

Resistencia química del hormigón

XVI.- Acción del agua de mar: influencia de la adición de escoria a un cemento portland de alta resistencia inicial. Estudio por DRX

DEMETRIO GASPARETEBAR y JOSE LUIS SAGRERA-MORENO
Drs. en Ciencias Químicas
IETCC

R E S U M E N

En el presente trabajo, continuación de otros, se estudia por DRX la evolución de las características estructurales de la fracción enriquecida (cemento hidratado-atacado) extraída de uno de los prismas de mortero (1:3) de 1 × 1 × 6 cm de las diversas series de probetas fabricadas con un cemento portland de alta resistencia inicial y con las mezclas cemento/escoria = 85/15, 65/35, 40/60 y 30/70, en peso, sumergidas en agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) durante 56, 90, 180 y 360 días —en esta etapa—, después del periodo de curado (24 horas en un recinto saturado de humedad y, a continuación, bajo agua potable filtrada durante 21 días). Así mismo, se estudia por DRX la composición estructural de las nuevas fases sólidas que se han formado en los medios de conservación-ataque (agua de mar artificial) en donde han estado sumergidas las mencionadas series de probetas de mortero.

En los DRX de las diversas fracciones enriquecidas se han identificado, con intensidad variable, los picos de la ettringita, de la brucita y de la calcita en todos ellos, de la sal de Friedel, excepto en uno, del yeso y de la portlandita en parte de ellos. La intensidad de los picos de estos compuestos depende de la mezcla utilizada en la fabricación de las probetas de mortero y del tiempo de conservación-ataque.

En los DRX de las nuevas fases sólidas se han identificado los picos de la brucita, en dos casos: cuando las probetas de mortero sumergidas en el agua de mar artificial se han fabricado con el cemento portland de alta resistencia inicial y con la mezcla que tiene el menor contenido de escoria (15 %). Por otra parte, en todos los casos estudiados, se han identificado los picos de la calcita y del aragonito que presentan intensidad variable, predominando los de una forma sobre los de otra según las condiciones del sistema y, de un modo especial, de la mezcla utilizada en la elaboración de las probetas de mortero.

S U M M A R Y

In this work, a continuation of others, DRX studies the evolution of the structural characteristics of the enriched fraction (hydrated-attacked cement) extracted from one of the mortar prisms (1:3) of 1 × 1 × 6 cm of the different series manufactured with Portland cement of initial high resistance and with mixtures of cement/slag = 85/15, 65/35, 40/60 and 30/70, in weight, submerged in artificial sea water (ASTM D 1141) during 56, 90, 180 and 360 days —in this stage—, after the curing period (24 hours in an enclosure saturated with humidity and, following this, under potable water filtered during 21 days). Likewise DRX studies the structural composition of the new solid phases which have been formed in the means of conservation-attack (artificial sea water) where the series of mortar samples have been immersed.

In the DRX of the different enriched fractions, there have been identified, with variable intensity, the peaks of the ettringite, brucite and calcite, in all of them, of Friedel salt, except one, of gypsum and portlandite in part of them. The intensity of the peaks of these composites depends on the mixture used in the manufacture of the mortar samples and on the time of conservation-attack.

In the DRX of the new solid phases there have been identified the peaks of the brucite, in two cases; when the mortar samples submerged in artificial sea water have been manufactured with Portland cement of initial high resistance and with the mixture which has the least content of slag (15 %). On the other hand, in all the cases studied there have been identified the peaks of the calcite and of the aragonite which present variable intensity, predominating those of one form on those of another according to the conditions of the system and, in a special manner, of the mixture used in the manufacture of the mortar samples.

1. INTRODUCCION

En anteriores trabajos se estudió, por una parte, 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 el cemento portland industrial de alta resistencia inicial (cemento 1 <> <> P-550-ARI), objeto del presente artículo, y con las mezclas cemento 1/escoria = 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 D1141-75) (**), otras series análogas, durante 56 - 90 - 180 y 360 días después de haberlas curado 24 horas en una recinto saturado de humedad y, a continuación, bajo agua potable filtrada durante 21 días (1) y, por otra parte, la composición estructural de las nuevas fases sólidas formadas en los medios de curado y de conservación (agua potable filtrada) en donde han estado sumergidas las mencionadas probetas de mortero, 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 correspondiente al sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada (2).

En el presente trabajo, continuación de los anteriores (1) (2) y que se ampliará con otros, se estudia por DRX la composición estructural de la nueva fase sólida formada en el medio de conservación-ataque (agua de mar artificial), así como la evolución de las características estructurales de la fracción enriquecida (cemento hidratado-atacado) extraída de uno de los prismas de mortero de cada serie del sistema cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Con el fin de conocer las modificaciones estructurales que han sufrido los compuestos cristalinos del cemento hidratado y de las mezclas hidratadas cemento 1/escoria = 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70 sometidos a la acción del agua de mar artificial (ASTM D1141-75) durante 56 - 90 - 180 y 360 días, se ha realizado el estudio por difracción de rayos X de la fracción enriquecida extraída de una de las probetas de mortero de cada una de las series del sistema cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

De los materiales utilizados y características (cemento 1 y escoria, arena, agua de mar artificial y agua potable filtrada), así como de la técnica operatoria seguida para preparar las mezclas cemento 1/escoria y para curar y conservar las probetas de mortero de las diversas series en agua de mar artificial se dió cuenta en (1).

2.1. Preparación de la fase sólida

La nueva fase sólida, formada en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas durante 56 - 90 - 180 y 360 días, se ha separado por filtración, una vez extraídas las probetas de mortero, 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 de mar artificial (ASTM D1141-75) durante 56 - 90 - 180 y 360 días (períodos de conservación-ataque) después del

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

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

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 (88 μ de distancia entre hilos).

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 (3).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

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

3.1. Estudio de la fase sólida formada

En los diagramas de difracción de rayos X (figuras 1 a 5) de la fase sólida formada en el

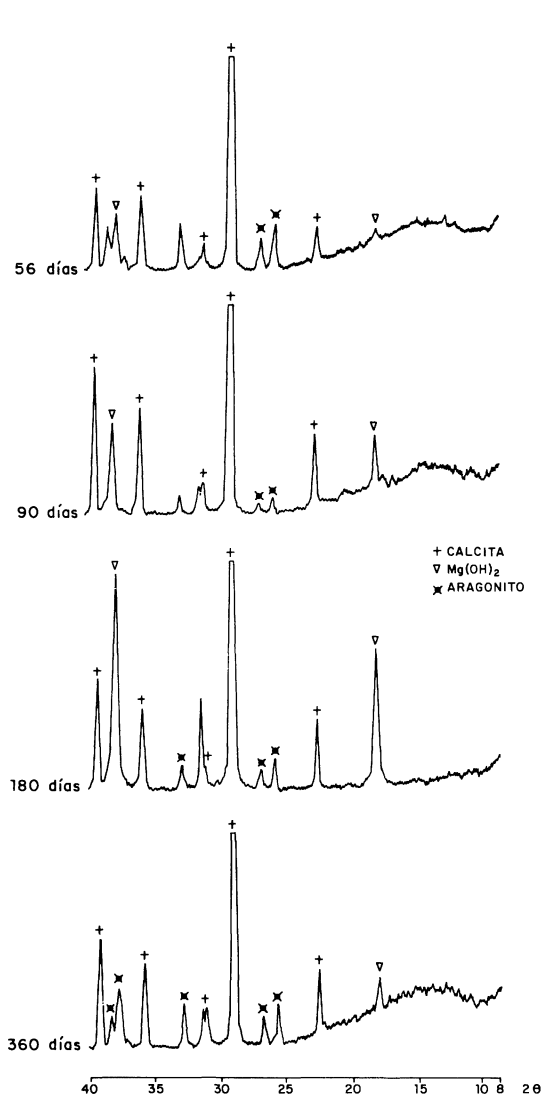


Fig. 1.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 100/0 (en peso).
DRX de la fase sólida.

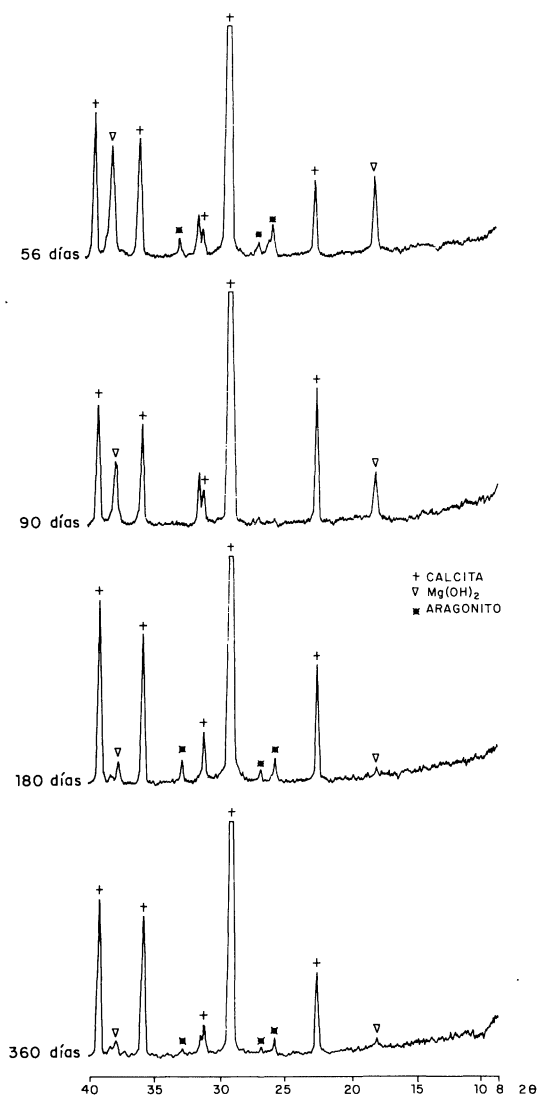


Fig. 2.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 85/15 (en peso).
DRX de la fase sólida.

agua de mar artificial (ASTM D1141-75) en donde han estado sumergidas las distintas series de probetas de mortero 1:3, durante el período de conservación-ataque (56 - 90 - 180 y 360 días), se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos: brucita, $Mg(OH)_2$; calcita, $CaCO_3$, y aragonito, $CaCO_3$. Los picos del yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, de pequeña intensidad, únicamente se han identificado en el DRX de la fase sólida formada en el caso cemento 1/escoria (40/60)-agua de mar artificial (56 días).

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

En la tabla 1 se incluyen las intensidades relativas de uno de los picos característicos de los compuestos cristalinos identificados: $2\theta = 11,7^\circ$ para el yeso; $18,4^\circ$ para la brucita; $26,2^\circ$ para el aragonito y $29,5^\circ$ para la calcita.

Los picos de la calcita se han detectado en los DRX de las muestras de la fase sólida formada en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas, durante las cuatro edades, las diversas series de probetas, excepto las correspondientes a la mezcla cemento 1/escoria = 30/70 (en peso) para la edad de 360 días.

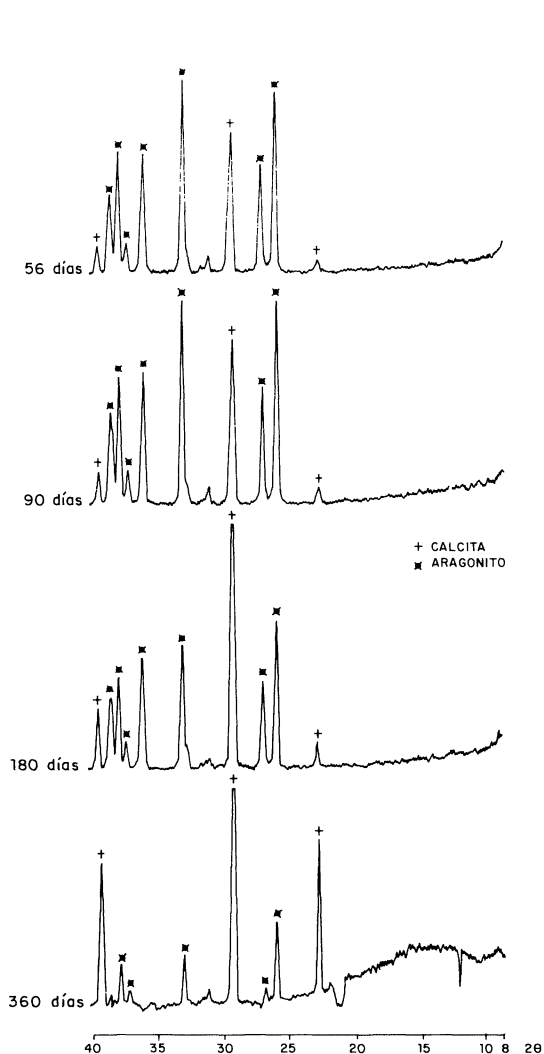


Fig. 3.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 65/35 (en peso).
DRX de la fase sólida.

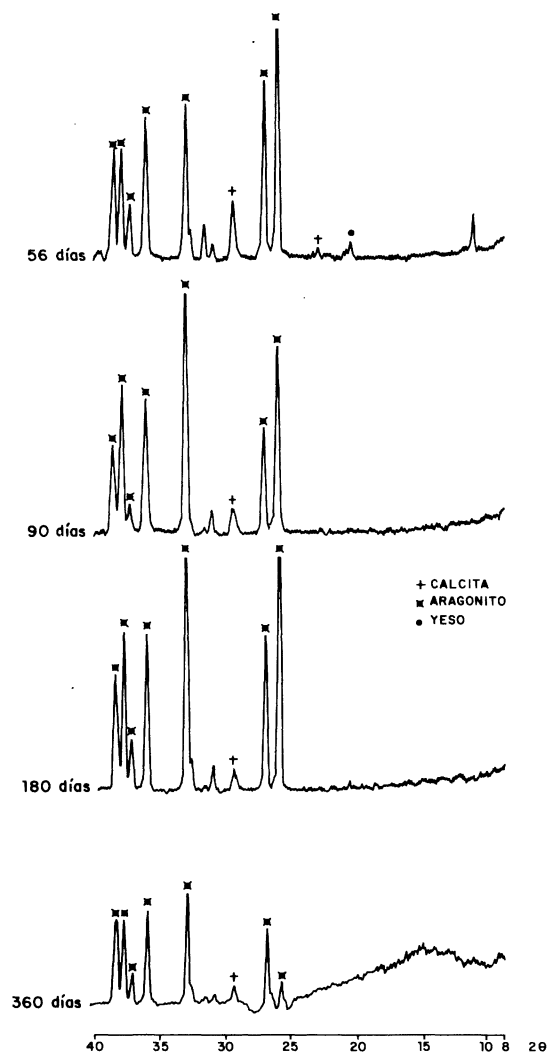


Fig. 4.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 40/60 (en peso).
DRX de la fase sólida.

TABLA 1

Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial
Diagramas de difracción de rayos X de la fase sólida formada. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 1/escoria en peso	56 días				90 días			180 días			360 días		
	B	Ag	Cc	Y	B	Ag	Cc	B	Ag	Cc	B	Ag	Cc
100/0	1	4	24	—	3	1	24	11	3	24	2	3	24
85/15	6	2	24	—	4	—	24	+	3	24	+	1	24
65/35	—	14	11	—	—	15	13	—	11	20	—	6	20
40/60	—	20	5	3	—	14	2	—	20	1	—	2	1
30/70	—	20	4	—	—	20	2	—	20	4	—	18	—

B = Brucita, Ag = Aragonito, Cc = Calcita, Y = Yeso, — = No detectado, + = Detectado.

La máxima intensidad de los picos de la calcita, análoga entre sí en los DRX de todas las edades, es la correspondiente a la fase sólida formada en los medios de conservación-ataque de las series de probetas hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 100/0 y 85/15, en peso, y la mínima intensidad, para cada edad, corresponde a los diagramas de la fase sólida que aparece en el agua de mar artificial en donde se han sumergido las probetas hechas con las mezclas que tienen las mayores cantidades de escoria (60 y 70 %). Para el caso cemento 1/escoria (65/35)-agua de mar artificial, la mencionada intensidad es, aproximadamente, un 50 % menor que la del DRX de la nueva fase sólida del caso cemento 1/escoria (100/0)-agua de mar artificial; ésta aumenta conforme lo hace el tiempo de conservación-ataque.

Los picos del aragonito también aparecen en todos los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de las diversas fases sólidas formadas, excepto en el caso de las probetas fabricadas con la mezcla cemento 1/escoria = 85/15 (en peso) para la edad de 90 días. La intensidad de los picos del aragonito en los distintos DRX sigue una evolución simétrica con relación a los de la calcita, de tal modo que cuando los picos de la calcita presentan la máxima intensidad, los del aragonito muestran la mínima y, viceversa, cuando la de la calcita es la mínima, la del aragonito es la máxima.

La mínima intensidad de los picos del aragonito corresponde, para cada edad, a los DRX de las muestras de las fases sólidas formadas en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas hechas con cemento sólo o con la mezcla que tiene la mínima cantidad de escoria (15 %) y la máxima intensidad a los diagramas de las muestras de las nuevas fases sólidas de los casos cemento 1/escoria (30/70)-agua de mar artificial, para todas las edades, y cemento 1/escoria (40/60)-agua de mar artificial para las tres primeras edades (56, 90 y 180 días); las mezclas utilizadas para fabricar las series de probetas de estos dos últimos casos tienen la máxima cantidad de escoria.

Para el caso cemento 1/escoria (65/35)-agua de mar artificial, la intensidad de los picos del aragonito es superior que la de los picos de la calcita para las dos primeras edades (56 y 90 días) e inferior en las otras dos (180 y 360 días).

Los picos de la brucita se han puesto de manifiesto en los diagramas de difracción de rayos X de las cuatro edades, correspondientes a las muestras de la fase sólida formada en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas hechas con cemento 1 sólo y con la mezcla que tiene la menor cantidad de escoria (15 %).

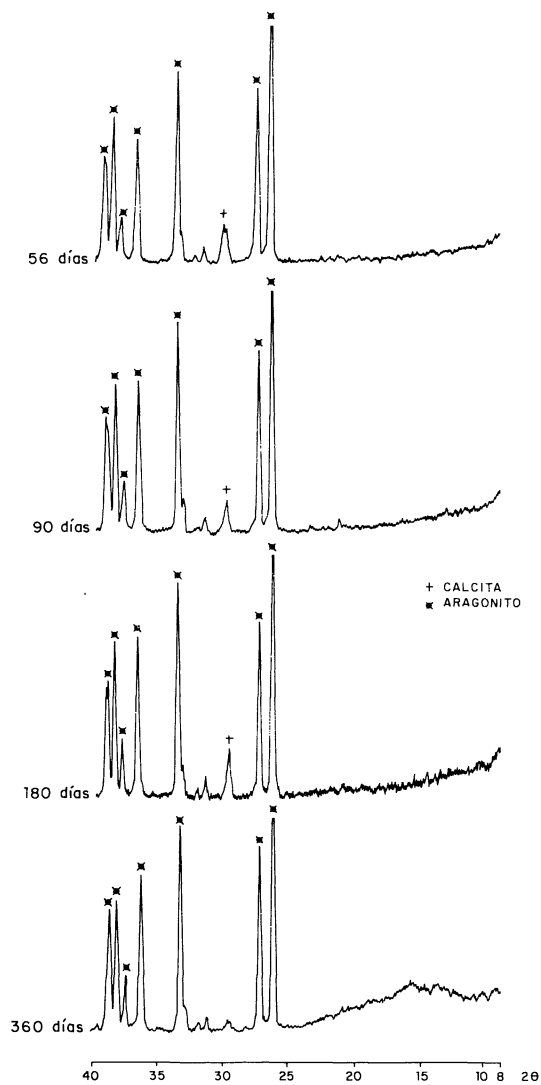


Fig. 5.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 30/70 (en peso).
DRX de la fase sólida.

- b) Función del tiempo de conservación-ataque, para cada mezcla cemento 1/escoria empleada. Por regla general, dicha fase sólida aumenta según lo hace el tiempo de conservación-ataque; este aumento es menor conforme se incrementa la cantidad de escoria en la mezcla, de tal modo que es mínimo (0,43 g a 56 días y 0,77 g a 360 días) para el caso cemento 1/escoria (30/70)-agua de mar artificial.

Asimismo, en dicha figura 6, se señalan los valores del pH más frecuentes de los medios de conservación-ataque para los distintos casos estudiados. El pH del agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las diversas series de probetas de mortero, para las cuatro edades estudiadas, se encuentra comprendido en los entornos 11,5 a 12,0 - 10,6 a 11,8 - 7,5 a 7,8 - 7,8 a 7,9 para las mezclas cemento 1/escoria = 100/0 el primero, 85/15 el segundo, 65/35 el tercero, 40/60 y 30/70 el cuarto.

3.2. Estudio de la fracción enriquecida

En los diagramas de difracción de rayos X (figuras 7 a 11) que corresponden a la fracción enriquecida extraída de una de las probetas de mortero de las distintas series hechas

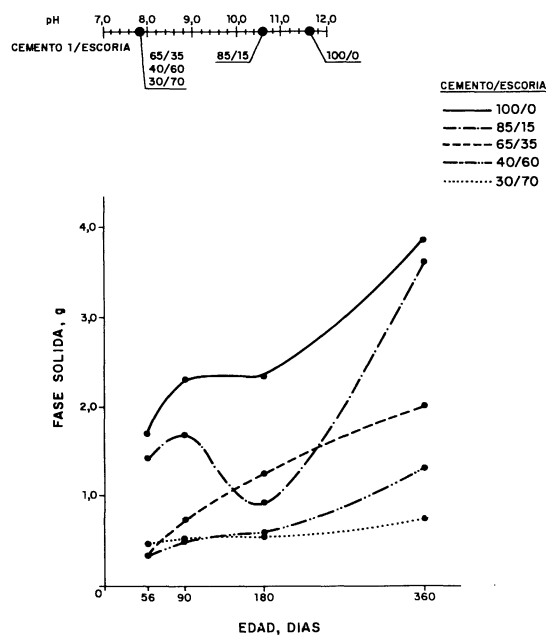


Fig. 6.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial (ASTM).

Evolución de la fase sólida y del pH.

En la figura 6 se ha representado la cantidad de fase sólida formada (en g), en función del tiempo de conservación-ataque, de cada una de las series estudiadas de las probetas de mortero, en donde se puede observar que la cantidad de dicha nueva fase sólida, formada en el agua de mar artificial, es:

- a) Función de la mezcla utilizada en la fabricación de las probetas de mortero, disminuyendo, para cada edad, conforme aumenta la cantidad de escoria en la mezcla o, lo que es lo mismo, disminuye la de clinker.

con las mezclas cemento 1/escoria = 100/0 (figura 7), 85/15 (figura 8), 65/35 (figura 9), 40/60 (figura 10) y 30/70 (figura 11), en peso, sumergidas, después del período de curado en agua potable filtrada (1 + 21 días), en agua de mar artificial (ASTM D1141-75) durante los períodos de conservación-ataque (56, 90, 180 y 360 días), se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos: ettringita, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$; sal de Friedel, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$; yeso, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y calcita, CaCO_3 , además de $\alpha\text{-SiO}_2$, que procede de la arena utilizada en la fabricación de las probetas de mortero, presentando las modificaciones que se señalan en los apartados siguientes.

En las tablas 2 a 7 se incluyen las intensidades relativas de uno de los picos característicos de los compuestos cristalinos identificados: $2\theta = 9,1^\circ$ para la ettringita (tabla 2); $11,2^\circ$ para la sal de Friedel (tabla 3); $11,7^\circ$ para el yeso (tabla 4); $18,0^\circ$ para la portlandita (tabla 5); $18,4^\circ$ para la brucita (tabla 6) y $29,5^\circ$ para la calcita (tabla 7).

TABLA 2

Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial

Ettringita: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 1/ /escoria en peso	Edad, días			
	22 + 56	22 + 90	22 + 180	22 + 360
100/0	5 (2)	8 (2)	8 (2)	4 (2)
85/15	5 (1)	3 (1)	4 (1)	5 (2)
65/35	6 (1)	7 (1)	6 (1)	4 (1)
40/60	3 (1)	4 (1)	2 (+)	3 (1)
30/70	4 (1)	3 (1)	3 (+)	3 (1)

+ = detectado.

TABLA 3

Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial

Sal de Friedel: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 1/ /escoria en peso	Edad, días			
	22 + 56	22 + 90	22 + 180	22 + 360
100/0	2	1	2	—
85/15	2	2	2	1
65/35	8	8	7	3
40/60	5	7	3	2
30/70	4	5	4	2

— = no detectado.

TABLA 4

Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial

Yeso: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 1/ /escoria en peso	Edad, días			
	22 + 56	22 + 90	22 + 180	22 + 360
100/0	— (+)	— (+)	— (+)	+ (+)
85/15	+ (1)	— (1)	— (1)	— (1)
65/35	— (1)	+ (—)	+ (1)	— (—)
40/60	— (+)	— (+)	— (+)	— (+)
30/70	— (—)	+ (—)	+ (+)	— (+)

— = no detectado + = detectado.

TABLA 5

Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial

Portlandita: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 1/ /escoria en peso	Edad, días			
	22 + 56	22 + 90	22 + 180	22 + 360
100/0	9 (17)	11 (16)	8 (12)	4 (6)
85/15	9 (14)	3 (9)	5 (9)	— (5)
65/35	2 (7)	— (2)	— (2)	— (+)
40/60	— (4)	— (2)	— (1)	— (+)
30/70	— (2)	— (2)	— (2)	— (1)

— = no detectado.

TABLA 6

Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial

Brucita: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 1/ /escoria en peso	Edad, días			
	22 + 56	22 + 90	22 + 180	22 + 360
100/0	4	4	4	4
85/15	2	2	4	4
65/35	7	5	6	5
40/60	4	3	4	6
30/70	1	2	2	2

TABLA 7

Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial

Calcita: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 1/ /escoria en peso	Edad, días			
	22 + 56	22 + 90	22 + 180	22 + 360
100/0	5 (3)	4 (2)	6 (2)	6 (8)
85/15	4 (2)	5 (2)	4 (2)	5 (20)
65/35	7 (4)	4 (4)	7 (7)	6 (13)
40/60	4 (4)	3 (4)	4 (16)	6 (15)
30/70	7 (4)	3 (7)	6 (9)	4 (10)

En dichas tablas y entre paréntesis figuran las intensidades relativas de los compuestos cristalinos correspondiente al sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada, tomadas de (2).

a) *Influencia del tiempo de conservación-ataque para las probetas hechas con una 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 conservación-ataque, como se aprecia a continuación:

- Mezcla: cemento 1/escoria = 100/0, en peso, (figura 7).
- Ettringita: los picos de este compuesto se han detectado en todos los DRX; su intensidad es mayor (2 a 4 veces) que en los diagramas de las fracciones extraídas de las probetas análogas conservadas bajo agua potable filtrada (2).
- La máxima intensidad de los picos de este conjunto corresponde a las fracciones de las probetas sumergidas durante 90 y 180 días en agua de mar artificial y la menor a las otras edades (56 y 360 días).
- Sal de Friedel: los picos de la sal de Friedel, de pequeña intensidad, se han detectado en los DRX de las muestras correspondientes a las tres primeras edades.
- Yeso: los picos del yeso, que aparecen en todas las muestras del sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada (2), únicamente se han detectado en la muestra de las probetas de mortero sumergidas en agua de mar artificial durante 360 días.
- Portlandita: la intensidad de los picos de la portlandita, que aparecen en todos los diagramas, alcanza el máximo a la edad de 22 + 90 días, disminuyendo a continuación. Dicha intensidad, con relación a la correspondiente a los DRX de las muestras similares sumergidas en agua potable filtrada, es 1,9 a 1,5 veces menor (2).
- Brucita: los picos de la brucita aparecen, con análoga intensidad, en todos los diagramas de difracción de rayos X.
- Calcita: los picos de este compuesto, que aparecen en todos los DRX, presentan una

intensidad parecida a las edades 22 + 56, 22 + 180 y 22 + 360 días y ligeramente inferior a 22 + 90 días.

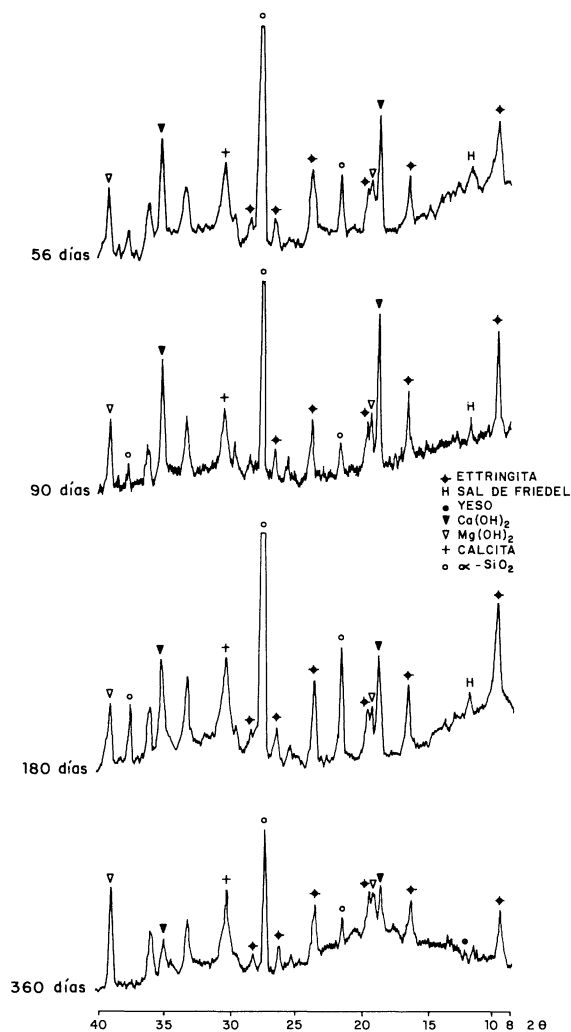


Fig. 7.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 100/0 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

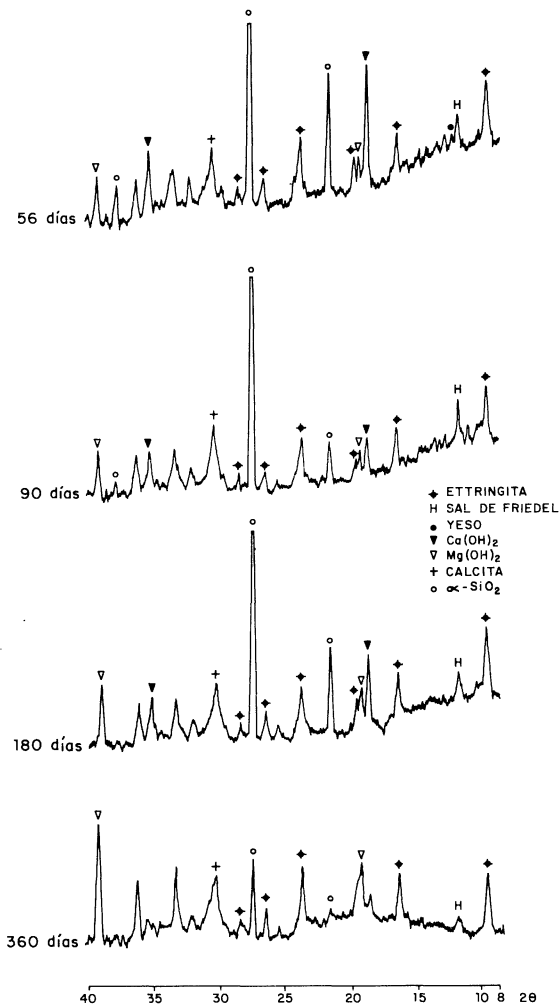


Fig. 8.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 85/15 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

- Mezcla: cemento 1/escoria = 85/15, en peso, (figura 8).
- Ettringita: los picos de este compuesto, que se han detectado en los DRX de las cuatro edades, presentan una intensidad 2,5 a 5 veces mayor que la correspondiente a las muestras sumergidas en agua potable filtrada durante los mismos períodos de tiempo (2).
- Sal de Friedel: los picos de la sal de Friedel, con intensidad relativamente pequeña, se han detectado en los cuatro diagramas de difracción de rayos X.
- Yeso: únicamente se han detectado los picos, con pequeña intensidad, en el DRX de la muestra extraída de las probetas sumergidas en agua de mar artificial durante 56 días. Por el contrario, dichos picos aparecen, con pequeña intensidad, en los DRX de las muestras sumergidas en agua potable filtrada (2).

- Portlandita: los picos de la portlandita aparecen en los DRX de las muestras extraídas de las probetas de mortero sumergidas en agua de mar artificial durante 56 - 90 y 180 días. La intensidad de dichos picos es 1,6 a 3 veces menor que la de las muestras análogas del sistema cemento 1/escoria (85/15)-agua potable filtrada (2); el valor máximo corresponde a la primera edad.
- Brucita: los picos de la brucita se han detectado en los cuatro DRX; la intensidad de dichos picos en los diagramas correspondientes a las dos edades últimas, 22 + 180 y 22 + 360 días, es doble que la de las dos primeras edades.
- Calcita: la intensidad de los picos de este compuesto es muy parecida en los diagramas de las muestras correspondientes a las cuatro edades. Dicha intensidad, con relación a los DRX de las probetas de mortero conservadas en agua potable filtrada, es $\simeq 2$ veces mayor en las tres primeras edades y cuatro veces menor en la cuarta edad (2).
- Mezcla: cemento 1/escoria = 65/35, en peso, (figura 9).
- Ettringita: los picos de la ettringita aparecen en todos los diagramas de difracción de rayos X; su intensidad, muy parecida en los DRX de las tres primeras edades, es 4 a 7 veces mayor que en los diagramas de las muestras de las probetas de mortero conservadas bajo agua potable filtrada (2).
- Sal de Friedel: la intensidad de los picos de este compuesto es análoga en los DRX de las tres primeras edades y 2,3 a 2,6 veces menor en el de la cuarta edad.
- Yeso: solamente se han detectado los picos, con pequeña intensidad y menor que en las probetas conservadas en agua potable filtrada (2), en los diagramas de las muestras que corresponden a 90 y 180 días.
- Portlandita: únicamente se han detectado los picos del hidróxido de calcio, de intensidad relativamente pequeña, en el diagrama de la muestra extraída de uno de los prismas sumergidos en agua de mar artificial durante 56 días.
- Brucita: se han detectado los picos de la brucita en los cuatro DRX; presentan mayor intensidad, para cada edad, que en los diagramas de las restantes series de probetas de mortero fabricadas con las diversas mezclas utilizadas.
- Cálcita: la intensidad de los picos de este compuesto, que se han detectado en los cuatro DRX, es mayor o del mismo orden que la de los diagramas de las muestras de las probetas análogas sumergidas en agua potable filtrada en las tres primeras edades, y menor, $\simeq 50 \%$, en la cuarta edad (2).
- Mezcla: cemento 1/escoria = 40/60, en peso, (figura 10).
- Ettringita: en los diagramas de difracción de las probetas de mortero hechas con esta mezcla, conservadas en agua de mar artificial, aparecen los picos de la ettringita con una intensidad mayor (2 a 4 veces) que en los diagramas de las muestras análogas del sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada (2).

La menor intensidad en los DRX de estas series corresponde a la muestra extraída de las probetas sumergidas durante 180 días en agua de mar artificial, y la mayor (doble que la anterior) a la muestra conservada durante 90 días en dicha agua; en los diagramas de las otras dos edades es del mismo orden.

- Sal de Friedel: los picos de este compuesto aparecen en los cuatro DRX, presentando

la mayor intensidad en el diagrama correspondiente a la edad 22 + 90 días; dicha intensidad disminuye conforme aumenta el tiempo de conservación-ataque de las probetas (180 y 360 días).

- Yeso: no se han detectado los picos del yeso en los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las probetas hechas con esta mezcla, sumergidas en agua de mar artificial. Por el contrario, los picos de este compuesto, de pequeña intensidad, se han detectado en los cuatro DRX del sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada (2).
- Portlandita: no se han detectado los picos de este compuesto en los DRX correspondientes a las cuatro edades. En el sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada se pusieron de manifiesto en todos los diagramas (2).
- Brucita: los picos de la brucita aparecen en los cuatro diagramas de difracción de rayos X. La máxima intensidad corresponde al DRX de la muestra sumergida durante 360 días y la mínima durante 90 días; en las otras dos edades es del mismo orden.
- Calcita: la intensidad de los picos de este compuesto, que aparecen en los cuatro DRX, es análoga en los diagramas correspondientes a las tres primeras edades y ligeramente

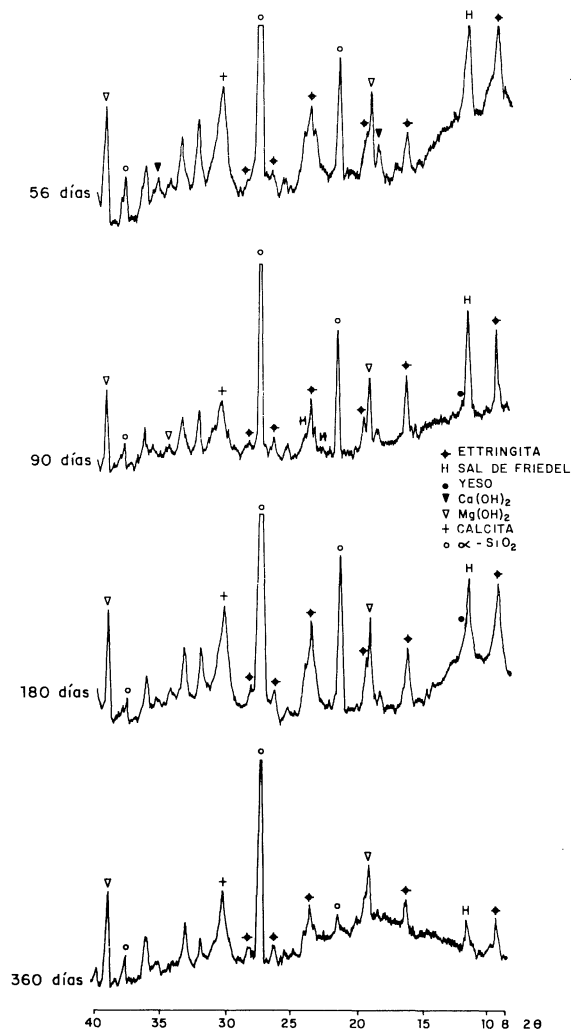


Fig. 9.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 65/35 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

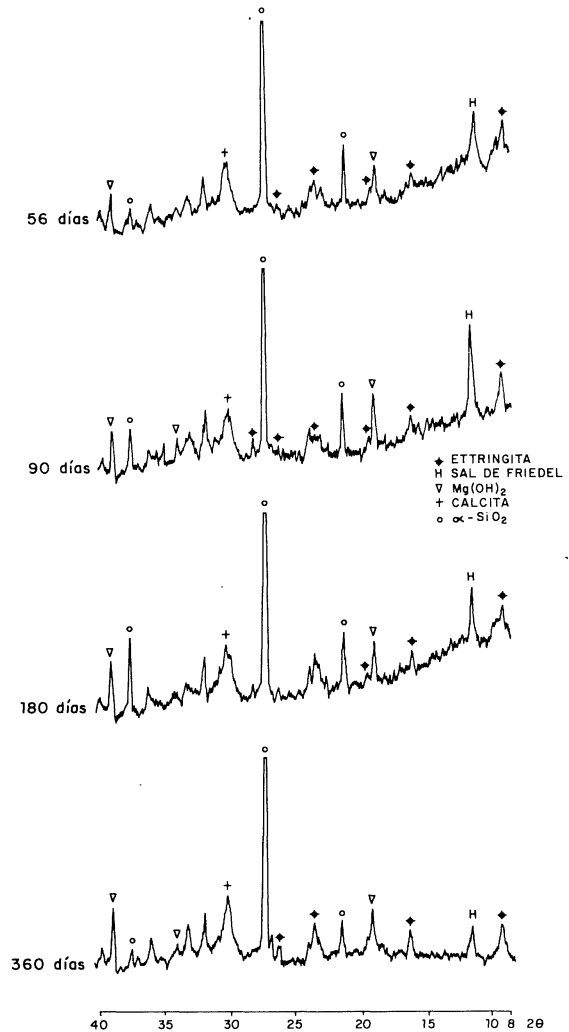


Fig. 10.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 40/60 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

superior a 360 días. Las intensidades de las muestras análogas del sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada, sumergidas durante 90 - 180 y 360 días, son mayores.

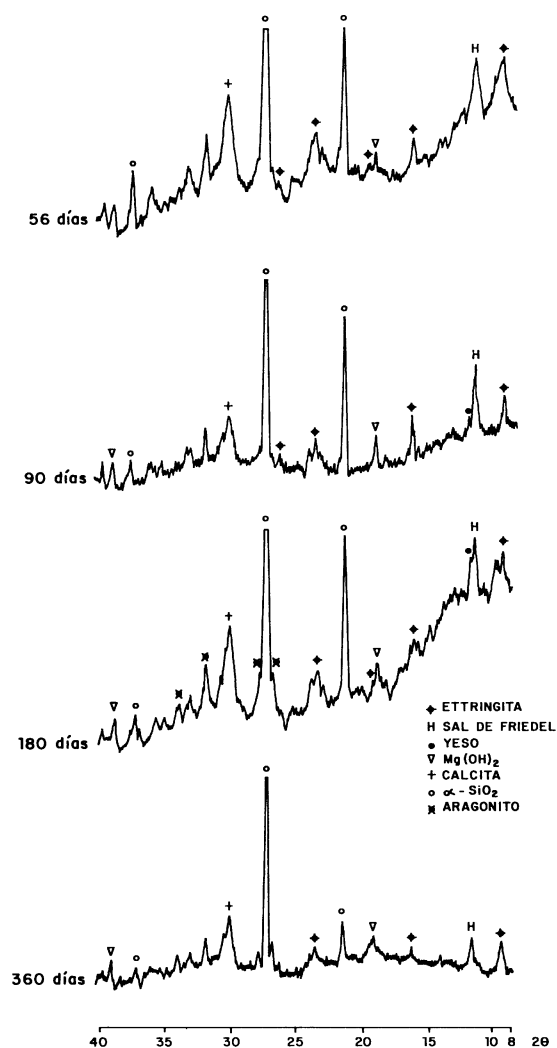


Fig. 11.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 1/escoria = 30/70 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

- Mezcla: cemento 1/escoria = 30/70, en peso, (figura 11).

- Ettringita: la intensidad de los picos de la ettringita, que aparece en todos los DRX, es ligeramente inferior en los diagramas de las tres edades mayores que la de la primera (56 días). Dicha intensidad, como en los casos anteriores, es mayor que la correspondiente a las series análogas de probetas conservadas bajo agua potable filtrada.

- Sal de Friedel: la intensidad de los picos de esta sal en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de las tres primeras edades es muy parecida y la de la cuarta edad (360 días) es $\approx 1/2$ de las anteriores.

- Yeso: los picos del yeso, únicamente, se han detectado en los DRX de las muestras que corresponden a las probetas de mortero sumérgidas en agua de mar artificial durante 90 y 180 días.

- Portlandita: en los DRX de las muestras de las probetas de mortero hechas con esta mezcla no se han detectado los correspondientes picos de la portlandita. En las series análogas del sistema cemento 1/escoria (30/70)-agua potable filtrada se han identificado los mencionados picos.

- Brucita: los picos de este compuesto se han detectado en los cuatro DRX. Su intensidad, para cada edad y para esta mezcla, es la menor.

- Calcita: los picos de la calcita aparecen en los cuatro DRX; presentan parecida intensidad en los diagramas correspondientes a 56 días y 180 días, por una parte, y a 90 días y 360 días, por otra. La mencionada intensidad en los DRX de las tres últimas edades es menor que en los DRX de las muestras de las series análogas del sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada.

En resumen, para cada mezcla utilizada en la fabricación de las diversas series de probetas de mortero del sistema:

cemento 1/escoria-agua de mar artificial (ASTM)

se observa que la influencia del tiempo de conservación-ataque (56 - 90 - 180 y 360 días) de dichas probetas en la formación de los diversos compuestos cristalinos, identificados en la fracción enriquecida extraída de las probetas de mortero, es mínima.

Comparando este sistema con el de (2) (cemento 1/escoria-agua potable filtrada) se aprecia que, por regla general, el agua de mar artificial ASTM favorece, en cada mezcla, la formación de ettringita y la de calcita, en determinados casos, que dependen de la cantidad de escoria y del tiempo de curado-conservación, mientras que las cantidades de yeso, portlandita y calcita, en los casos señalados, son menores.

b) *Influencia de la mezcla utilizada en la fabricación de las probetas de mortero para una misma edad*

La adición de cantidades diversas de escoria al cemento 1 influye en la composición estructural de la fracción enriquecida (pasta de cemento) cuando las probetas de mortero, fabricadas con las diversas mezclas cemento 1/escoria, se sumergen durante distintos períodos de tiempo en agua de mar artificial.

- Edad: 22 + 56 días
- Ettringita: los picos de este compuesto, que se han detectado en todos los DRX, presentan la máxima intensidad en el diagrama de la muestra de las probetas hechas con la mezcla cemento 1/escoria = 65/35, en peso.
- Sal de Friedel: la máxima intensidad de los picos de este compuesto, que se han identificado en todos los diagramas de difracción de rayos X, corresponde a la mezcla cemento 1/escoria = 65/35, en peso, y la mínima a los DRX de las mezclas 100/0 y 85/15, en peso.
- Yeso: los picos del yeso, únicamente, se han detectado en el DRX de la muestra de la mezcla cemento 1/escoria = 85/15, en peso.
- Portlandita: los picos de este compuesto se han detectado en los DRX de las muestras correspondientes a las mezclas cemento 1/escoria = 100/0, 85/15 y 65/35 (en peso). La intensidad de dichos picos es del mismo orden en los diagramas de las dos primeras mezclas y mucho menor en la tercera.
- Brucita: los picos de la brucita se han identificado en todos los diagramas de difracción de rayos X; la máxima intensidad corresponde al DRX de la muestra extraída de las probetas fabricadas con la mezcla cemento 1/escoria = 65/35, en peso.
- Calcita: la intensidad de los picos de la calcita es del mismo orden en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras extraídas de las probetas de mortero fabricadas con las mezclas cemento 1/escoria = 100/0, 85/15 y 40/60, en peso, y 1,4 a 1,7 veces mayor en los DRX de las otras dos mezclas.
- Edad: 22 + 90 días.
- Ettringita: los picos de la ettringita de mayor intensidad, y ligeramente superior que en el DRX de la mezcla cemento 1/escoria = 65/35 (en peso), corresponden al diagrama de la muestra de las probetas de mortero hechas con cemento sin adición de escoria; para las restantes mezclas es 2 a 2,7 veces menor.
- Sal de Friedel: los picos de la sal de Friedel siguen una evolución muy parecida a los de los DRX de las probetas sumergidas durante 56 días en agua de mar artificial.
- Yeso: los picos del yeso se han detectado, únicamente, en los DRX de las probetas de mortero fabricadas con las mezclas cemento 1/escoria = 65/35 y 30/70, en peso.

- Portlandita: los picos de este compuesto sólo se han detectado en los diagramas de rayos X de las muestras correspondientes a las probetas de mortero elaboradas con cemento 1 (máxima intensidad) y con la mezcla cemento 1/escoria = 85/15, en peso, (mínima intensidad).
 - Brucita: los picos de la brucita siguen, en estos DRX, una evolución parecida a los de las muestras de las probetas de mortero sumergidas durante 56 días en agua de mar artificial.
 - Calcita: la intensidad de los picos de los DRX de las muestras de las probetas de mortero hechas con cemento 1/escoria = 100/0, 85/15 y 65/35 (en peso) es muy parecida y con las mezclas 40/70 y 30/70 (en peso) que también es del mismo orden entre sí, es ligeramente inferior a las anteriores.
- Edad: 22 + 180 días.
- Ettringita: los picos de la ettringita en los DRX de esta edad siguen una evolución muy parecida a los de la edad anterior (22 + 90 días).
 - Sal de Friedel: los picos de la sal de Friedel también siguen una evolución similar, aunque con una intensidad ligeramente menor, en las tres mezclas que tienen el mayor contenido de escoria, a la de los DRX de la edad anterior (22 + 90 días).
 - Yeso: los picos del yeso también siguen una evolución muy parecida a la que existe en los diagramas de difracción de rayos X de la edad anterior.
 - Portlandita: los picos de este compuesto se han detectado, solamente, en los DRX de las muestras de las probetas de mortero fabricadas con cemento 1/escoria = 100/0 y 85/15, en peso, disminuyendo su intensidad en el diagrama correspondiente a la mezcla que tiene 15 % de escoria.
 - Brucita: los picos de la brucita presentan una intensidad análoga en los DRX de las muestras de las probetas hechas con cemento 1/escoria = 100/0, 85/15 y 40/60; es ligeramente superior a los de la mezcla 65/35 e inferior a los de la mezcla 30/70, en peso.
 - Calcita: los picos de este compuesto siguen una evolución análoga a la que existe en los DRX de las muestras de las probetas de las distintas series sumergidas durante 56 días en agua de mar artificial.
- Edad: 22 + 360 días.
- Ettringita: la intensidad de los picos de este compuesto en los DRX de las probetas hechas con cemento 1/escoria = 100/0, 85/15 y 65/35 (en peso) es muy parecida, disminuyendo ligeramente en los diagramas de difracción de rayos X de las probetas fabricadas con cemento 1/escoria que tienen el mayor contenido de escoria (60 y 70 %, en peso).
 - Sal de Friedel: los picos de la sal de Friedel se han detectado en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras extraídas de las probetas de mortero fabricadas con las mezclas cemento 1/escoria = 85/15, 65/35, 40/60 y 30/70, en peso. La intensidad de estos picos, que es menor que en los restantes DRX, experimenta un ligero incremento con el contenido de escoria en la mezcla utilizada; la mayor intensidad corresponde a la mezcla cemento 1/escoria = 65/35, en peso.

- Yeso: los picos de este compuesto, solamente, se han detectado en el DRX, de la muestra de las probetas hechas con cemento 1 sin adición de escoria.
- Portlandita: sólo se han detectado los picos de la portlandita en el DRX de la muestra de las probetas de mortero fabricadas con cemento 1 sin adición de escoria.
- Brucita: los picos de la brucita presentan una intensidad muy parecida en los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 100/0, 85/15 y 65/35, en peso; esta intensidad crece suavemente para la mezcla 40/60, disminuyendo para la mezcla que tiene el mayor contenido de escoria (70 %).
- Calcita: la intensidad de los picos de este compuesto en los DRX de las muestras de las probetas de mortero correspondientes a las mezclas cemento 1/escoria = 100/0, 85/15, 65/35 y 40/60 (en peso) es análoga, experimentando una ligera disminución en el diagrama de la mezcla 30/70, en peso.

En resumen, la adición de escoria al cemento 1 influye en la formación o eliminación de determinados compuestos, en cada una de las edades de curado-conservación estudiadas, del sistema cemento 1/escoria-agua de mar artificial; fenómeno que se ha puesto de manifiesto por DRX.

Así, se observa en los compuestos cristalinos identificados lo siguiente:

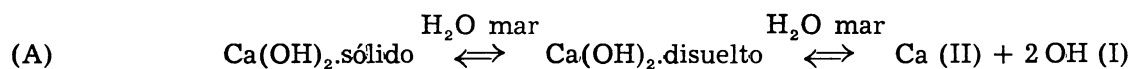
- a) La menor intensidad de los picos de la ettringita, para cada edad, corresponde a los DRX de las muestras extraídas de las probetas de mortero hechas con las dos mezclas que tienen el contenido máximo de escoria (mezclas cemento 1/escoria = 40/60 y 30/70, en peso) y la mayor intensidad a los de las muestras de las probetas hechas con cemento 1 y con las mezclas que tienen el 35 % de escoria.
- b) La adición de escoria al cemento 1 favorece la formación de la sal de Friedel, existiendo una cantidad óptima que corresponde a la mezcla que tiene el 35 % de escoria que, a su vez, proporciona la máxima intensidad en los DRX.
- c) La intensidad de los picos de la portlandita disminuye con la adición de escoria al cemento 1, llegando a desaparecer, a todas las edades estudiadas, en los DRX de las muestras correspondientes a las mezclas cemento 1/escoria = 40/60 y 30/70, en peso.
- d) La máxima intensidad de los picos de la brucita corresponde, a todas las edades, a los DRX de las muestras extraídas de las probetas fabricadas con la mezcla cemento 1/escoria = 65/35 (en peso) y la mínima a las elaboradas con la mezcla 30/70, en peso.
- e) En todos los casos estudiados, la intensidad de los picos de la calcita en los distintos diagramas de difracción de rayos X, para todas las mezclas y para cada edad, se encuentra comprendida en un entorno relativamente pequeño.
- f) Los picos del yeso, de pequeña intensidad, se han detectado en los DRX de mezclas diversas para cada una de las edades estudiadas.

4. INTERPRETACION DE RESULTADOS

En el sistema cemento 1/escoria-agua de mar artificial se producen un conjunto de procesos fisicoquímicos que dan lugar a la formación de nuevos compuestos; al incremento o disminución de otros en la fracción enriquecida (pasta de cemento) extraída de las pro-

betas de mortero; a la variación de la composición iónica del agua de mar artificial (*) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero y a la formación de una fase sólida en el seno de la misma.

El Ca (II) presente en el agua de mar artificial ($1,30 \times 10^{-2}$ moles/litro) experimenta, en todos los casos estudiados, un incremento debido, fundamentalmente, a la solubilidad de parte del Ca(OH)_2 formado durante las reacciones de hidratación del cemento, según:



produciendo un aumento de la basicidad del medio y, por consiguiente, del valor del pH.

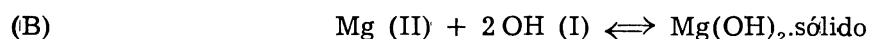
El valor del pH del agua de mar artificial (6,5) alcanza valores superiores a 11,5 y a 10,6 en los medios en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento 1 sin adición de escoria, o con la mezcla cemento 1/escoria = 85/15, en peso, respectivamente; sin embargo, en los restantes medios de conservación-ataque correspondientes a las series de probetas fabricadas con las mezclas cemento 1/escoria = 65/35, 40/60 y 30/70 se encuentra comprendido entre 7,5 y 7,9 debido a la menor cantidad de Ca(OH)_2 puesta en juego, ya que existe menos clínker que en los casos anteriores y que parte de dicho hidróxido ha reaccionado con la escoria para dar los compuestos cálcicos correspondientes.

El contenido de Ca (II) en el agua de mar artificial ($1,30 \times 10^{-2}$ moles/litro) ha pasado a ser superior a $3,0 \times 10^{-2}$ moles/litro en los dos primeros casos (mezclas cemento 1/escoria = 100/0 y 85/15), del orden de 3×10^{-2} moles/litro para el medio de la mezcla 65/35 y comprendida entre $1,40 \times 10^{-2}$ moles/litro y $2,14 \times 10^{-2}$ moles/litro para el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con las mezclas que tienen el mayor contenido de escoria (60 y 70 %).

Por otra parte, el Mg (II) presente en el agua de mar artificial ($5,54 \times 10^{-2}$ moles/litro) precipita como Mg(OH)_2 , en medio básico fuerte, por cumplirse:

$$[\text{Mg (II)}] [\text{OH (I)}]^2 > \text{Ps } (1,8 \times 10^{-11})$$

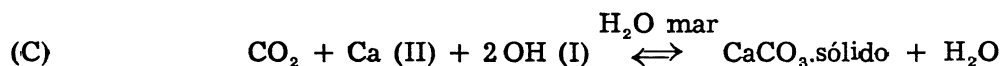
produciéndose la reacción:



El Mg(OH)_2 es una base que precisa un pH = 10,6 para que el Mg (II) de una disolución 10^{-2} M precipite (4), dando lugar a la reacción (B), disminuyendo, por consiguiente, la basicidad del medio. Así, en este trabajo se ha probado que el Mg (II) ha precipitado como Mg(OH)_2 en aquellos medios (agua de mar artificial) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento 1 sin adición de escoria y con la mezcla cemento 1/escoria = 85/15, en peso, en los cuales el pH es superior a 11,0 y a 10,5, respectivamente, dando lugar a la nueva fase sólida. Por el contrario, en el agua de mar artificial en donde se han conservado-atacado las probetas de mortero fabricadas con las mezclas que tienen los mayores contenidos de escoria (35 %, 60 % y 70 %), con un pH comprendido entre 7,5 y 7,9 no se ha formado por no darse las condiciones adecuadas. Por ello, en los dos primeros casos, el Mg (II) del agua de mar artificial ha desaparecido por haber precipitado bien en las probetas o bien en el medio (nueva fase sólida), mientras que en los tres segundos se encuentra parcialmente, habiendo precipitado el resto en las probetas de mortero.

(*) De la variación de la composición iónica se dará cuenta en una próxima publicación.

Del mismo modo, el CO_2 disuelto en el agua de mar es capaz de reaccionar con el Ca (II), en medio básico fuerte, para formar CaCO_3 .sólido, según:



siempre que se cumpla:

$$[\text{Ca (II)}] [\text{CO}_3 \text{ (II)}] > P'_s (4,8 \times 10^{-9})$$

a la vez que se forma CaCO_3 .sólido y se produce un descenso del Ca (II) en el medio, se neutralizan parte de los iones OH (I), disminuyendo el valor del pH.

La disminución de los iones OH (I), equilibrios (B) y (C) y del Ca (II), equilibrio (C), del agua de mar artificial favorece la reacción (A) [disolución del Ca(OH)_2] y, por consiguiente, el avance de las reacciones de hidratación de los compuestos 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.

El precipitado de carbonato de calcio aparece como calcita y como aragonito en proporciones distintas en todos los casos, predominando —o no— una forma sobre otra según las condiciones del sistema y, de un modo especial, de la mezcla utilizada (cemento 1/escoria) en la fabricación de las probetas de mortero, que influye en las características del agua de mar artificial en donde han estado sumergidas durante diversos períodos de tiempo (pH, concentración de los iones presentes y formación de una nueva fase sólida) como se señaló en otros trabajos (5) (6).

Así, en este trabajo se ha probado:

A) *Que la calcita predomina sobre el aragonito en los dos casos:*

cemento 1/escoria (100/0)-agua de mar artificial y cemento 1/escoria (85/15)-agua de mar artificial.

En el medio en donde han estado sumergidas las probetas de estos casos se observa que:

- el pH es mayor de 10,5; el original es 6,5.
- la concentración de Ca (II) es superior a 3×10^{-2} moles/litro; siendo la inicial $1,30 \times 10^{-2}$ moles/litro.
- el contenido de Mg (II) es nulo; han desaparecido los $5,54 \times 10^{-2}$ moles/litro del agua de mar artificial.
- en la fase sólida existen los compuestos cristalinos brucita, calcita y aragonito, en pequeña cantidad este último.

B) *Que el aragonito predomina sobre la calcita en los dos casos:*

cemento 1/escoria (40/60)-agua de mar artificial y cemento 1/escoria (30/70)-agua de mar artificial

apreciándose, en el agua de mar artificial en donde se han conservado-atacado las probetas de mortero, que:

- el pH se encuentra comprendido entre 7,8 y 7,9.
- la concentración de Ca (II) es superior a $1,3 \times 10^{-2}$ moles/litro e inferior a $2,1 \times 10^{-2}$ moles/litro.

- c) el contenido de Mg (II) es superior a $1,6 \times 10^{-2}$ moles/litro e inferior a $3,6 \times 10^{-2}$ moles/litro.
- d) en la fase sólida existe solamente calcita en pequeña cantidad y aragonito. No ha precipitado Mg (II) por no darse las condiciones correspondientes.

C) *Que la calcita y el aragonito se encuentran en cantidades parecidas en el caso:*

cemento 1/escoria (65/35)-agua de mar artificial.

En el medio de conservación-ataque (agua de mar artificial) de las probetas de mortero se aprecia que:

- a) el pH se encuentra comprendido entre 7,5 y 7,8.
- b) la concentración de Ca (II) se encuentra en el entorno $2,94 \times 10^{-2}$ moles/litro y $3,14 \times 10^{-2}$ moles/litro.
- c) la cantidad de Mg (II) es del orden de $0,1 \times 10^{-2}$ moles/litro.
- d) en la fase sólida se han detectado los compuestos cristalinos calcita y aragonito, en cantidades semejantes. No ha precipitado el Mg (II), como en el caso anterior, por no darse las condiciones idóneas.

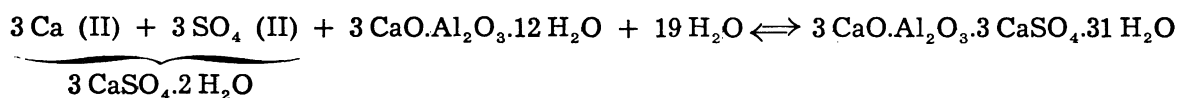
En resumen, la presencia de Mg (II) en la disolución (agua de mar artificial) tiene una influencia extraordinaria en la formación del aragonito, así como las cantidades relativas de los iones Ca (II) y Mg (II). La primera, cantidad de Ca (II), es la suma del Ca (II) presente en el agua de mar artificial ($1,30 \times 10^{-2}$ moles/litro) y la procedente del Ca(OH)_2 del cemento hidratado disuelto, mientras que la segunda corresponde a la que queda en el agua de mar artificial (la inicial es $5,54 \times 10^{-2}$ moles/litro) por haberse eliminado total o parcialmente al precipitar como Mg(OH)_2 en la probeta de mortero o en el medio, en determinados casos, cuando se dan las condiciones favorables.

La cantidad de fase sólida formada es función de la mezcla utilizada en la fabricación de las distintas series de probetas de mortero y del tiempo que han estado sumergidas en el agua de mar artificial. En este trabajo se ha probado, una vez más, que dicha fase sólida aumenta con la edad para cada serie de probetas y, para cada edad, en las series que han utilizado en su fabricación mezclas menos ricas en escoria, debido, fundamentalmente, al Ca(OH)_2 puesto en juego (liberado en las reacciones de hidratación del cemento, que no haya reaccionado con los compuestos de la escoria, que se haya disuelto en el agua de mar y que se haya carbonatado), el cual es función de la mezcla cemento 1/escoria empleada, y al Mg (II) que haya precipitado como Mg(OH)_2 en el medio (agua de mar artificial).

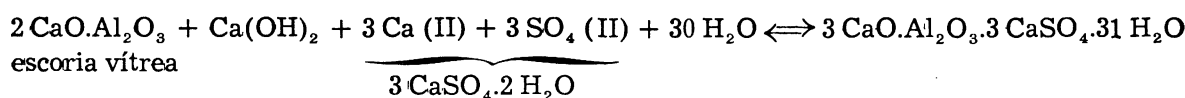
En las fracciones enriquecidas (pasta de cemento) extraídas de las distintas series de probetas de mortero, sumergidas durante distintos períodos de tiempo en agua de mar artificial, se han formado unos compuestos que no existían, brucita y sal de Friedel; han desaparecido otros, portlandita, y el resto ha experimentado modificaciones dignas de consideración. Por DRX se han identificado los siguientes compuestos cristalinos:

— Ettringita, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$; sus picos se han detectado en todos los DRX. La intensidad de dichos picos es mayor que en los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras análogas extraídas de las probetas de mortero sumergidas en agua potable filtrada; este incremento se debe a la mayor cantidad de ettringita presente en las diversas series, formada, especialmente, por reacción de los iones SO_4 (II) que existen en el agua de mar artificial, con los iones Ca (II) del Ca(OH)_2 presente en la interfase de las probetas de mortero — Ca(OH)_2 sólido \rightleftharpoons Ca(OH)_2 di-

suelto— que produce yeso secundario, y con el aluminato de calcio hidratado del cemento, según:



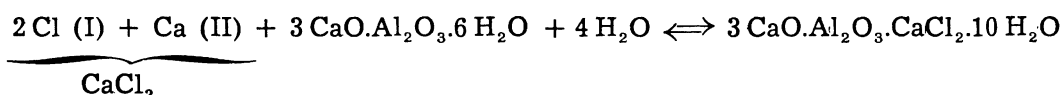
Por otra parte, se debe tener en cuenta que la escoria, en los cementos correspondientes, también puede formar ettringita por reacción de los aluminatos de la misma con el Ca(OH)_2 de la fracción clínker hidratado, en la interfase Ca(OH)_2 .sólido \rightleftharpoons Ca(OH)_2 .disuelto, y con el $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (secundario) formado por reacción de los iones SO_4 (II) del agua de mar artificial con el Ca (II) del Ca(OH)_2 , procedente de la hidratación de los compuestos del clínker, en la interfase mencionada anteriormente. La reacción que tiene lugar es:



lo que hace que, para un clínker y una escoria dados, la cantidad de escoria en la mezcla utilizada (cemento 1/escoria) para fabricar las probetas de mortero influya en la cantidad de ettringita total formada (ettringita procedente del clínker + ettringita procedente de la escoria) presentando, a veces, valores de la misma magnitud que en el caso de utilizar el cemento 1 sin adición de escoria, como ha sucedido en este trabajo con la mezcla cemento 1/escoria = 65/35, en peso.

En las mezclas con alto contenido de escoria (60 y 70 %), en las que no existe Ca(OH)_2 libre, la cantidad de ettringita (magnitud de los picos) formada es inferior a la de los restantes casos estudiados; de un modo especial, con relación al cemento 1 sin adición de escoria.

- Sal de Friedel, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, que se ha producido por reacción, en medio básico, de los iones Cl (I) del agua de mar artificial con los iones Ca (II) procedentes del Ca(OH)_2 y con los aluminatos de calcio hidratados o sus derivados, o con el C_4AF o sus disoluciones sólidas, según:



Los iones Cl (I) penetran en las probetas de mortero por su gran movilidad, mayor que la de los iones sulfato (7) (8) (9), facilitando la formación de la sal de Friedel que, a su vez, puede formar ettringita al reaccionar con los iones SO_4 (II) (10).

La difusión de los iones cloruro no sólo depende de la compacidad de los morteros (y hormigones), de la cantidad de escoria en la mezcla cemento/escoria utilizada en su fabricación, de la relación agua/cemento, como se ha visto en otros trabajos (5), sino de la capacidad de intercambio de los sistemas (11), que es función de las características estructurales de la fracción clínker de los cementos y de la escoria; todo ello influye en las condiciones del medio de conservación-ataque en donde han estado sumergidas las probetas de mortero. Así, se ha observado que la cantidad de sal de Friedel está íntimamente ligada con el estado final del medio; ésta es mínima cuando:

- el pH es mayor de 10; corresponde a las probetas hechas con cemento 1/escoria = 100/0 y 85/15, en peso;
- no existe Mg (II) en el agua de mar artificial y la cantidad de Ca (II) es máxima;

- se ha formado una fase sólida, en donde existen los compuestos cristalinos brucita, calcita y aragonito, en pequeña cantidad este último.

Es máxima cuando:

- el pH es menor de 10; corresponde a las probetas fabricadas con la mezcla cemento 1/escoria = 65/35, en peso;
- hay Mg (II), en pequeña cantidad, en el agua de mar artificial y la cantidad de Ca (II) es ligeramente inferior al caso anterior;
- se ha formado una fase sólida, en donde existen los compuestos cristalinos calcita y aragonito, en cantidades parecidas;
- en las probetas de mortero no hay portlandita.

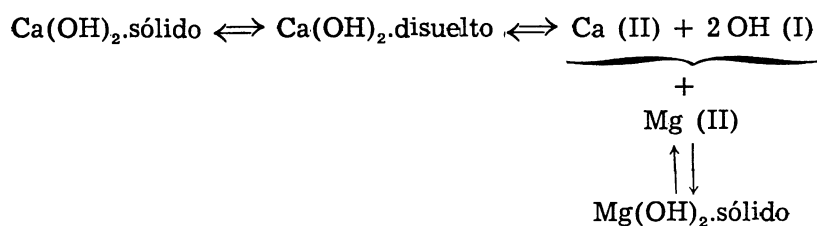
Es intermedia cuando:

- el pH es menor de 10; corresponde a las probetas elaboradas con las mezclas cemento 1/escoria = 40/60 y 30/70, en peso;
- existe Mg (II) en cantidades elevadas (superior al 50 % del correspondiente al agua de mar artificial), mientras que las de Ca (II) son del mismo orden o ligeramente superiores a la original del agua de mar artificial;
- se ha formado una fase sólida; en ella se han encontrado los compuestos cristalinos aragonito y calcita, en pequeña cantidad este último;
- en las probetas de mortero no hay portlandita.

Las mayores cantidades de cloruro-aluminato tetracálcico decahidratado se han detectado en los DRX de las fracciones extraídas de las probetas de mortero hechas con cemento 1/escoria = 65/35, en peso, como se puso de manifiesto en otro trabajo anterior (5), y las menores en las de las probetas elaboradas con cemento 1 sin adición de escoria y con la menor cantidad (15 %). Todo ello nos induce a pensar que en la formación de la sal de Friedel influye, fundamentalmente, la presencia de la escoria empleada en la mezcla cemento 1/escoria que se ha utilizado en la fabricación de las diversas series de probetas de mortero, así como su cantidad y características.

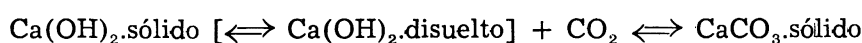
- Yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, detectado en pequeñas cantidades en 6 casos de todos los estudiados. Puede proceder por descomposición de la ettringita o por reacción de los iones SO_4 (II) del agua de mar artificial con el Ca (II) del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la pasta de cemento, siempre que se den determinadas condiciones favorables.
- Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formada en la reacción de hidratación de los compuestos del clínker (C_3S , C_2S y CaO libre); únicamente se ha detectado en los DRX de las muestras correspondientes a las probetas hechas con cemento 1 sin adición de escoria, con las mezclas que tienen el menor contenido de escoria (15 %), en las tres primeras edades, y el 35 %, en la primera edad. En los casos restantes no se ha puesto de manifiesto, porque ha reaccionado parcialmente, en estado naciente, con la escoria para dar los correspondientes compuestos cálcicos y con el CO_2 disuelto en el agua, otra parte, para dar calcita en la probeta; el resto se ha disuelto en el agua de mar artificial.
- Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que se ha formado a partir del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto en una pequeña cantidad en el seno de las probetas de mortero y el Mg (II) del agua de mar artificial, que penetra en las mencionadas probetas, en donde se dan las condiciones de precipitación mencionadas anteriormente.

La reacción que tiene lugar es:



Para que tenga lugar esta reacción en el seno de la probeta se necesita que dichos iones Mg (II) penetren en ella; hecho que depende de su compacidad y de la cantidad de escoria en la mezcla cemento 1/escoria, como se ha probado en este y en otros trabajos (5); así las mayores cantidades de brucita corresponden a la serie de probetas hechas con la mezcla cemento 1/escoria = 65/35, en peso.

— Cálcita, CaCO_3 ; se ha formado por reacción, en medio básico fuerte, del CO_2 disuelto en el agua de mar artificial con el Ca(OH)_2 presente en la pasta de cemento, según:



En esta reacción también influye, como en los casos anteriores, el grado de difusión del CO_2 en las probetas de mortero.

5. CONCLUSIONES

Primera

En el sistema cemento 1/escoria-agua de mar artificial aparece una nueva fase sólida, que está formada por los compuestos cristalinos calcita y aragonito en todos los casos estudiados y en algunos por brucita.

La cantidad de fase sólida formada es función de la mezcla cemento 1/escoria utilizada en la fabricación de las diversas series de probetas de mortero y del tiempo de conservación-ataque para cada mezcla.

Así, dicha fase sólida disminuye, para cada edad de curado-conservación, conforme aumenta la cantidad de escoria en la mezcla y aumenta conforme lo hace el tiempo de curado-conservación para cada serie de probetas.

Segunda

La composición estructural de la nueva fase sólida depende de la mezcla (cemento 1/escoria) empleada en la fabricación de las probetas de mortero, que influye en las características del agua de mar artificial en donde han estado sumergidas durante los diversos períodos de tiempo estudiados (pH; concentración de los iones Ca (II) y Mg (II), fundamentalmente; cantidad de fase sólida; etc.) y que favorece la formación de unos u otros compuestos.

Tercera

En los diagramas de difracción de rayos X de las diversas fracciones enriquecidas extraídas de las probetas de mortero, sumergidas en agua de mar artificial, se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos: ettringita, brucita y calcita, en todos los DRX; sal de Friedel, en todos menos en uno; yeso y portlandita, en parte de ellos.

Cuarta

La adición de escoria al cemento 1 influye en la composición estructural de la fracción en-

riquecida extraída de las probetas de mortero, fabricadas con las diversas mezclas cemento 1/escoria estudiadas, sumergidas en agua de mar artificial durante distintos períodos de tiempo.

Quinta

La máxima intensidad de los picos de la brucita, de la sal de Friedel y de la ettringita corresponde a los DRX de las muestras extraídas de las series de probetas hechas con la mezcla cemento 1/escoria = 65/35, en peso. En el caso de la ettringita dicha intensidad es del mismo orden que en los diagramas de las muestras de las probetas hechas con cemento 1 sin adición de escoria y mayores en los otros dos compuestos.

La mínima intensidad de estos compuestos la proporcionan las muestras de las series fabricadas con las mezclas que tienen la mayor cantidad de escoria, para la ettringita (cemento 1/escoria = 40/60 y 30/70, en peso) y para la brucita (30/70, en peso), y con cemento 1 y con la adición del 15 % de escoria, para la sal de Friedel.

Sexta

La intensidad de los picos de la portlandita disminuye con la adición de escoria. Esta disminución es función de su cantidad, llegando a desaparecer, a todas las edades, en los DRX de las muestras correspondientes a las series de probetas hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 40/60 y 30/70, en peso; para las tres edades mayores con la mezcla 65/35, en peso, y para la última edad con la mezcla que tiene el menor contenido de escoria (15 %).

Séptima

La intensidad de los picos de la calcita en los distintos diagramas de difracción de rayos X, para todas las mezclas cemento 1/escoria y para cada edad, se encuentra comprendida en un entorno relativamente pequeño con relación a los DRX de las muestras de las probetas hechas con cemento 1 sin adición de escoria.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPARE-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 173, 17-38, (1980).
- (2) GASPARE-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 181, 33-44, (1981).
- (3) GASPARE-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 174, 48, (1979).
- (4) CHARLOT, G.: *L'Anal. Qual. et les Réactions en Solution*; Masson et Cie; Paris (1963), págs. 213-214.
- (5) GASPARE-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 176, 49-77, (1979).
- (6) GARCIA-ALVAREZ, M.^a P.: Tesina fin de carrera. Fac. Ciencias Químicas (Univ. Complutense, Madrid); hecha bajo la dirección de GASPARE-TEBAR, D.; Madrid, (1979).
- (7) REGOURD, M.: *Ann. I.T.B.T.P.*, 329, 95, (1975).
- (8) REGOURD, M., HORNAIN, H. et MORTUREUX, B.: *Rev. des Mat. de Const.*, 687, 72 (1974).
- (9) ONO, M., NAGASHIMA, M., OTSUKA, K. and ITO, T.: *Rev. of the Thirty-second Gen. Meeting, Technical Session-Held in Tokyo*; 1978, págs. 59-60.
- (10) KALOUSEK, G. L. and BENTON, E. J.: *J. Am. Conc. Inst.*; Title n.º 69-9, 187-191, (1970).
- (11) GJÖRV, O. E. and VENNESLAND, Ö.: *Cem. and Conc. Res.*; 2, 229-238, (1979).

RECONOCIMIENTO

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