de uno de los prismas de mortero, de cada serie de probetas del sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Con el fin de conocer las modificaciones estructurales que han sufrido los compuestos cristalinos del cemento hidratado sometido a la acción del agua potable filtrada, por una parte, y del agua de mar artificial, por otra, se ha realizado el estudio por difracción de rayos X de la fracción enriquecida extraída de una de las probetas de mortero de los sistemas cemento 1/escoria-agua potable filtrada, objeto de esta publicación, y cemento 1/escoria-agua de mar artificial del que se dará cuenta en otro trabajo.

Asimismo, se ha efectuado por DRX el estudio de las fases sólidas formadas en los medios de curado y de conservación (agua potable filtrada) y de conservación-ataque (agua de mar artificial). Del primero se trata en la presente publicación y del segundo se dará cuenta en otro trabajo.

2.1. Preparación de la fase sólida

La nueva fase sólida, formada en los medios en donde han estado sumergidas las probetas durante el tiempo correspondiente al curado (21 días) y al de conservación (56-90-180 y 360 días), se ha separado por filtración y se ha secado con una corriente de nitrógeno. A continuación se han determinado por difracción de rayos X los compuestos cristalinos que existen.

2.2. Preparación de la fracción enriquecida

De uno de los prismas de mortero de las distintas series de probetas, fabricadas con cada una de las mezclas señaladas en (1) y sumergidas en agua potable filtrada durante 56-90-180 y 360 días (período de conservación) después del período de curado (1 + 21 días), se ha separado, una vez desecado a la temperatura ambiente en un recinto aislado de la atmósfera, la casi totalidad de la fracción correspondiente a la arena por disgregación mecánica y con ayuda de un tamiz de 4.900 mallas/cm² (88 μ de distancia entre hilos). El residuo, fracción enriquecida, está formado por la pasta de cemento hidratado, en gran parte, y por una pequeña cantidad de arena que no se ha separado.

2.3. Obtención de los diagramas de difracción de rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X de la nueva fase sólida y de las fracciones enriquecidas se han obtenido por medio de un equipo Philips PW-1010, con una unidad de registro PW-1540, trabajando con las condiciones reseñadas en (2).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Sistema: cemento 1/escoria-agua potable filtrada.

3.1. Estudio de la fase sólida formada

En los diagramas de difracción de rayos X de la fase sólida formada en el agua potable filtrada, en donde han estado sumergidas las probetas de mortero de las distintas series durante el período de curado (21 días) y durante el tiempo de conservación (56-90-180 y 360 días), se han identificado, únicamente, los picos correspondientes al compuesto cristalino calcita.

La nueva fase sólida se encuentra, en ciertos casos, impurificada por pequeñas fracciones desprendidas de las probetas de mortero.

3.2. Estudio de la fracción enriquecida

En los diagramas de difracción de rayos X (figuras 1 a 5) que corresponden a la fracción enriquecida extraída de una de las probetas de mortero de las distintas series hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 100/0 (figura 1), 85/15 (figura 2), 65/35 (figura 3), 40/60 (figura 4) y 30/70 (figura 5), sumergidas en agua potable filtrada durante los períodos de tiempo reseñados, se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos: ettringita, portlandita, yeso y calcita, además de α -SiO₂, que procede de la arena utilizada en la fabricación de las probetas, presentando las modificaciones que se señalan en los apartados siguientes.

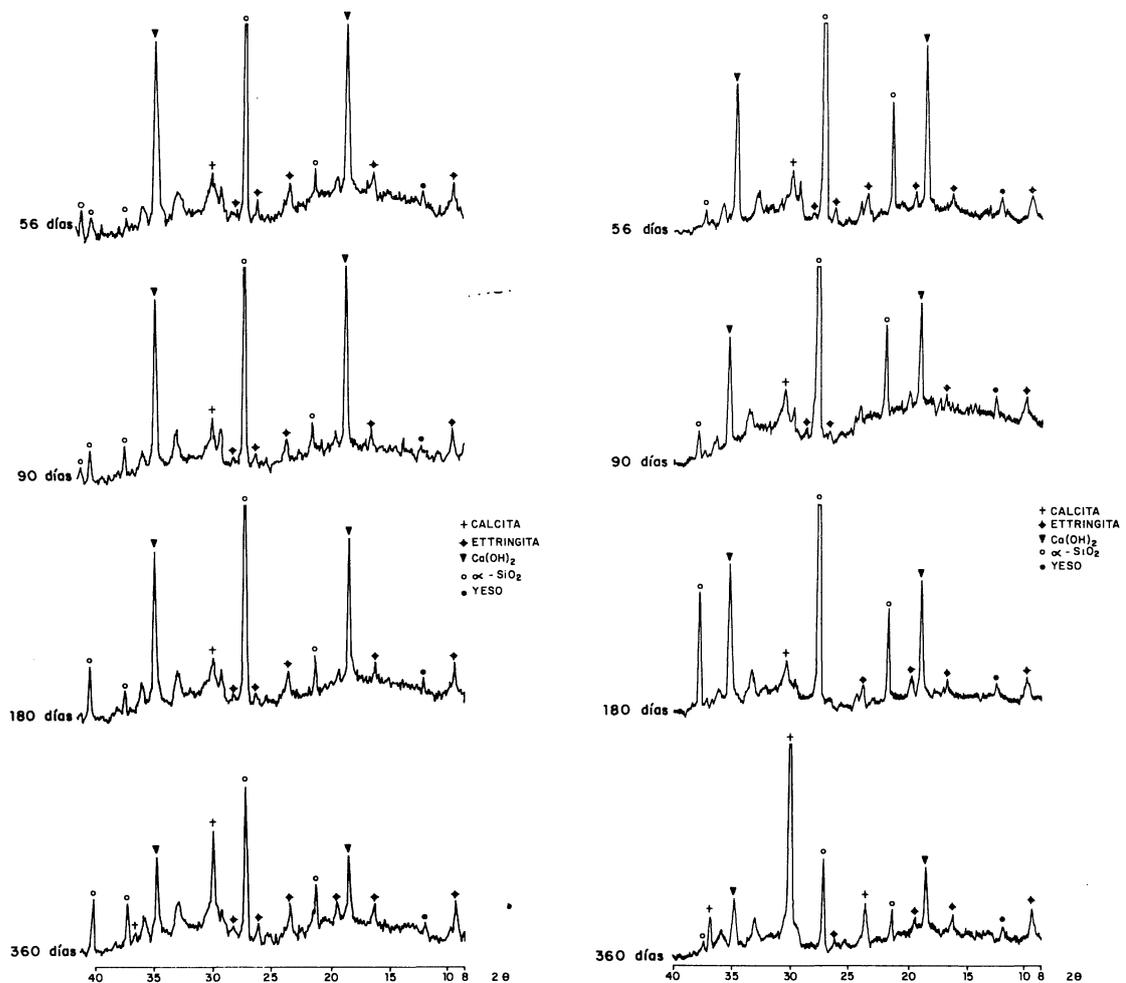


Fig. 1.—Sistema: cemento 1/escoria-agua potable filtrada.
Mezcla: cemento 1/escoria = 100/0 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

Fig. 2.—Sistema: cemento 1/escoria-agua potable filtrada.
Mezcla: cemento 1/escoria = 85/15 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

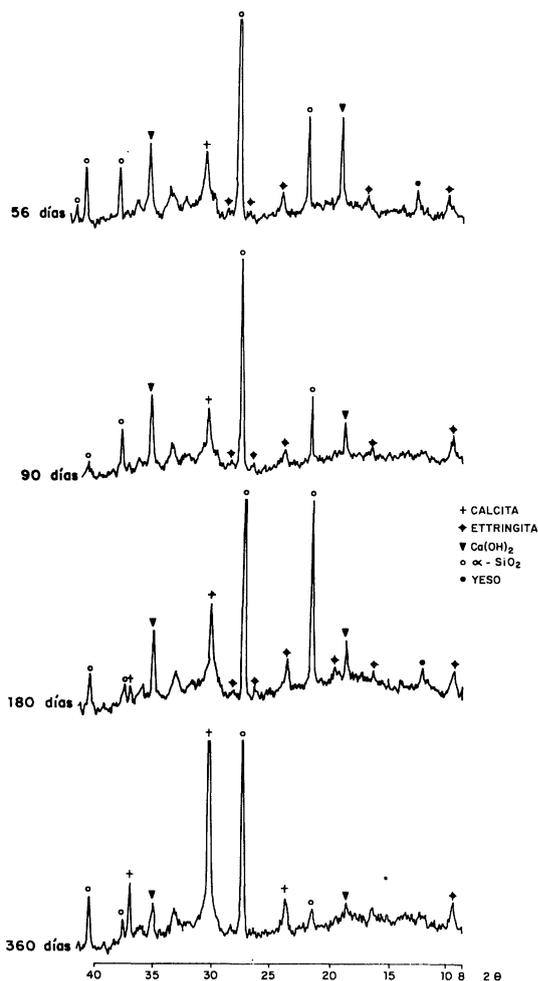


Fig. 3.—Sistema: cemento 1/escoria-agua potable filtrada.
Mezcla: cemento 1/escoria = 65/35 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

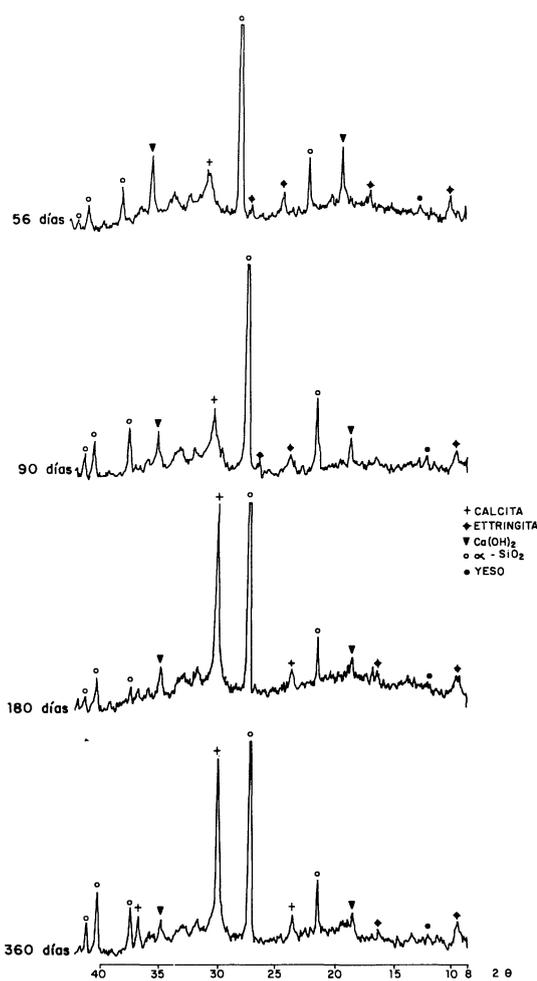


Fig. 4.—Sistema: cemento 1/escoria-agua potable filtrada.
Mezcla: cemento 1/escoria = 40/60 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

En la tabla 1 se incluyen las intensidades relativas de uno de los picos característicos de los compuestos cristalinos identificados: $2\theta = 9,1^\circ$ para la ettringita; $18,0^\circ$ para la portlandita; $29,5^\circ$ para la calcita y $11,7^\circ$ para el yeso.

TABLA 1

Diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 1/ escoria e.p.	56 días				90 días				180 días				360 días			
	E	HC	Cc	Y	E	HC	Cc	Y	E	HC	Cc	Y	E	HC	Cc	Y
100/0	2	17	3	+	2	16	2	+	2	12	2	+	2	6	8	+
85/15	1	14	2	1	1	9	2	1	1	9	2	1	2	5	20	1
65/35	1	7	4	1	1	2	4	—	1	2	7	1	1	+	18	—
40/60	1	4	4	+	1	2	4	+	+	1	16	+	1	+	15	+
30/70	1	2	4	—	1	2	7	—	+	2	9	+	1	1	10	+

E = Ettringita; HC = Portlandita; Cc = Calcita; Y = Yeso; — = No detectado; + = detectado; e.p. = en peso.

a) *Influencia del tiempo de curado-conservación para las probetas hechas con una misma mezcla.*

La intensidad de los picos de los diagramas de difracción de rayos X de las fracciones enriquecidas de las distintas series de probetas fabricadas con una misma mezcla es función, por regla general, del tiempo de curado-conservación, como se aprecia a continuación:

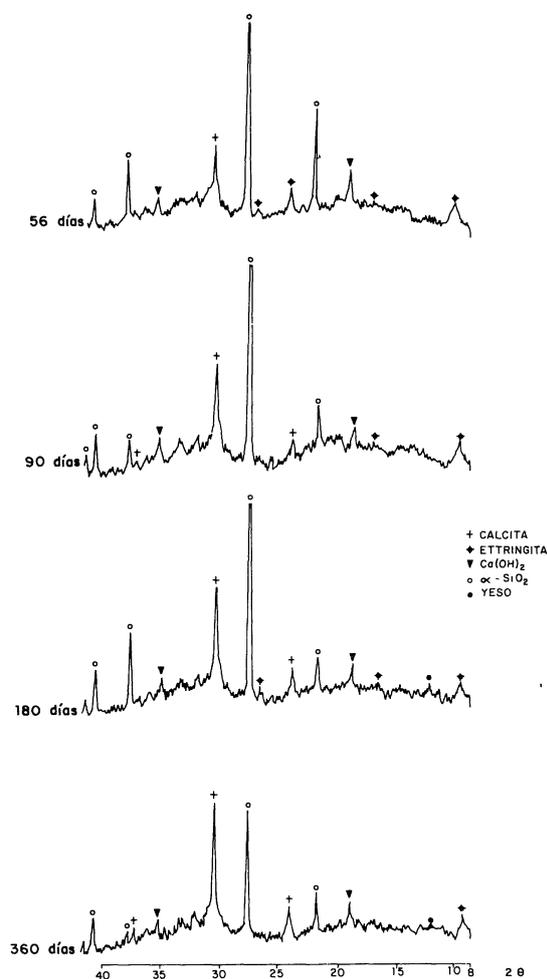


Fig. 5.—Sistema: cemento 1/escoria-agua potable filtrada.
Mezcla: cemento 1/escoria = 30/70 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

- Mezcla: cemento 1/escoria = 100/0 (e.p.)
 - Ettringita: la intensidad de los picos de este compuesto es prácticamente del mismo orden en los difractogramas de las muestras correspondientes a las cuatro edades.
 - Portlandita: la intensidad de los picos correspondientes disminuye suavemente en los difractogramas hasta la edad de 22 + 180 días y bruscamente a 22 + 360 días (es 1/2,7 la intensidad del DRX a 22 + 56 días).
 - Calcita: dicha intensidad permanece prácticamente constante en las tres primeras edades, llegando a ser 3 a 4 veces superior en la cuarta edad.
 - Yeso: la mencionada intensidad es del mismo orden y de pequeña magnitud en todas las edades.
- Mezcla: cemento 1/escoria = 85/15 (e.p.)
 - Ettringita: la intensidad de los picos de los difractogramas de cada una de las mues-

tras correspondientes a las distintas edades es, prácticamente, la misma.

- Portlandita: en este caso, la intensidad de los picos de los difractogramas disminuye conforme aumenta el tiempo de curado-conservación de las probetas, llegando a ser ~ 3 veces menor en el correspondiente a la probeta conservada 360 días bajo agua potable filtrada que en el DRX de la primera edad.
- Calcita: los picos de los diversos difractogramas de las muestras de las probetas de las tres primeras edades presentan una intensidad del mismo orden, aumentando en el correspondiente a 22 + 360 días (es ~ 10 veces mayor).
- Yeso: los picos aparecen con una intensidad pequeña y de magnitud análoga en los cuatro difractogramas.
- Mezcla: cemento 1/escoria = 65/35 (e.p.).
 - Ettringita: se han detectado los picos, de análoga intensidad, en los difractogramas correspondientes a las cuatro edades.
 - Portlandita: la intensidad de los picos de este compuesto disminuye en los difractogramas de las muestras de acuerdo con el incremento del tiempo de curado-conservación; en el DRX de la muestra a 22 + 360 días se presentan, dichos picos, con una intensidad muy pequeña.
 - Calcita: los picos de los diversos difractogramas presentan una intensidad creciente conforme lo hace el tiempo de curado-conservación de las muestras, llegando a ser 4,5 veces mayor a 22 + 360 días que los de la primera edad (22 + 56 días).
 - Yeso: los picos de este compuesto se han detectado, con pequeña intensidad, en los difractogramas de las muestras sumergidas 56 y 180 días en agua potable filtrada; no se han identificado en los DRX de las probetas correspondientes a 22 + 90 y 22 + 360 días.
- Mezcla: cemento 1/escoria = 40/60 (e.p.).
 - Ettringita: en los difractogramas correspondientes a las cuatro edades se han detectado los picos de este compuesto, con intensidad muy parecida.
 - Portlandita: los picos de las muestras de las cuatro edades son relativamente de pequeña intensidad, disminuyendo conforme aumenta el tiempo de curado-conservación.
 - Calcita: la intensidad de los picos de este compuesto aumenta en los difractogramas de las muestras correspondientes a las dos últimas edades (22 + 180 días y 22 + 360 días), siendo de la misma magnitud y ~ 5 veces mayor que la de las dos primeras edades (22 + 56 días y 22 + 90 días).
 - Yeso: se han detectado en los cuatro difractogramas los picos del yeso con pequeña intensidad.
- Mezcla: cemento 1/escoria = 30/70 (e.p.).
 - Ettringita: los picos, de análoga intensidad, aparecen en los cuatro difractogramas.

- Portlandita: la intensidad de los picos es pequeña en todos los difractogramas y de magnitud análoga.
- Calcita: se han detectado los picos correspondientes en todos los difractogramas; la intensidad de dichos picos aumenta en los DRX conforme lo hace el tiempo de conservación, llegando a ser 2,5 veces mayor a 22 + 360 días que en la del difractograma a 22 + 56 días.
- Yeso: en este caso no se han detectado los picos en los difractogramas de las dos primeras edades; en las dos restantes son de intensidad pequeña.

En resumen, se observa que la intensidad de los picos de la calcita es menor que los de la portlandita en las tres primeras edades para los DRX de las muestras extraídas de las probetas hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 100/0 y 85/15 y en la primera edad para las probetas fabricadas con las mezclas 65/35 y 40/60; por el contrario, en los restantes casos (mezclas cemento 1/escoria = 100/0 y 85/15 en la cuarta edad, 65/35 y 40/60 en las tres últimas edades y 30/70 en todas las edades) es mayor.

De aquí, que se pueda considerar que el grado de carbonatación de las probetas aumenta con el tiempo de inmersión en agua potable filtrada, para una misma mezcla, y que la cantidad de escoria presente en la mezcla utilizada influye favorablemente en dicho grado de carbonatación.

La evolución de la intensidad de los picos de la portlandita de los DRX de las probetas hechas con una mezcla dada en función del tiempo de curado-conservación, experimenta una disminución en la mayoría de los casos.

Por otra parte, la intensidad de los picos de la ettringita es del mismo orden en los distintos diagramas de difracción de rayos X para cada mezcla, así como los del yeso, que son de pequeña magnitud en los DRX en donde se han detectado.

b) *Influencia de la mezcla utilizada en la fabricación de las probetas de mortero.*

La intensidad de los picos en los diagramas de difracción de rayos X de las fracciones enriquecidas extraídas de las distintas series de probetas fabricadas con las diversas mezclas cemento 1/escoria, para cada una de las edades estudiadas, es función de la mezcla utilizada, como se puede observar a continuación.

- Edad: 22 + 56 días.

- Ettringita: la intensidad de los picos disminuye en los DRX correspondientes a las muestras de las probetas hechas con las mezclas cemento 1 y escoria; dicha intensidad es análoga para todas las mezclas.
- Portlandita: la intensidad de los picos de los difractogramas disminuye conforme aumenta la cantidad de escoria en las mezclas utilizadas para fabricar las probetas de donde se ha extraído la fracción enriquecida.
- Calcita: en este caso los picos correspondientes presentan una intensidad parecida en las cinco muestras estudiadas.
- Yeso: los picos detectados son de intensidad pequeña, no habiendo aparecido para la muestra correspondiente a la mezcla cemento 1/escoria = 30/70.

- Edad: 22 + 90 días.
- Ettringita: los picos, de pequeña intensidad, de los difractogramas siguen una evolución análoga a la de la edad anterior.
- Portlandita: la intensidad de los picos de los DRX disminuye conforme se incrementa la cantidad de escoria de las mezclas, presentando una intensidad pequeña en los DRX de las tres muestras que tienen mayor contenido de dicha escoria.
- Calcita: la intensidad de los picos aumenta en los DRX conforme lo hace la cantidad de escoria, llegando a ser 3,5 veces mayor (mezcla = 30/70) que en el DRX de la muestra que corresponde a la probeta hecha con cemento sin adición de escoria.
- Yeso: se han detectado los picos del yeso, de pequeña intensidad, en las muestras correspondientes a las mezclas cemento 1/escoria = 100/0 - 85/15 y 40/60.
- Edad: 22 + 180 días.
- Ettringita: se pueden hacer consideraciones análogas a las de las edades anteriores.
- Portlandita: en este caso también se pueden hacer consideraciones similares a las de las edades precedentes.
- Calcita: la intensidad de los picos aumenta en los difractogramas a partir de la mezcla cemento 1/escoria = 65/35, pasando por un máximo que corresponde a la mezcla que tiene el 60 % de escoria.
- Yeso: los picos correspondientes se han detectado en todos los DRX, con una intensidad pequeña.
- Edad: 22 + 360 días.
- Ettringita: se pueden hacer consideraciones similares a las de las edades anteriores.
- Portlandita: La intensidad de los picos correspondientes a los DRX de las muestras extraídas de las probetas hechas con las mezclas cemento 1/escoria es menor que la de las probetas fabricadas sólo con cemento 1. La magnitud de dicha intensidad de las muestras extraídas de las tres series de probetas confeccionadas con las mayores cantidades de escoria es pequeña.
- Calcita: los picos de los DRX de este compuesto, en las muestras hechas con las diversas mezclas cemento 1/escoria, experimentan un incremento con relación al de la muestra fabricada sólo con cemento 1 (100/0); los incrementos máximos corresponden a las mezclas cemento 1/escoria = 85/15 y 65/35.
- Yeso: se han detectado los picos correspondientes, de pequeña intensidad, en cuatro difractogramas que corresponden a las mezclas cemento 1/escoria = 100/0-85/15-40/60 y 30/70.

En resumen, en los difractogramas reseñados se aprecia que la intensidad de los picos de la ettringita y del yeso (pequeña) es del mismo orden en todos los casos, siguiendo una evolución análoga en cada edad; esta evolución es función de la mezcla cemento 1/escoria utilizada para fabricar las probetas de mortero.

La magnitud de los picos de la portlandita disminuye por regla general de un modo exponencial, para una misma edad, conforme aumenta la cantidad de escoria de la mezcla, siendo los picos de mayor intensidad los correspondientes a las muestras hechas con cemento 1 sin adición de escoria; por el contrario, la calcita presenta picos de mayor magnitud en la mayoría de los DRX de las muestras de las probetas hechas con cemento 1 y escoria que en los de las muestras fabricadas sin escoria.

La intensidad de los picos de la calcita es menor que los de la portlandita en los DRX de aquellas muestras extraídas de las probetas hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 100/0 y 85/15 en las tres primeras edades, 65/35 y 40/60 en la primera edad, y mayor en los restantes casos (mezclas 100/0 y 85/15 a 22 + 360 días, 65/35 y 40/60 a 22 + 90 - 22 + 180 y 22 + 360 días, y 30/70 a todas las edades).

De aquí que, como se señaló anteriormente, se pueda considerar que la cantidad de escoria presente en la mezcla utilizada en la fabricación de las probetas y el tiempo de curado-conservación influyen favorablemente en el grado de carbonatación.

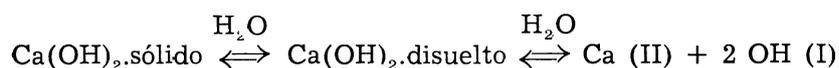
4. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

La nueva fase sólida formada en los medios de curado y de conservación del sistema cemento 1/escoria - agua potable filtrada está compuesta por CaCO_3 cristalizado como calcita, hecho que se ha puesto de manifiesto en (2).

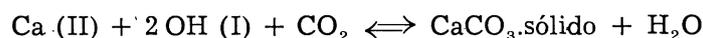
El CO_2 disuelto en el agua es capaz de reaccionar, en medio básico fuerte, con el Ca (II) presente en la disolución procedente del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y con los compuestos cálcicos de la fracción cemento hidratado del mortero (probeta).

Las reacciones que tienen lugar son:

a) *solubilidad de la portlandita*



b) *Carbonatación*



dando lugar a la formación del CaCO_3 .sólido —siempre que se alcance el valor de su $\text{pK} = 8,3$ — y a la neutralización de los iones $\text{OH}(\text{I})$ por lo que se produce una disminución del contenido de Ca (II) en la disolución y del valor del pH, facilitándose la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y favoreciéndose las reacciones de hidratación del clínker, por lo que se libera más portlandita que pasa, en parte, al medio en forma iónica; a la vez los silicatos correspondientes se degradan.

La presencia de escoria en la mezcla hace que el hidróxido de calcio naciente quede fijado parcialmente por ella formando compuestos cálcicos. En este caso la concentración de $\text{OH}(\text{I})$ en el medio es menor, así como en la probeta de mortero, influyendo en el valor del pH que es tanto más bajo cuanto más cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ haya fijado la escoria; hecho que normalmente está de acuerdo con la cantidad de clínker y escoria presentes en la mezcla.

Así, el valor final del pH del medio de conservación está comprendido en los entornos 11

para dar CaCO_3 sólido ($\text{pK} = 8,3$) más estable produciendo, además, una disminución de la concentración de OH^- (I), y por consiguiente del pH del sistema, y la formación del compuesto poco ionizado H_2O , liberando 580 calorías por gramo de CaO (8).

El CO_2 reacciona en primer lugar con los compuestos hidratados del cemento que se encuentran en la superficie de las probetas y, a continuación, se difunde por los poros y capilares desde el exterior al interior, de un modo homogéneo, a través de las distintas caras de dichas probetas produciendo, en este caso, la neutralización de los hidroxilos y la formación, entre otros compuestos, de calcita. En efecto, se ha probado que una sección de las probetas hechas con cemento 1 sin escoria se colorea totalmente de rojo-violeta cuando se tratan con una disolución de fenolftaleína (7) y que la de las probetas hechas con mezclas cemento 1/escoria se colorea parcialmente, no experimentando coloración la zona exterior de la sección (~ 2 mm). El intervalo de pH de viraje de la fenolftaleína está comprendido entre 8,0 (incoloro) y 9,8 (rojo-violáceo) (9).

Todos estos fenómenos hacen que la adición de escoria influya favorablemente en las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero (1:3) de las diversas series estudiadas, como se puso de manifiesto en (3).

5. CONCLUSIONES

Primera

En el sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada, medios de curado y de conservación, aparece una nueva fase sólida que está formada por el compuesto cristalino calcita.

La cantidad de fase sólida formada en el medio de conservación disminuye, para una misma edad, conforme aumenta la cantidad de escoria en las mezclas utilizadas para fabricar las probetas y aumenta, para una misma mezcla, conforme lo hace el tiempo de conservación. Este aumento es mayor en los medios en donde han estado sumergidas las probetas hechas con cemento 1 sin adición de escoria.

Segunda

En los diagramas de difracción de rayos X de las diversas fracciones enriquecidas extraídas de las probetas de mortero se han identificado los compuestos cristalinos ettringita, portlandita, yeso y calcita.

Tercera

La intensidad de los picos en los DRX de los compuestos cristalinos de las fracciones enriquecidas extraídas de las probetas fabricadas con una misma mezcla cemento 1/escoria es función, por regla general, del tiempo de curado-conservación.

Cuarta

Asimismo, dicha intensidad de los picos de los DRX de las fracciones enriquecidas extraídas de las distintas series de probetas fabricadas con las diversas mezclas cemento 1/escoria es función, para cada edad, de la mezcla utilizada.

Quinta

La cantidad de escoria presente en la mezcla utilizada en la fabricación de las probetas y el tiempo de curado-conservación para cada edad y para una misma mezcla, respectivamente, influyen favorablemente en el grado de carbonatación.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPARE-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 178, 17-38, (1980)
- (2) GASPARE-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 174, 48 (1979).
- (3) GASPARE-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 174, 68, (1979).
- (4) VENUAT, M. et ALEXANDRE, J.: *Rev. des Mat. de Const.*, 639, 480, (1968).
- (5) MEYER, A.: *Supplementary Paper III-52*, págs. 398-399; *Proceedings of the Fifth Int. Symp. Chem of Cement*. Tokyo, 1968.
- (6) ALEXANDRE, J.: *Thème 3, Rilem Intern. Symp. "Carbonation of Concrete"*; *Cement and Conc. Assoc. Wexham-Springs*, 5-6 april 1976.
- (7) GASPARE-TEBAR, D. y MUÑOZ-PLAZA, M.: *Materiales de Construcción*, 165, 45-46, (1977).
- (8) MEYERS, S. L.: *Rock Products*, 52, 96-98, (1949).
- (9) KOLTHOFF, I. M. y SANDELL, E. P.: *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*; Edit. Nigar, Buenos Aires, (1947), pág. 535.

RECONOCIMIENTO

Nuestro más sincero agradecimiento a las personas del Equipo de Durabilidad del IETcc: Amalia Rodríguez Pereira, Lucila López Soiana, Felipe Cantero Palacios y Manuel Cantero Palacios por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.