

# Resistencia química del hormigón

## III.-Acción del agua de mar. Influencia de la adición de escoria al cemento portland (2.ª parte)

DEMETRIO GASPAR-TEBAR y JOSE LUIS SAGRERA-MORENO  
Drs. en Ciencias Químicas  
IETec

### INTRODUCCION

En otra publicación (\*) se dio cuenta de los trabajos efectuados, materiales utilizados, técnicas de trabajo empleadas, así como de los resultados obtenidos sobre la evolución de las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero ( $1 \times 1 \times 6$  cm) sumergidas en agua potable filtrada y en agua de mar, sobre la resistencia química por el método acelerado de Koch-Steinegger frente al agua de mar, sobre la variación de la concentración iónica de las disoluciones y sobre las características estructurales de las fases sólidas formadas en los medios de curado y conservación y de la fracción enriquecida extraída de uno de los prismas de cada serie de probetas de los sistemas cemento/escoria-agua potable filtrada.

En este artículo, continuación y final del presente trabajo, se estudian los sistemas cemento/escoria-agua de mar, reseñados en la mencionada publicación (\*).

### 3.7. Estudio de los sistemas: cemento/escoria-agua de mar

#### a) Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar

##### *Variación de la concentración iónica*

En las tablas 10 y 11 se incluyen los contenidos de los iones Ca (II), Mg (II),  $\text{SO}_4$  (II) y Cl (I) en g/l y moles/l en la primera y en moles/800 ml en la segunda; así mismo figuran en ambas tablas los valores del pH del agua de mar y del medio (agua de mar) en donde han estado sumergidas durante 56 y 90 días, después del período de curado (1 + 21 días en agua potable filtrada), las distintas series de probetas de mortero fabricadas con las mezclas cemento 1/escoria = 100/0, 70/30 y 30/70 (en peso) y las cantidades de fase sólida formada, en g, junto con las de Ca (II) y Mg (II), en moles, presentes en la misma (tabla 11).

(\*) Materiales de Construcción, 174, 43-70, 1979.

T A B L A 10

Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar

Concentración iónica del agua de mar y del medio agresivo. Fase sólida

Determinaciones	Edad: 56 días			Edad: 90 días			Agua de mar
	100/0	70/30	30/70	100/0	70/30	30/70	
Ca (II), g/l	2,003	1,502	0,761	2,351	1,494	0,710	0,482
moles/l	$4,99 \times 10^{-2}$	$3,74 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-2}$	$5,78 \times 10^{-2}$	$3,73 \times 10^{-2}$	$1,77 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-2}$
Mg (II), g/l	0	0,012	0,856	0	0,032	0,863	1,402
moles/l	0	$0,05 \times 10^{-2}$	$3,52 \times 10^{-2}$	0	$0,13 \times 10^{-2}$	$3,55 \times 10^{-2}$	$5,77 \times 10^{-2}$
SO <sub>4</sub> (II), g/l	1,712	1,929	2,693	1,551	1,740	2,668	2,880
moles/l	$1,78 \times 10^{-2}$	$2,01 \times 10^{-2}$	$2,80 \times 10^{-2}$	$1,61 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-2}$	$2,78 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$
Cl (I), g/l	20,393	19,838	20,185	20,601	20,016	20,255	20,840
moles/l	$57,52 \times 10^{-2}$	$55,96 \times 10^{-2}$	$56,93 \times 10^{-2}$	$58,11 \times 10^{-2}$	$56,46 \times 10^{-2}$	$57,13 \times 10^{-2}$	$57,78 \times 10^{-2}$
pH	11,4	7,5	7,4	11,7	9,8	8,3	7,7
Fase sólida, g	1,346	0,484	0,330	1,084	0,786	0,537	0

T A B L A 11

Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar

Concentración iónica del agua de mar (800 ml) y del medio agresivo (800 ml), en moles.

Fase sólida, en g, y contenido de Ca (II) y de Mg (II), en moles

Determinaciones	Edad: 56 días			Edad: 90 días			Agua de mar
	100/0	70/30	30/70	100/0	70/30	30/70	
Ca (II)	$3,99 \times 10^{-2}$	$2,99 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-2}$	$2,98 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$0,96 \times 10^{-2}$
Mg (II)	0	$0,04 \times 10^{-2}$	$2,82 \times 10^{-2}$	0	$0,10 \times 10^{-2}$	$2,84 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-2}$
SO <sub>4</sub> (II)	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,61 \times 10^{-2}$	$2,24 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$2,22 \times 10^{-2}$	$2,40 \times 10^{-2}$
Cl (I)	$46,02 \times 10^{-2}$	$44,77 \times 10^{-2}$	$45,54 \times 10^{-2}$	$46,49 \times 10^{-2}$	$45,17 \times 10^{-2}$	$45,70 \times 10^{-2}$	$47,02 \times 10^{-2}$
pH	11,4	7,5	7,4	11,7	9,8	8,3	7,7
Fase sólida, g	1,346	0,484	0,330	1,084	0,786	0,537	0
Ca (II)	$1,01 \times 10^{-2}$	$0,40 \times 10^{-2}$	$0,25 \times 10^{-2}$	$0,76 \times 10^{-2}$	$0,69 \times 10^{-2}$	$0,44 \times 10^{-2}$	—
Mg (II)	$0,36 \times 10^{-2}$	$0,05 \times 10^{-2}$	$0,02 \times 10^{-2}$	$0,36 \times 10^{-2}$	$0,07 \times 10^{-2}$	$0,02 \times 10^{-2}$	—

En todos los casos estudiados aparecen, tanto a 56 como a 90 días, los iones Ca (II), SO<sub>4</sub> (II) y Cl (I), así como la nueva fase sólida que se encuentra impurificada por pequeñas fracciones desprendidas de las probetas de mortero. El Mg (II) que existe en el agua de mar ( $4,62 \times 10^{-2}$  moles/800 ml) ha desaparecido de las disoluciones en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento sin adición de escoria, durante 56 y 90 días, habiéndose detectado en pequeñas cantidades en los medios correspondientes a las probetas fabricadas con la mezcla cemento/escoria = 70/30 ( $0,04 \times 10^{-2}$  moles, a 56 días, y  $0,10 \times 10^{-2}$  moles, a 90 días) y del orden del 60 % ( $2,82 \times 10^{-2}$  y  $2,84 \times 10^{-2}$  moles, a 56 y 90 días) del Mg (II) del agua de mar en el caso de las series de las probetas elaboradas con la mezcla que tiene la máxima cantidad de escoria (cemento/escoria = 30/70).

La cantidad de Ca (II) presente en los 800 ml del agua de mar ha pasado de  $0,96 \times 10^{-2}$  moles a  $4,62 \times 10^{-2}$  moles (valor máximo) en el medio, habiéndose incrementado en los seis casos estudiados en las cantidades que figuran en la tabla 12, del mismo orden para las disoluciones a 56 y 90 días, en donde se han sumergido las probetas hechas con las mezclas cemento/escoria = 70/30 y 30/70, respectivamente.

TABLA 12

Sistemas: cemento/escoria-agua de mar  
Incremento de Ca (II), en moles, (en la disolución)

Mezcla Cemento/escoria	Cemento 1, edad		Cemento 2, edad	
	56 días	90 días	56 días	90 días
100/0	$3,03 \times 10^{-2}$	$3,66 \times 10^{-2}$	$3,57 \times 10^{-2}$	$3,84 \times 10^{-2}$
70/30	$2,03 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-2}$	$2,77 \times 10^{-2}$	$2,70 \times 10^{-2}$
30/70	$0,56 \times 10^{-2}$	$0,46 \times 10^{-2}$	$0,56 \times 10^{-2}$	$0,62 \times 10^{-2}$

El contenido de Ca (II) de las disoluciones (800 ml de agua potable filtrada) en donde han estado sumergidas (56 y 90 días) probetas análogas de mortero del sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada es mucho menor (tabla 6 de la primera parte) que las del sistema presente. Dicho contenido se encuentra comprendido entre  $0,6 \times 10^{-4}$  moles y  $7,4 \times 10^{-4}$  moles; el del agua potable filtrada, en 800 ml, es  $1,0 \times 10^{-4}$  moles.

El Mg (II) presente en el agua de mar ( $4,62 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml) ha disminuido en las disoluciones de los distintos casos estudiados; las cantidades eliminadas de la disolución, del mismo orden para cada mezcla y para ambas edades, son las que se incluyen en la tabla 13. Esta disminución es función de la cantidad de la fracción clínker y de la fracción escoria de la mezcla utilizada en la fabricación de las probetas; así, mientras que para la disolución en donde han estado sumergidas las probetas hechas con cemento sin adición de escoria ha desaparecido por completo ( $4,62 \times 10^{-2}$  moles), en el medio correspondiente a las probetas hechas con las mezclas cemento/escoria = 70/30 y 30/70 lo ha hecho parcialmente ( $4,58-4,52 \times 10^{-2}$  moles y  $1,80-1,78 \times 10^{-2}$  moles, respectivamente).

TABLA 13

Sistemas: cemento/escoria-agua de mar  
Disminución de Mg (II), en moles, (en la disolución)

Mezcla Cemento/escoria	Cemento 1, edad		Cemento 2, edad	
	56 días	90 días	56 días	90 días
100/0	$4,62 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-2}$
70/30	$4,58 \times 10^{-2}$	$4,52 \times 10^{-2}$	$4,56 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-2}$
30/70	$1,80 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$2,33 \times 10^{-2}$

La cantidad de  $SO_4$  (II) que existe en el agua de mar ( $2,40 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml) ha disminuido en todos los casos (tabla 14); esta disminución, con ligeras variaciones para ambas edades de cada serie, es directamente proporcional al contenido de clínker de la mezcla empleada para fabricar las probetas de mortero. En este sistema se aprecia, además, que los iones  $SO_4$  (II) eliminados de los medios en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento/escoria = 70/30 y 30/70 ( $0,79 \times 10^{-2}$  moles +  $0,16 \times 10^{-2}$  moles =  $0,95 \times 10^{-2}$  moles, 56 días, y  $0,95 \times 10^{-2}$  moles +  $0,18 \times 10^{-2}$  moles =  $1,13 \times 10^{-2}$  moles, a 90 días) es del mismo orden que la experimentada en el medio que corresponde a las probetas hechas con cemento sin adición de escoria ( $0,98 \times 10^{-2}$  moles a 56 días y  $1,11 \times 10^{-2}$  moles a 90 días).

T A B L A 14

*Sistemas: cemento/escoria-agua de mar*

*Disminución de SO<sub>4</sub> (II), en moles, (en la disolución)*

Mezcla Cemento/escoria	Cemento 1, edad		Cemento 2, edad	
	56 días	90 días	56 días	90 días
100/0	$0,98 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$0,78 \times 10^{-2}$	$0,81 \times 10^{-2}$
70/30	$0,79 \times 10^{-2}$	$0,95 \times 10^{-2}$	$0,86 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$
30/70	$0,16 \times 10^{-2}$	$0,18 \times 10^{-2}$	$0,30 \times 10^{-2}$	$0,38 \times 10^{-2}$

Así mismo el contenido de Cl (I) del agua de mar ( $47,02 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml) disminuye en todas las disoluciones, correspondiendo el menor descenso al medio en donde han estado las probetas de mortero fabricadas con cemento sin adición de escoria.

El pH de las distintas disoluciones ha pasado de un valor fuertemente básico (11,4-11,7) a pH básicos o ligeramente básicos (7,5-9,8 y 7,4-8,3), según que correspondan a las probetas hechas con las mezclas cemento/escoria = 100/0, 70/30 y 30/70, respectivamente, para ambas edades; el pH del agua de mar es 7,7.

Las cantidades de la fase sólida formada disminuyen conforme lo hacen las de la fracción clínker de las mezclas con que se fabricaron las probetas de mortero, así como los contenidos de Ca (II) y de Mg (II), obtenidos experimentalmente, que han pasado de 1,346-1,084 g a 0,330-0,537 g, a 56 y 90 días, la fase sólida, de  $1,01 \times 10^{-2}$  -  $0,76 \times 10^{-2}$  moles a  $0,25 \times 10^{-2}$  -  $0,44 \times 10^{-2}$  moles, a 56 y 90 días, el Ca (II) y de  $0,36 \times 10^{-2}$  moles a  $0,02 \times 10^{-2}$  moles, a 56 y 90 días, el Mg (II).

Los contenidos de Ca (II) en la fase sólida son, para cada serie y para ambas edades, menores que los que se encuentran en la disolución conjugada y del mismo orden que los correspondientes al sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada. La cantidad de Mg (II) depende en cada caso de la fracción clínker presente en la mezcla cemento/escoria y del pH producido en el medio; así, en el caso cemento 1/escoria (100/0)-agua de mar (56 y 90 días), con un pH del medio = 11,4 y 11,7, no existe Mg (II) en la disolución y sí en la fase sólida ( $0,36 \times 10^{-2}$  moles), mientras que en el segundo caso cemento 1/escoria (70/30)-agua de mar, con valores de pH inferiores a 10, prácticamente no hay Mg (II) en la fase sólida ni en la disolución (menos de  $0,15 \times 10^{-2}$  moles) y en el tercero, cemento 1/escoria (30/70)-agua de mar, con un pH menor de 9, tampoco existe prácticamente Mg (II) en la fase sólida ( $0,02 \times 10^{-2}$  moles) y sí en la disolución ( $2,82 \times 10^{-2}$  moles a 56 días y  $2,84 \times 10^{-2}$  moles a 90 días).

Las cantidades totales de Ca (II) extraídas de las probetas de mortero, incremento de Ca (II) en la disolución y Ca (II) presente en la nueva fase sólida, presenta, para cada serie y para ambas edades, ligeras diferencias (tabla 19), así como las de Mg (II) presentes en la disolución y en la nueva fase sólida (tabla 20), o lo que es lo mismo del Mg (II) eliminado del agua de mar que no se encuentra ni en la disolución en donde han estado sumergidas las probetas de mortero, ni en la fase sólida formada (tabla 21).

El número de moles de Ca (II) y de Mg (II) puestos en juego (tabla 21) es muy parecida en el caso cemento 1/escoria (100/0)-agua de mar, tanto a 56 como a 90 días; sin embargo, en los otros dos casos, y para ambas edades, la cantidad de Ca (II) es menor que la de Mg (II), el cual se encuentra en el cemento hidratado de las probetas de mortero formando nuevos compuestos de calcio, como se verá más adelante.

Comparando los valores de la tabla 8 (primera parte), Ca (II) presente en la disolución y en la nueva fase sólida del sistema cemento 1/escoria-agua potable filtrada, con los de la tabla 19 se puede observar que la cantidad total de Ca (II) extraído por el agua de mar es 4 a 6 veces mayor que el liberado por el agua potable filtrada y que el contenido de Ca (II) en la fase líquida del primer sistema (agua potable filtrada, comprendido entre  $0,6 \times 10^{-4}$  moles y  $7,4 \times 10^{-4}$  moles) es mucho menor que en el segundo (agua de mar, comprendido entre  $0,46 \times 10^{-2}$  moles y  $3,66 \times 10^{-2}$  moles). El Ca (II) presente en las distintas fases sólidas, formadas en ambos medios, presenta pequeñas variaciones ( $0,11 \times 10^{-2}$  moles a  $0,92 \times 10^{-2}$  moles en el agua potable filtrada y  $0,25 \times 10^{-2}$  moles a  $1,01 \times 10^{-2}$  moles en el agua de mar).

#### *Estudio de la fase sólida formada*

En las figuras 14 y 15 se encuentran los DRX de la nueva fase sólida formada en los medios (agua de mar) en donde han estado sumergidas, durante 56 y 90 días, las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento/escoria = 100/0, 70/30 y 30/70.

En los DRX de la nueva fase sólida correspondiente a la disolución en donde han estado las probetas de mortero fabricadas con cemento sin adición de escoria se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos: brucita [ $Mg(OH)_2$ ], calcita [ $CaCO_3$ ] y d'ansita [ $Na_{2,1}MgCl_3(SO_4)_{1,0}$ ], mientras que en los DRX de las fases sólidas formadas en el medio en donde se han sumergido las series de probetas de mortero hechas con las mezclas cemento/escoria = 70/30 y 30/70 no se han detectado los picos de la brucita [ $Mg(OH)_2$ ], apareciendo los del aragonito [ $CaCO_3$ ], los de la calcita [ $CaCO_3$ ], en todos los diagramas, y un pico de poca intensidad de la d'ansita a  $2\theta = 26,20^\circ$  en el DRX de la nueva fase sólida proporcionada por las probetas de la mezcla cemento/escoria = 70/30, a 90 días.

En el DRX de la fase sólida del tercer caso (cemento/escoria = 30/70-agua de mar, 56 y 90 días) sólo se ha detectado un pico de pequeña intensidad, a  $2\theta = 29,50^\circ$  desplazado a  $29,90^\circ$ , de la calcita y en los del primer caso (cemento/escoria = 100/0-agua de mar, 56 y 90 días) no se ha identificado el pico que existe a  $2\theta = 27,30^\circ$ .

Los picos del aragonito, que aparecen en los DRX mencionados, se pusieron de manifiesto, con ciertas limitaciones, en los DRX de la fase sólida del sistema cemento/escoria-agua de mar, figura 4 de (2); en estos DRX no se señalaron como tales quedando pendientes de su confirmación.

#### *Estudio de la fracción enriquecida*

En los diagramas de difracción de rayos X de las fracciones enriquecidas (cemento hidratado y sumergido en agua de mar), figuras 16 y 17, correspondientes cada una a un prisma representativo de las series de probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 1/escoria mencionadas, sumergidas durante 56 y 90 días en agua de mar, una vez curadas (1 + 21 días en agua potable filtrada), se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos:

- Ettringita,  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ , en todos los diagramas. La intensidad de los picos en los DRX de la figura 16 (56 días) disminuye conforme lo hace la fracción clínker de las mezclas; en los diagramas de la figura 17 (90 días) dicha intensidad es del mismo orden que los de la figura 16 (56 días), excepto el correspondiente a la fracción de la probeta hecha con cemento sin adición de escoria que es menor y que, por otra parte, presenta uno de los picos del yeso,  $2\theta = 11,70^\circ$ , con gran intensidad relativa.

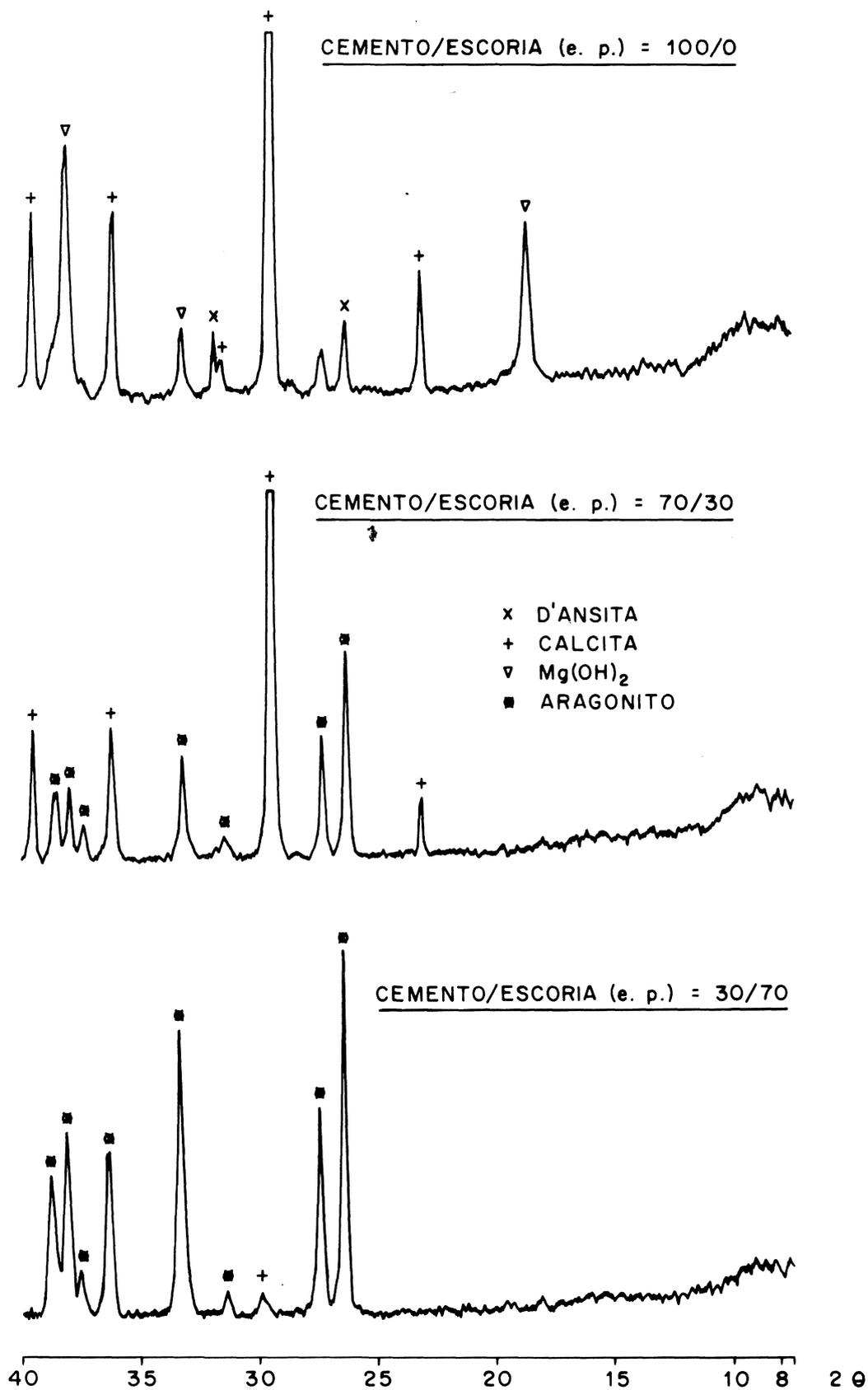


Fig. 14.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar (56 días).  
 DRX de la fase sólida.  
 e. p. = en peso.

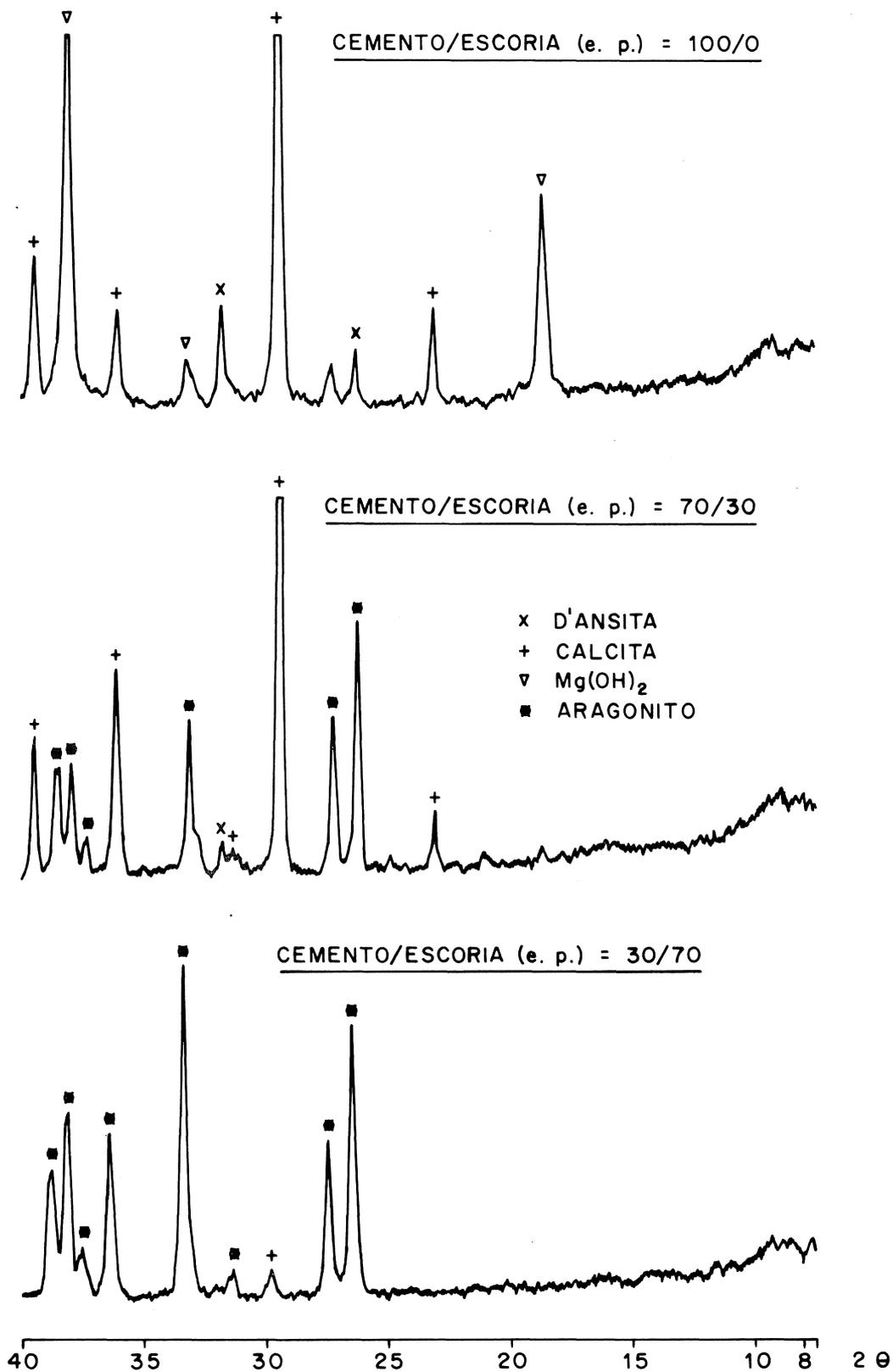


Fig. 15.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar (90 días).  
 DRX de la fase sólida.  
 e. p. = en peso.

- Calcita,  $\text{CaCO}_3$ , en todos los DRX; la intensidad de los picos de los distintos diagramas de cada serie, para ambas edades, es muy parecida y menor en el de la fracción enriquecida de las probetas hechas con la menor cantidad de la fracción clínker (cemento/escoria = 30/70).
- Portlandita,  $\text{Ca(OH)}_2$ , únicamente en los diagramas de la fracción extraída de las probetas de mortero (56 y 90 días) hechas con cemento sin adición de escoria. La intensidad de los picos del DRX de la figura 17 (90 días) es mayor que el de la figura 16 (56 días). En los restantes diagramas de difracción de rayos X de la fracción enriquecida de las probetas hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 70/30 y 30/70 no aparecen los picos de este compuesto.
- Brucita,  $\text{Mg(OH)}_2$ , en todos los DRX. La intensidad de los picos es análoga para las fracciones representativas de cada serie y para ambas edades; la mayor intensidad de los picos corresponde a los diagramas de las fracciones enriquecidas de las probetas de mortero de las series fabricadas con la mezcla cemento 1/escoria = 70/30 y la menor a los de las probetas hechas con la mezcla cemento 1/escoria = 30/70.
- Yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en los tres diagramas de difracción de rayos X de la figura 16 (56 días) y en el de las fracciones enriquecidas extraídas de las probetas de mortero elaboradas con las mezclas cemento 1/escoria = 100/0 y 70/30 (90 días, figura 17).
- Sal de Friedel,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , en todos los diagramas, excepto en el de la fracción enriquecida extraída de la probeta de mortero fabricada con cemento sin adición de escoria de la figura 17 (90 días); la intensidad de los picos en el DRX de la fracción extraída de la probeta análoga, sumergida durante 56 días (figura 16), es muy pequeña. La mayor intensidad de dichos picos corresponde a los diagramas de las fracciones enriquecidas de las probetas de mortero hechas con cemento 1/escoria = 70/30.

Los picos de la sal de Friedel también se pusieron de manifiesto en los DRX de las fracciones enriquecidas extraídas de las probetas de mortero elaboradas con las mezclas cemento/escoria = 70/30, 40/60 y 30/70, sumergidas en agua de mar durante 56 días, figura 6 de (2), utilizando otro cemento y agua de mar. Como consecuencia de los trabajos realizados y al no tener datos suficientes, se programaron otros, uno de los cuales es el presente, para su confirmación.

- $\alpha\text{-SiO}_2$ , en todos los DRX, que procede de la arena utilizada en la fabricación de las probetas de mortero.

En la tabla 15 figuran los contenidos de Ca (II), Mg (II) y  $\text{SO}_4$  (II), teóricos y experimentales, de la fracción enriquecida extraída de una probeta de mortero representativa de las dos series hechas con cemento 1/escoria = 100/0 y 30/70, sumergidas en el agua de mar durante 90 días, obtenidos a partir de la muestra calcinada de la que se ha eliminado el residuo insoluble en HCl.

T A B L A 15

*Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar*

*Fracción enriquecida. Contenido de Ca (II), Mg (II) y  $\text{SO}_4$  (II)  
Valores expresados en %, en peso, referidos a, la muestra calcinada*

Determinaciones	Valores experimentales		Valores teóricos		Diferencia	
	100/0	30/70	100/0	30/70	100/0	30/70
Ca (II)	44,9	33,4	43,8	31,9	+ 1,1	+ 1,5
Mg (II)	3,2	4,3	0,9	3,0	+ 2,3	+ 1,3
$\text{SO}_4$ (II)	9,6	0,8	4,9	1,5	+ 4,7	- 0,7

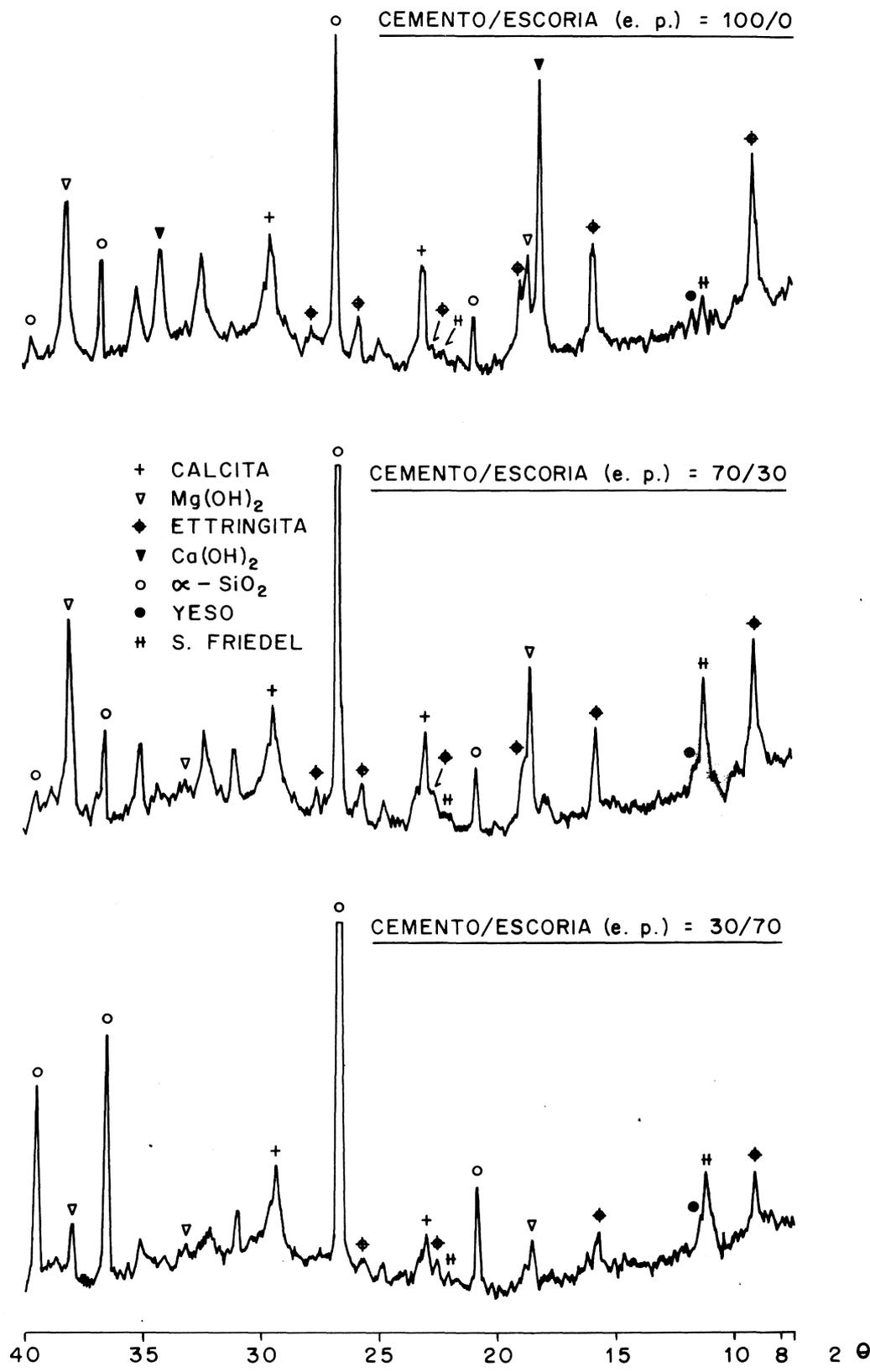


Fig. 16.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar (56 días).  
 DRX de la fracción enriquecida.  
 e. p. = en peso.

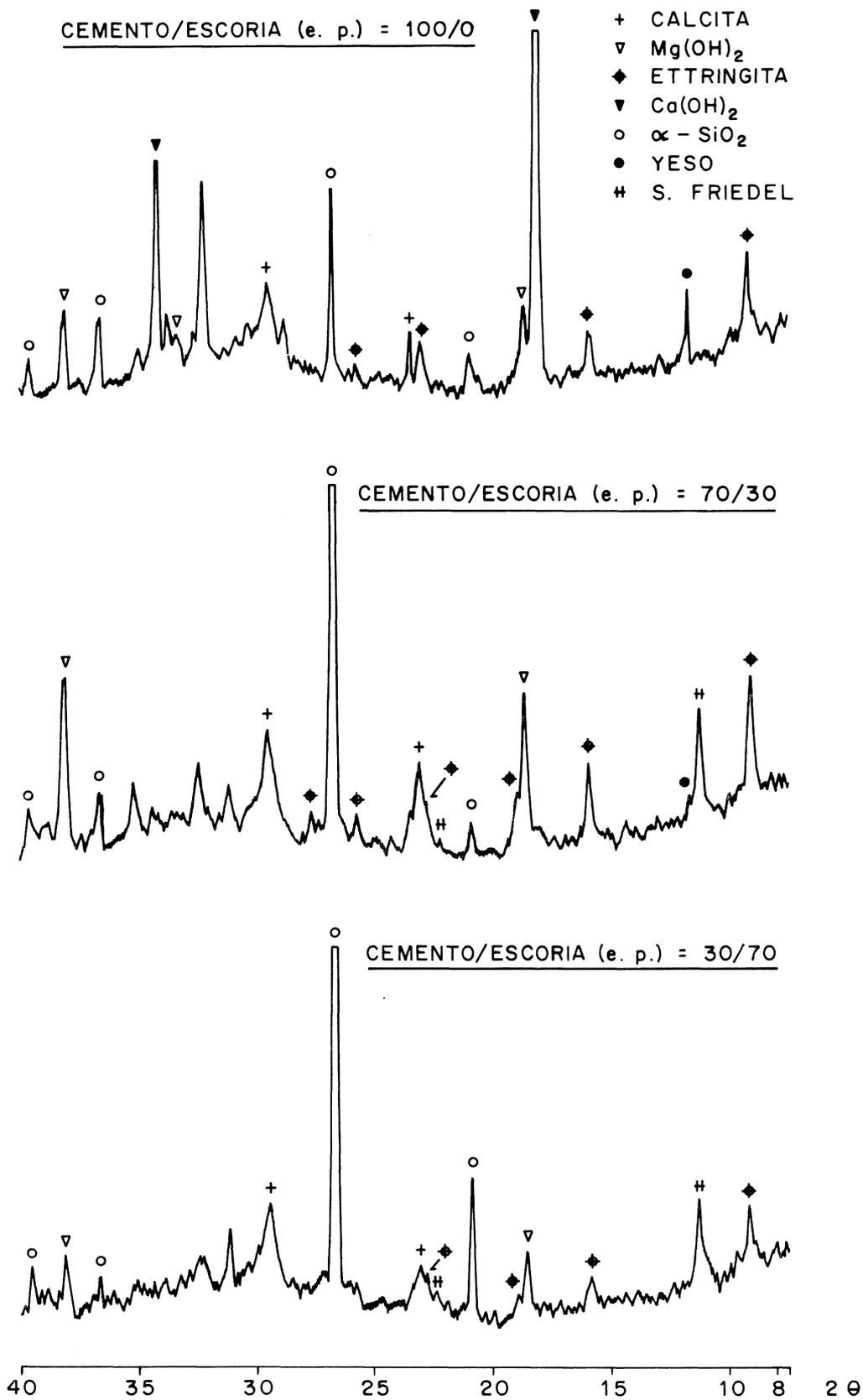


Fig. 17.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar (90 días).  
 DRX de la fracción enriquecida.  
 e. p. = en peso.

Los contenidos de Ca (II) de la fracción original, con relación a los de la fracción sumergida, han experimentado un incremento de + 1,1 % (mezcla 100/0) y de + 1,5 % (mezcla 30/70),  $<> 2,7 \times 10^{-2}$  y  $3,7 \times 10^{-2}$  moles por 100 g de cemento calcinado, respectivamente; los de Mg (II) de + 2,3 % (mezcla 100/0) y de + 1,3 % (mezcla 30/70)  $<> 9,5 \times 10^{-2}$  y  $5,4 \times 10^{-2}$  moles por 100 g de cemento calcinado y los de SO<sub>4</sub> (II) de + 4,7 % (mezcla 100/0) y de - 0,7 % (mezcla 30/70)  $<> + 4,7 \times 10^{-2}$  y  $- 0,73 \times 10^{-2}$  moles por 100 g de cemento calcinado.

b) *Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar*

*Variación de la concentración iónica*

Los contenidos de los iones Ca (II), Mg (II), SO<sub>4</sub> (II) y Cl (I) en g/l y moles/l figuran en la tabla 16 y en moles/800 ml en la tabla 17; en ambas tablas se encuentran los valores del pH del agua de mar y del medio (agua de mar) en donde han estado sumergidas, después del período de curado (1 + 21 días en agua potable filtrada), las diversas series de probetas hechas con las distintas mezclas cemento 2/escoria y las cantidades de fase sólida formada, en g, junto con las de Ca (II) y Mg (II), en moles, presentes en dicha fase sólida (tabla 17).

TABLA 16

*Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar*  
*Concentración iónica del agua de mar y del medio agresivo. Fase sólida*

Determinaciones	Edad: 56 días			Edad: 90 días			Agua de mar
	100/0	70/30	30/70	100/0	70/30	30/70	
Ca (II), g/l	2,267	1,867	0,761	2,404	1,831	0,793	0,482
moles/l	$5,66 \times 10^{-2}$	$4,66 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-2}$	$4,57 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-2}$
Mg (II), g/l	0	0,019	0,803	0	0	0,696	1,402
moles/l	0	$0,08 \times 10^{-2}$	$3,30 \times 10^{-2}$	0	0	$2,86 \times 10^{-2}$	$5,77 \times 10^{-2}$
SO <sub>4</sub> (II), g/l	1,952	1,842	2,524	1,914	1,677	2,431	2,880
moles/l	$2,03 \times 10^{-2}$	$1,92 \times 10^{-2}$	$2,63 \times 10^{-2}$	$1,99 \times 10^{-2}$	$1,75 \times 10^{-2}$	$2,53 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$
Cl (I), g/l	20,567	20,767	20,116	20,602	20,255	20,047	20,840
moles/l	$58,01 \times 10^{-2}$	$58,58 \times 10^{-2}$	$56,74 \times 10^{-2}$	$58,11 \times 10^{-2}$	$57,13 \times 10^{-2}$	$56,55 \times 10^{-2}$	$58,78 \times 10^{-2}$
pH	11,2	9,1	7,9	11,8	11,2	7,7	7,7
Fase sólida, g	2,713	1,316	0,365	2,487	1,499	0,436	0

TABLA 17

*Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar*  
*Concentración iónica del agua de mar (800 ml) y del medio agresivo (800 ml), en moles.*  
*Fase sólida, en g, y contenido de Ca (II) y de Mg (II), en moles*

Determinaciones	Edad: 56 días			Edad: 90 días			Agua de mar
	100/0	70/30	30/70	100/0	70/30	30/70	
Ca (II)	$4,53 \times 10^{-2}$	$3,73 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$4,80 \times 10^{-2}$	$3,66 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-2}$	$0,96 \times 10^{-2}$
Mg (II)	0	$0,06 \times 10^{-2}$	$2,64 \times 10^{-2}$	0	0	$2,29 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-2}$
SO <sub>4</sub> (II)	$1,62 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-2}$	$2,40 \times 10^{-2}$
Cl (I)	$46,41 \times 10^{-2}$	$46,86 \times 10^{-2}$	$45,39 \times 10^{-2}$	$46,49 \times 10^{-2}$	$45,70 \times 10^{-2}$	$45,24 \times 10^{-2}$	$47,02 \times 10^{-2}$
pH	11,2	9,1	7,9	11,8	11,2	7,7	7,7
Fase sólida, g	2,713	1,316	0,365	2,487	1,499	0,436	0
Ca (II)	$1,58 \times 10^{-2}$	$0,85 \times 10^{-2}$	$0,29 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$0,39 \times 10^{-2}$	—
Mg (II)	$1,55 \times 10^{-2}$	$0,52 \times 10^{-2}$	$0,03 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$0,47 \times 10^{-2}$	$0,03 \times 10^{-2}$	—

En los casos estudiados, a 56 y 90 días, aparecen los iones Ca (II), SO<sub>4</sub> (II) y Cl (I), así como la nueva fase sólida formada, impurificada por pequeñas fracciones desprendidas de las probetas de mortero. El Mg (II) del agua de mar utilizada como medio potencialmente agresivo ( $4,62 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml) ha desaparecido de la disolución en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento sin adición de escoria, durante 56 y 90 días, y con la mezcla cemento 2/escoria = 70/30 (90 días), a 56 días existen  $0,06 \times 10^{-2}$  moles. En los medios correspondientes a las series de probetas de mortero fabricadas con cemento 2/escoria = 30/70 hay  $2,64 \times 10^{-2}$  y  $2,29 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml.

La cantidad de Ca (II) presente en los 800 ml de agua de mar ( $0,96 \times 10^{-2}$  moles) se ha incrementado en los seis casos; los aumentos experimentados (tabla 12) oscilan de  $0,56 \times 10^{-2}$  moles a  $3,84 \times 10^{-2}$  moles, según se trate del medio en donde han estado las probetas de mortero hechas con cemento/escoria = 30/70 (56 días) o con cemento sin adición de escoria (90 días).

El Ca (II) presente en las disoluciones y por consiguiente el aporte de Ca (II) en este sistema en donde han estado sumergidas las distintas series de probetas de mortero, que es de magnitud parecida para cada serie y para ambas edades (tablas 17 y 12), es mayor que las disueltas en agua potable filtrada (800 ml) en donde se han conservado, durante los mismos períodos de tiempo, series análogas de probetas de mortero (tabla 7 de la primera parte); en efecto, mientras que en el sistema cemento 2/escoria-agua potable filtrada las cantidades de Ca (II) disueltas, que existen en las disoluciones correspondientes a las probetas de mortero hechas con cemento sin adición de escoria sin tener en cuenta el contenido de Ca (II) del agua ( $1,0 \times 10^{-4}$  moles en 800 ml), son  $0,45 \times 10^{-2}$  moles y  $0,52 \times 10^{-2}$  moles para estos casos y para los restantes se encuentran entre  $1,0 \times 10^{-4}$  moles y  $4,2 \times 10^{-4}$  moles, en el sistema cemento 2/escoria-agua de mar están comprendidas entre  $0,56 \times 10^{-2}$  moles y  $3,84 \times 10^{-2}$  moles (tabla 12).

El contenido de Ca (II) de las disoluciones del sistema cemento 2/escoria-agua de mar es superior al del sistema cemento 1/escoria-agua de mar (tabla 12), excepto el correspondiente al medio en donde han estado sumergidas, durante 56 días, las probetas de mortero hechas con la menor cantidad de la fracción clínker de los cementos 1 ó 2 y la mayor de escoria, que son análogos.

El Mg (II) que existe en el agua de mar ( $4,62 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml) ha desaparecido por completo de las disoluciones correspondientes a las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 100/0 (a 56 y 90 días), y 70/30 (a 90 días; a 56 días existen  $0,06 \times 10^{-2}$  moles) y parcialmente de los medios de las probetas de mortero fabricadas con la menor cantidad de clínker, cemento/escoria = 30/70, ( $1,98 \times 10^{-2}$  moles, a 56 días, y  $2,33 \times 10^{-2}$  moles, a 90 días). La cantidad de Mg (II) en el medio de ataque químico de dichas probetas, o eliminado, es función, como en el sistema anterior, fundamentalmente del contenido de la fracción clínker en la mezcla utilizada para su fabricación.

La cantidad de iones SO<sub>4</sub> (II) presente en los distintos medios en donde han estado sumergidas las diversas series de probetas de mortero es menor que la del agua de mar ( $2,40 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml), habiendo experimentado la disminución que se indica en la tabla 14. La eliminación de SO<sub>4</sub> (II) es mayor en las disoluciones del sistema cemento 1/escoria-agua de mar correspondiente a las probetas de mortero hechas con cemento sin adición de escoria, a 56 y 90 días, que en las análogas del sistema cemento 2/escoria-agua de mar y menor en los restantes casos; es decir, en las disoluciones en donde han estado las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 70/30 y 30/70 con relación a las probetas fabricadas con mezclas análogas de cemento 2/escoria.

Del mismo modo, los iones Cl (I) del agua de mar ( $47,02 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml) disminuyen en todas las disoluciones; el mayor descenso ( $1,63 \times 10^{-2}$  y  $1,78 \times 10^{-2}$  moles, a 56 y 90 días) corresponde a los medios en donde han estado las probetas de mortero hechas con la mayor cantidad de escoria, 70 %.

El pH de las disoluciones ha pasado de un valor fuertemente básico (11,2 y 11,8) para los medios en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento sin adición de escoria, durante 56 y 90 días, y las fabricadas con cemento/escoria = 70/30, 90 días, (11,2) a pH básicos o ligeramente básicos (9,1, 7,9 y 7,7) para las restantes disoluciones. El pH del agua de mar es 7,7.

Las cantidades de la fase sólida formada en el seno de las disoluciones, así como la de Ca (II) y las de Mg (II) en las mismas, disminuyen conforme lo hace la fracción clínker en la mezcla utilizada para fabricar las probetas de mortero, que han pasado de 2,713-2,487 g a 0,365-0,436 g, a 56 y 90 días, la fase sólida, de  $1,58 \times 10^{-2}$ - $1,16 \times 10^{-2}$  moles a  $0,29 \times 10^{-2}$ - $0,39 \times 10^{-2}$  moles, a 56 y 90 días, el Ca (II) y de  $1,55 \times 10^{-2}$ - $1,16 \times 10^{-2}$  moles a  $0,03 \times 10^{-2}$  moles, a 56 y 90 días, el Mg (II).

Las cantidades de Ca (II) en la nueva fase sólida son menores, para cada serie de probetas y para ambas edades, que las que se encuentran en su disolución conjugada y presentan modificaciones con relación a las de la fase sólida formada en el sistema cemento 2/escoria-agua potable filtrada (tabla 7 de la primera parte).

El contenido de Mg (II) en la fase sólida formada es función de la cantidad de la fracción clínker en las mezclas utilizadas para fabricar las probetas y del pH generado en el medio; en los casos cemento 2/escoria (100/0)-agua de mar y cemento 2/escoria (70/30)-agua de mar con valores de pH, tanto a 56 como a 90 días, superiores a 11 no existe Mg (II) en la disolución (\*) y sí en la fase sólida ( $1,55 \times 10^{-2}$ - $1,16 \times 10^{-2}$  moles para el primer caso, a 56 y 90 días, y  $0,52 \times 10^{-2}$ - $0,47 \times 10^{-2}$  moles en el segundo caso para ambas edades). Para el caso cemento 2/escoria (30/70)-agua de mar, con pH menor de 9, prácticamente no existe Mg (II) en la fase sólida ( $0,03 \times 10^{-2}$  moles) y sí en la disolución ( $2,64 \times 10^{-2}$  moles a 56 días y  $2,29 \times 10^{-2}$  moles a 90 días).

Las cantidades totales de Ca (II) extraído de las probetas de mortero, incremento de Ca (II) en la disolución y Ca (II) presente en la nueva fase sólida, en este sistema son superiores en los casos cemento/escoria (100/0 y 70/30)-agua de mar (56 y 90 días) que las de los mismos casos del sistema cemento 1/escoria-agua de mar y del mismo orden, ligeramente superior, en el caso cemento 2/escoria (30/70)-agua de mar (tabla 19). Del mismo modo el número de moles presentes de Mg (II), Mg (II) en la disolución y Mg (II) en la fase sólida formada, es mayor en los dos primeros casos del sistema cemento 2/escoria-agua de mar que los del sistema cemento 1/escoria-agua de mar y menor en el tercer caso, que corresponde a las probetas de mortero hechas con la mayor cantidad de escoria (tabla 20); o lo que es lo mismo, el número de moles de Mg (II) desaparecidos del agua de mar, que no se encuentra en la disolución ni en la nueva fase sólida (tabla 21), es mayor en el sistema cemento 1/escoria-agua de mar para las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento/escoria = 100/0 y 70/30, y para ambas edades, así como en el sistema cemento 2/escoria-agua de mar para las probetas de mortero fabricadas con la mezcla cemento/escoria = 30/70, tanto para 56 como para 90 días.

El Ca (II) total extraído (disuelto) en el agua de mar, Ca (II) presente en las fases líquidas y en las fases sólidas formadas (tabla 21), es mayor (2 a 3 veces) que el extraído por el agua potable filtrada (tabla 8 de la primera parte) para cada serie de probetas y para una misma edad.

#### *Estudio de la fase sólida formada*

Los diagramas de difracción de rayos X de la nueva fase sólida, formada en los medios (agua de mar) en donde han estado sumergidas las distintas series de probetas de mor-

(\*) En el segundo caso, a 56 días, hay  $0,06 \times 10^{-2}$  moles; el pH es 9,1.

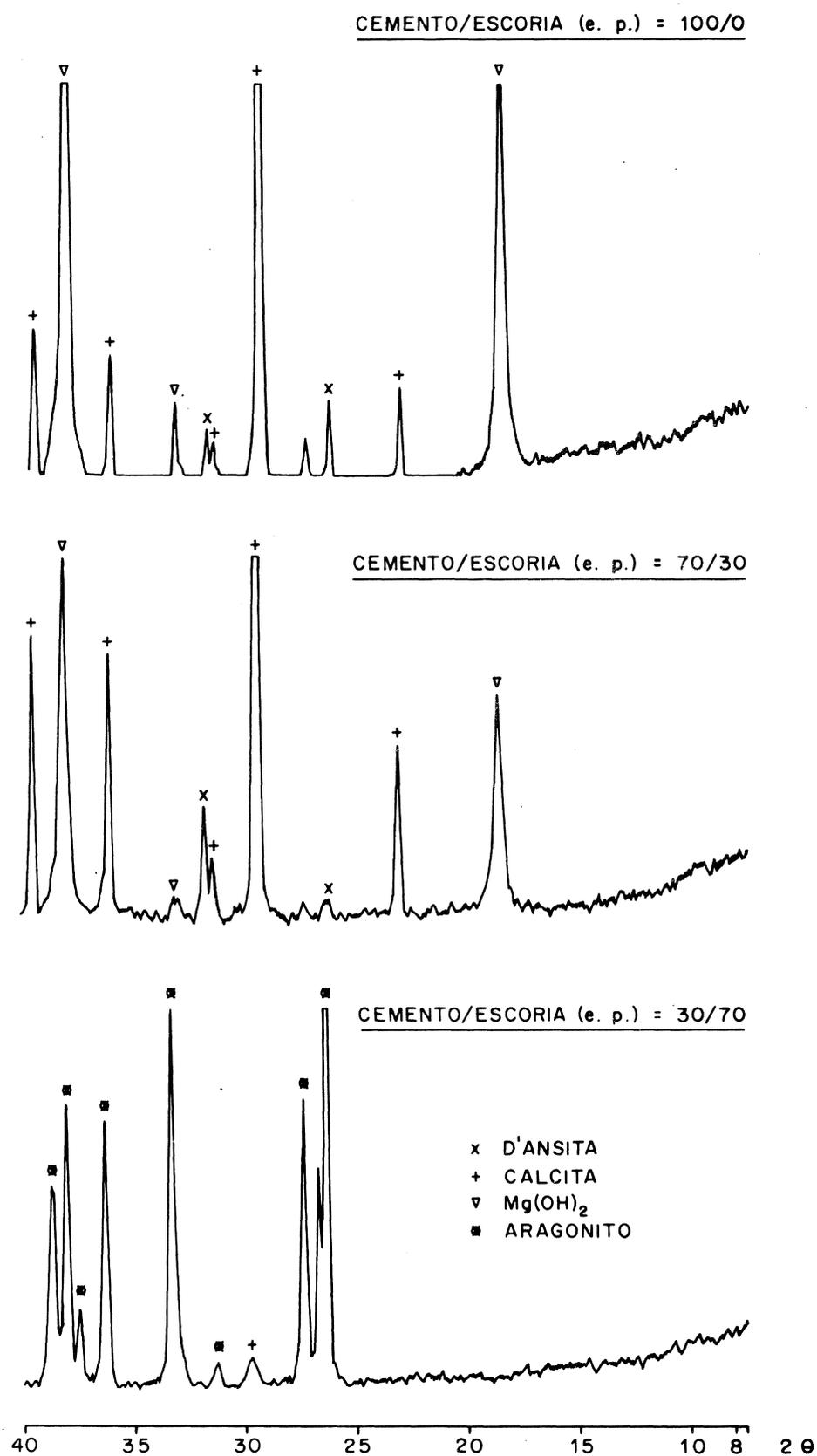
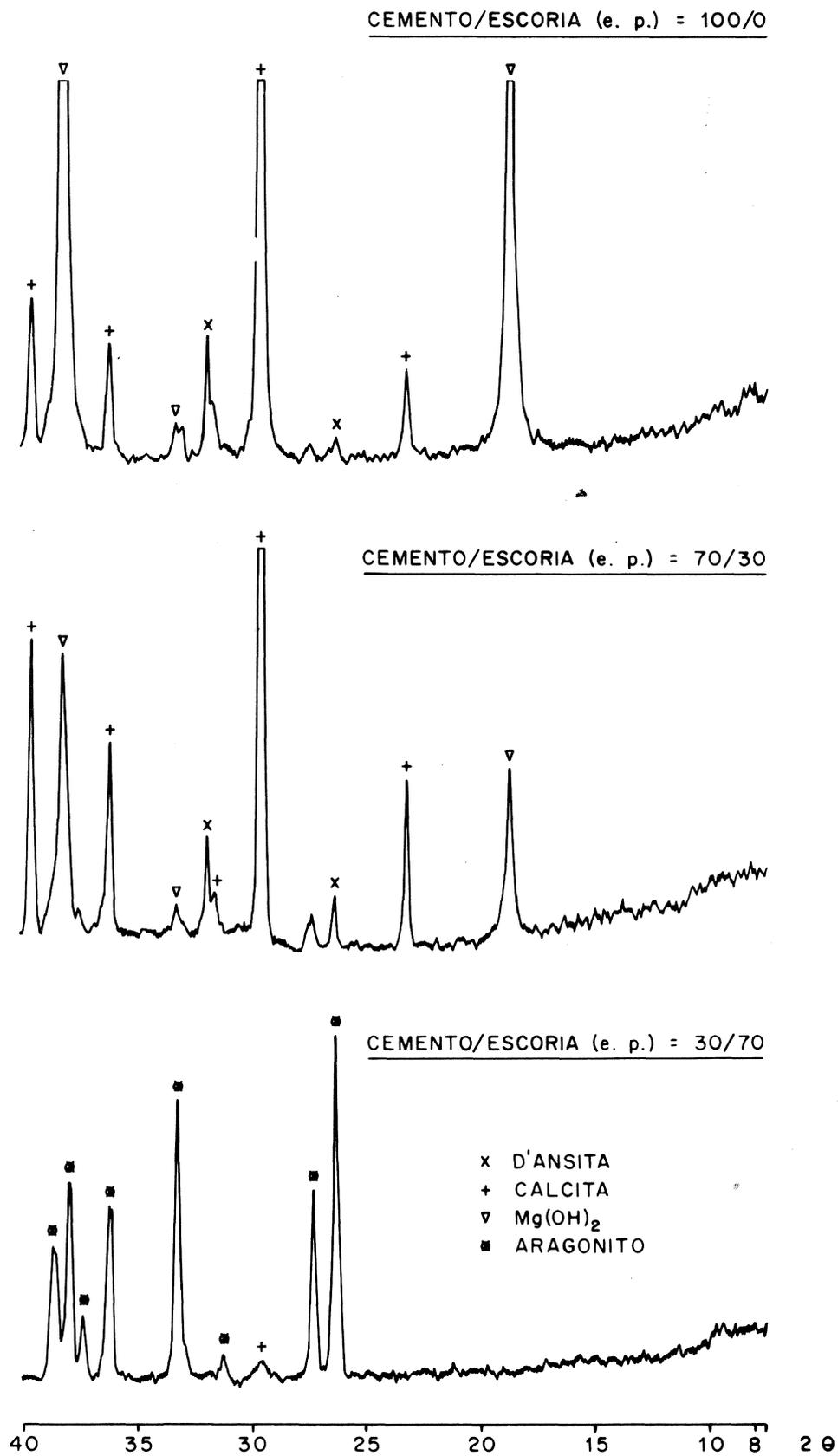


Fig. 18.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar (56 días).  
 DRX de la fase sólida.  
 e. p. = en peso.



**Fig. 19.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar (90 días).  
DRX de la fase sólida.  
e. p. = en peso.**

tero del sistema cemento 2/escoria-agua de mar, durante 56 y 90 días, se encuentran en las figuras 18 y 19.

En los DRX de la nueva fase sólida formada en los casos correspondientes a las disoluciones en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 100/0 y 70/30, durante 56 y 90 días, se han identificado los picos de los compuestos cristalinos: brucita,  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , calcita,  $[\text{CaCO}_3]$ , y d'ansita,  $[\text{Na}_{21}\text{MgCl}_3(\text{SO}_4)_{10}]$ , quedando un pico, a  $2\theta = 27,30^\circ$ , por definir.

La intensidad de los picos de la brucita en los diagramas de la nueva fase sólida del primer caso [cemento 2/escoria (100/0)-agua de mar, 56 y 90 días] es mayor que en el segundo [cemento 2/escoria (70/30)-agua de mar, 56 y 90 días].

Los DRX de las fases sólidas formadas en el medio en donde han estado las probetas de mortero, 56 y 90 días, elaboradas con la mayor cantidad de escoria [cemento 2/escoria (30/70)] presentan un pico de pequeña intensidad, a  $2\theta = 29,50^\circ$ , de la calcita y los picos del compuesto cristalino aragonito con gran intensidad, como se ha puesto de manifiesto en el sistema cemento 1/escoria (70/30 y 30/70)-agua de mar y en otros trabajos.

Los picos de la brucita y de la d'ansita no aparecen en el caso de las probetas de mortero hechas con la mezcla cemento 1/escoria = 70/30 del sistema cemento 1/escoria-agua de mar (56 y 90 días), figuras 14 y 15; por el contrario aparecen los del aragonito y los de la calcita.

#### *Estudio de la fracción enriquecida*

En los diagramas de difracción de rayos X, figuras 20 y 21, de las fracciones enriquecidas (cemento hidratado y sumergido en agua de mar) extraídas, cada una, de un prisma representativo de las series de probetas de mortero del sistema cemento 2/escoria-agua de mar, se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos:

- Ettringita,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$ , en todos los DRX. La intensidad de los picos disminuye, para ambas edades, conforme lo hace la fracción clínker de las mezclas utilizadas en la fabricación de las probetas de mortero. La mayor intensidad de los picos corresponde al diagrama de la fracción extraída de la probeta de mortero hecha con cemento sin adición de escoria, sumergida 56 días en agua de mar, y la menor al de la fracción de la probeta fabricada con la mezcla cemento/escoria = 30/70, sometida durante 56 a la acción del agua de mar.
- Calcita,  $\text{CaCO}_3$ , en todos los diagramas.
- Portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en los DRX de la fracción enriquecida de las probetas de mortero (56 y 90 días) hechas con cemento sin adición de escoria y con la mezcla cemento 2/escoria = 70/30. La intensidad de los picos del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es mayor en los DRX de la figura 21 (90 días) para cada mezcla y disminuye conforme lo hace la fracción clínker.
- Brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en todos los diagramas de difracción de rayos X. La menor intensidad de los picos corresponde al DRX de la fracción extraída de la probeta de mortero hecha con la mezcla cemento/escoria = 30/70, sumergida 56 días en agua de mar.
- Yeso,  $\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ , en los DRX de las fracciones enriquecidas extraídas de las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento/escoria = 100/0, 70/30 y 30/70, sumergidas en agua de mar durante 90 días, primera mezcla, 56 y 90 días, segunda mezcla y 56 días, tercera mezcla.
- Sal de Friedel,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot10\text{H}_2\text{O}$ , en los diagramas de difracción de rayos X de las fracciones enriquecidas de las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento/escoria = 100/0 (56 días, aparece un pico a  $2\theta = 11,12^\circ$  de poca intensidad) y 70/30 (56 y 90 días existe un pico a  $2\theta = 11,12^\circ$ ) y 30/70 (56 y 90 días, el pico a  $2\theta = 11,12^\circ$  es el de mayor intensidad de este sistema).

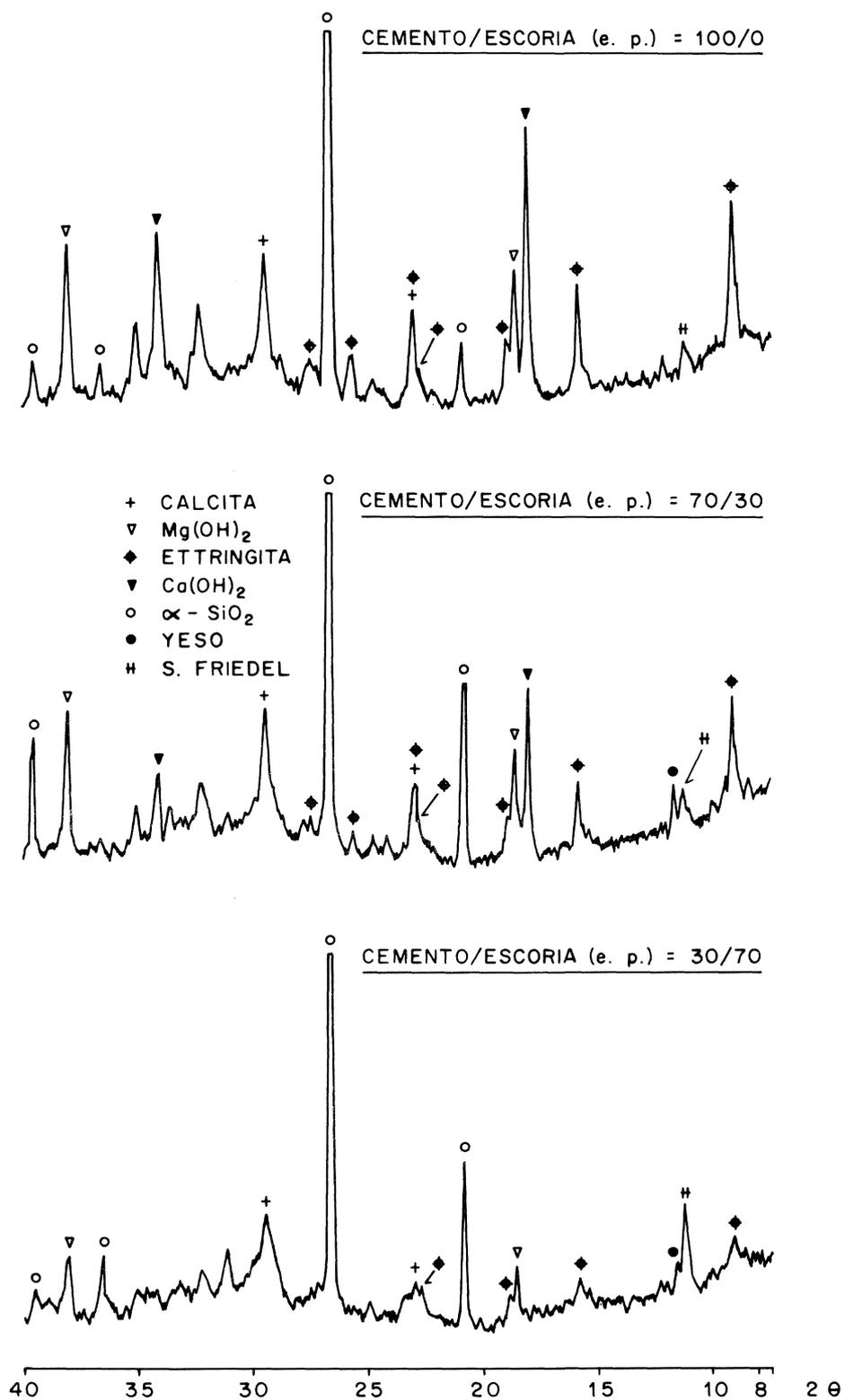
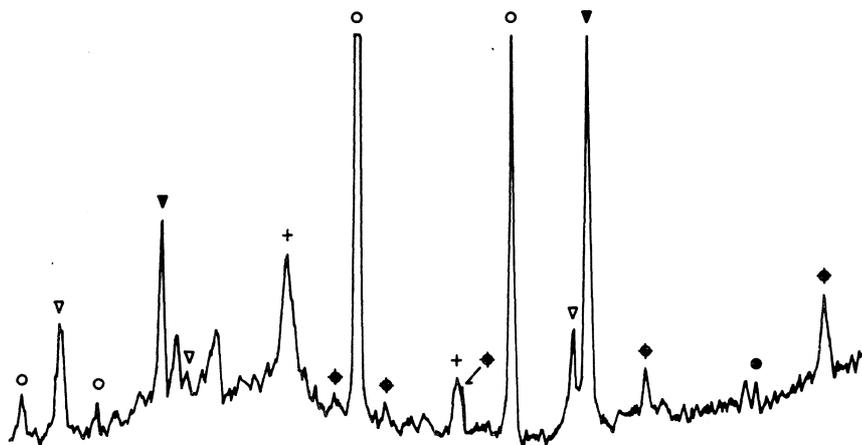


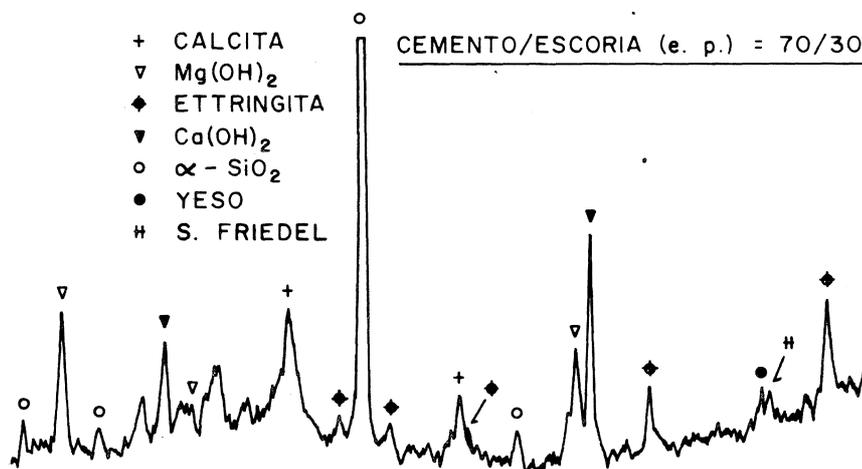
Fig. 20.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar (56 días).  
 DRX de la fracción enriquecida.  
 e. p. = en peso.

CEMENTO/ESCORIA (e. p.) = 100/0



- + CALCITA
- ▽ Mg(OH)<sub>2</sub>
- ◆ ETTRINGITA
- ▼ Cd(OH)<sub>2</sub>
- α - SiO<sub>2</sub>
- YESO
- # S. FRIEDEL

CEMENTO/ESCORIA (e. p.) = 70/30



CEMENTO/ESCORIA (e. p.) = 30/70

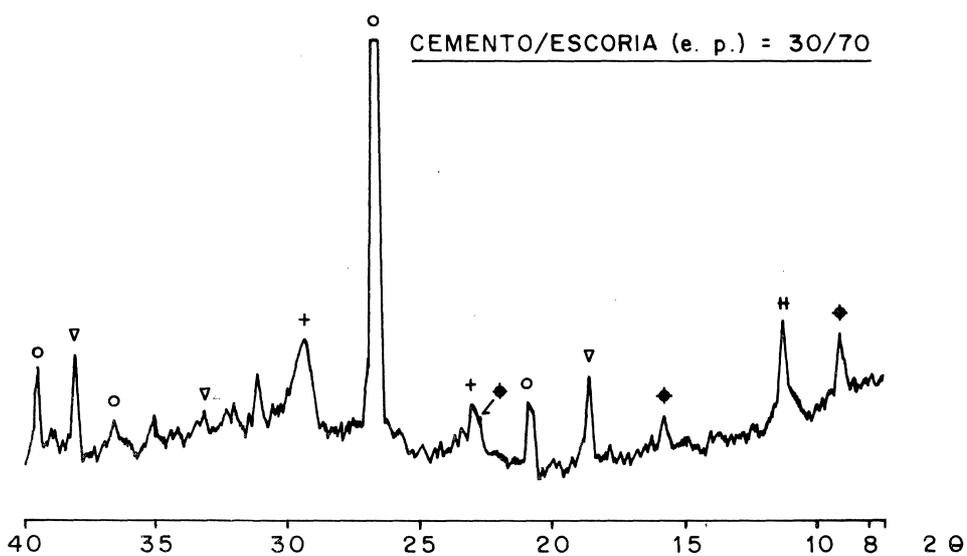


Fig. 21.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar (90 días).  
DRX de la fracción enriquecida.  
e. p. = en peso.

—  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> en todos los DRX; procede de la arena utilizada en la fabricación de las probetas de mortero.

En la tabla 18 se encuentran los valores de las cantidades, teóricos y experimentales, de Ca (II), Mg (II) y SO<sub>4</sub> (II) de la fracción enriquecida extraída de una probeta de mortero representativa de las dos series fabricadas con las mezclas cemento 2/escoria = 100/0 y 30/70, sumergidas en el agua de mar durante 90 días, obtenidos a partir de la muestra calcinada de la que se ha eliminado el residuo insoluble en HCl.

TABLA 18

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar

Fracción enriquecida. Contenido de Ca (II), Mg (II) y SO<sub>4</sub> (II)

Valores expresados en %, en peso, referidos a la muestra calcinada

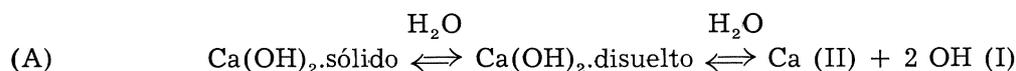
Determinaciones	Valores experimentales		Valores teóricos		Diferencia	
	100/0	30/70	100/0	30/70	100/0	30/70
Ca (II)	49,6	35,5	49,0	33,5	+ 0,6	+ 2,0
Mg (II)	2,4	4,7	0,3	2,8	+ 2,1	+ 1,9
SO <sub>4</sub> (II)	6,7	3,6	2,8	0,8	+ 3,9	+ 2,8

Los contenidos de Ca (II) de la fracción enriquecida original, con relación a los de la fracción sumergida, han experimentado un incremento de + 0,6 % y + 2,0 %  $\langle \rangle$   $1,5 \times 10^{-2}$  moles y  $5,00 \times 10^{-2}$  moles por 100 g de cemento calcinado, según se trate de las fracciones de las probetas hechas con cemento/escoria = 100/0 y 30/70; los de Mg (II) de + 2,1 % (mezcla 100/0) y + 1,9 % (mezcla 30/70)  $\langle \rangle$   $8,64 \times 10^{-2}$  y  $7,82 \times 10^{-2}$  moles por 100 g de cemento calcinado y los de SO<sub>4</sub> (II) de + 3,9 % (mezcla 100/0) y + 2,8 % (mezcla 30/70)  $\langle \rangle$   $4,06 \times 10^{-2}$  y  $2,92 \times 10^{-2}$  moles por 100 g de cemento calcinado.

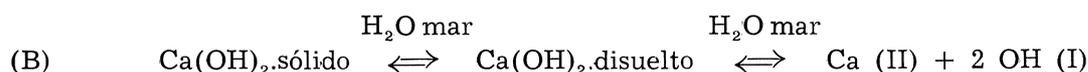
c) Interpretación de resultados

El Ca (II) que aparece en la disolución, agua de mar, en donde han estado sumergidas las probetas de mortero procede fundamentalmente, como se expuso en el apartado d) del sistema cemento/escoria-agua potable filtrada (23), del Ca(OH)<sub>2</sub> formado durante las reacciones de hidratación del C<sub>3</sub>S y del C<sub>2</sub>S de la fracción clínker de los cementos y del CaO libre presente en dicha fracción.

La solubilidad en agua del Ca(OH)<sub>2</sub>, con pK = 5,3, (\*) tiene lugar según:



produciendo un aumento de la basicidad del medio y, por consiguiente, del valor del pH. Como es sabido, la solubilidad en agua de los electrolitos débiles, p. e. Ca(OH)<sub>2</sub>, se incrementa por la presencia en la disolución de otros iones no comunes (efecto salino), como sucede en los sistemas presentes cemento/escoria-agua de mar. El equilibrio



está más desplazado hacia la forma iónica que el (A), por la disminución que experimentan las actividades de los iones Ca (II) y OH (I), debido a la presencia de los iones restantes, no comunes, del agua de mar (tablas 8, primera parte, y 19).

(\*) La solubilidad, en agua, del Ca(OH)<sub>2</sub> es, a 20°C, 1.230 mg/l.

T A B L A 19

Sistemas: cemento/escoria-agua de mar

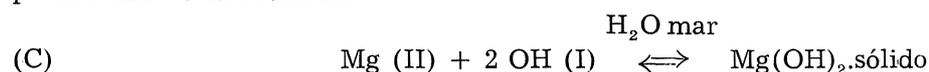
Ca (II) liberado, en moles, [incremento de Ca (II) en la disolución y Ca (II) presente en la nueva fase sólida]

Edad días	Cemento/escoria	Cemento 1			Cemento 2		
		Disolución	Fase sólida	Suma	Disolución	Fase sólida	Suma
56	100/0	$3,03 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$4,04 \times 10^{-2}$	$3,57 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-2}$	$5,15 \times 10^{-2}$
	70/30	$2,03 \times 10^{-2}$	$0,40 \times 10^{-2}$	$2,43 \times 10^{-2}$	$2,77 \times 10^{-2}$	$0,85 \times 10^{-2}$	$3,62 \times 10^{-2}$
	30/70	$0,56 \times 10^{-2}$	$0,25 \times 10^{-2}$	$0,81 \times 10^{-2}$	$0,56 \times 10^{-2}$	$0,29 \times 10^{-2}$	$0,85 \times 10^{-2}$
90	100/0	$3,66 \times 10^{-2}$	$0,76 \times 10^{-2}$	$4,42 \times 10^{-2}$	$3,84 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$
	70/30	$2,02 \times 10^{-2}$	$0,69 \times 10^{-2}$	$2,71 \times 10^{-2}$	$2,70 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$3,73 \times 10^{-2}$
	30/70	$0,46 \times 10^{-2}$	$0,44 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$	$0,62 \times 10^{-2}$	$0,39 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$

Por otra parte, el Mg (II) presente en el agua de mar ( $4,62 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml  $\llcorner \llcorner$   $5,77 \times 10^{-2}$  moles/l) puede precipitar como  $Mg(OH)_2$  cuando, a partir de un pH mínimo, se alcanza el valor de la expresión:

$$[Mg (II)] [OH (I)]^2 > P_s$$

produciéndose la reacción



que lleva consigo una disminución del pH del medio (tablas 11, 17 y 20).

El  $Mg(OH)_2$ , con  $pK = 11,0$ , es una base que precipita a pH básico [una disolución  $10^{-2}$  M de Mg (II) inicia la precipitación hacia  $pH = 10,6$  y termina a  $pH \simeq 12$ ]; la curva de solubilidad es función del pH (24).

Del mismo modo, el  $CO_2$  disuelto en el agua de mar es capaz de reaccionar con el Ca (II), en medio básico, para formar  $CaCO_3$ , con  $pK = 8,3$ , siempre que se cumpla

$$[Ca (II)] [CO_3 (II)] > P'_s$$

A la vez que precipita el carbonato de calcio, se neutralizan los iones OH (I) del medio, por lo que se produce un descenso del contenido de Ca (II) y del valor del pH. La reacción que tiene lugar es:



T A B L A 20

Sistemas: cemento/escoria-agua de mar

Mg (II), en moles, presente en la disolución y en la nueva fase sólida

Edad días	Cemento/escoria	Cemento 1			Cemento 2		
		Disolución	Fase sólida	Suma	Disolución	Fase sólida	Suma
56	100/0	0	$0,36 \times 10^{-2}$	$0,36 \times 10^{-2}$	0	$1,55 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$
	70/30	$0,04 \times 10^{-2}$	$0,05 \times 10^{-2}$	$0,09 \times 10^{-2}$	$0,06 \times 10^{-2}$	$0,52 \times 10^{-2}$	$0,58 \times 10^{-2}$
	30/70	$2,82 \times 10^{-2}$	$0,02 \times 10^{-2}$	$2,84 \times 10^{-2}$	$2,64 \times 10^{-2}$	$0,03 \times 10^{-2}$	$2,67 \times 10^{-2}$
90	100/0	0	$0,36 \times 10^{-2}$	$0,36 \times 10^{-2}$	0	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$
	70/30	$0,10 \times 10^{-2}$	$0,07 \times 10^{-2}$	$0,17 \times 10^{-2}$	0	$0,47 \times 10^{-2}$	$0,47 \times 10^{-2}$
	30/70	$2,84 \times 10^{-2}$	$0,02 \times 10^{-2}$	$2,86 \times 10^{-2}$	$2,29 \times 10^{-2}$	$0,03 \times 10^{-2}$	$2,32 \times 10^{-2}$

la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  es, también, función del pH (25).

La disminución de la concentración de Ca (II), equilibrio (D), y la de OH (I), equilibrios (C) y (D), en la disolución facilita la solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$ , reacción (B), y el avance de las reacciones de hidratación de los compuestos del cemento.

El Mg (II) del agua de mar ( $4,62 \times 10^{-2}$  moles en 800 ml) ha desaparecido del medio en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con ambos cementos sin adición de escoria, tabla 20, apareciendo en la nueva fase sólida en cantidades superiores a  $0,35 \times 10^{-2}$  moles ( $0,36 \times 10^{-2}$  moles a  $1,55 \times 10^{-2}$  moles) como brucita y d'ansita (DRX). Un hecho análogo sucede para las disoluciones en donde han estado las probetas de mortero fabricadas con la mezcla cemento 2/escoria = 70/30, en peso, (\*). El pH de las disoluciones es superior a 11 y el Ca (II) total extraído es superior a  $3,50 \times 10^{-2}$  moles, se encuentra comprendido entre  $3,62 \times 10^{-2}$  moles y  $5,15 \times 10^{-2}$  moles; estos fenómenos están ligados íntimamente a las características del clínker.

Del mismo modo, el Mg (II) ha desaparecido prácticamente de las disoluciones en donde se sumergieron las probetas de mortero hechas con la mezcla cemento 1/escoria = 70/30 ( $4,53 \times 10^{-2}$  y  $4,45 \times 10^{-2}$  moles, tabla 21), no habiendo precipitado en la nueva fase sólida como brucita al no alcanzarse el valor del  $P_s$  [ $\text{Mg(OH)}_2$ ]. Las pequeñas cantidades de Mg (II) de dicha fase sólida, tabla 20, se encuentran posiblemente como d'ansita, ya que los picos de los DRX pueden estar enmascarados por los del aragonito. El pH de estas disoluciones es inferior a 10 y las cantidades totales de Ca (II) extraídas están comprendidas entre  $2,43 \times 10^{-2}$  y  $2,71 \times 10^{-2}$  moles, inferiores a las de los casos anteriores.

T A B L A 21

*Sistemas: cemento/escoria-agua de mar*

*Ca (II) liberado, en moles.*

*Mg (II) eliminado, en moles, = Mg (II) del agua de mar — Mg (II) presente en la disolución y en la nueva fase sólida*

Edad días	Cemento/escoria	Cemento 1		Cemento 2	
		Ca (II)	Mg (II)	Ca (II)	Mg (II)
56	100/0	$4,04 \times 10^{-2}$	$4,26 \times 10^{-2}$	$5,15 \times 10^{-2}$	$3,07 \times 10^{-2}$
	70/30	$2,43 \times 10^{-2}$	$4,53 \times 10^{-2}$	$3,62 \times 10^{-2}$	$4,04 \times 10^{-2}$
	30/70	$0,81 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$0,85 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-2}$
90	100/0	$4,42 \times 10^{-2}$	$4,26 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	$3,46 \times 10^{-2}$
	70/30	$2,71 \times 10^{-2}$	$4,45 \times 10^{-2}$	$3,73 \times 10^{-2}$	$4,15 \times 10^{-2}$
	30/70	$0,90 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$2,30 \times 10^{-2}$

En los casos restantes de ambos sistemas, que corresponden a los medios en donde han estado sumergidas las probetas de mortero fabricadas con la menor cantidad de cemento (30 %) con un pH inferior a 8,5 y un contenido de Ca (II) total extraído comprendido entre  $0,81 \times 10^{-2}$  moles y  $1,01 \times 10^{-2}$  moles, el Mg (II) del agua de mar ha desaparecido parcialmente ( $1,76 \times 10^{-2}$  moles a  $2,30 \times 10^{-2}$  moles, tabla 21) del medio, no habiendo precipitado como brucita en dicho medio, por no darse las condiciones apropiadas. La pequeña ( $0,02$ - $0,03 \times 10^{-2}$  moles tabla 20) es posible que se encuentre como d'ansita por las razones expuestas anteriormente.

El Ca (II) total extraído, en moles, del cemento hidratado correspondiente a los casos cemento/escoria = 100/0 de los sistemas cemento/escoria-agua potable filtrada, Ca (II)

(\*) Sólo en el caso del sistema cemento 2/escoria (70/30)-agua de mar se han encontrado  $0,06 \times 10^{-2}$  moles, a 56 días; el pH es 9,1.

en la fase líquida y Ca (II) en la nueva fase sólida que se reseñan en la tabla 8 de la primera parte, procede fundamentalmente de otros tantos moles de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disueltos que, a su vez, deben suministrar doble número de moles de OH (I), los cuales, en parte, proporcionan en la disolución un pH de 12,5 y en parte se neutralizan en la reacción de carbonatación; no hay que descartar la posibilidad de la existencia en el medio de los iones  $\text{CaOH}^+$ . El incremento de iones OH (I) no está acusado por el pH que, a partir de determinados valores, permanece prácticamente constante para variaciones notables de OH (I) (26).

La cantidad de Ca (II) extraída en los distintos casos de los dos sistemas estudiados y el pH del medio son tales que se produce el equilibrio (D) con el  $\text{CO}_2$ , precipitando  $\text{CaCO}_3$ , junto con la eliminación de iones OH (I) y la disminución del pH. El carbonato de calcio precipitado, bien en forma de calcita o de aragonito, da lugar a la nueva fase sólida; el hecho de que aparezca una de las dos formas cristalinas del  $\text{CaCO}_3$  depende de las condiciones del sistema, fundamentalmente de la mezcla utilizada en la fabricación de las probetas (cemento, clase y escoria), del pH del medio y de los iones presentes, como se señala en un trabajo sobre carbonatación del hormigón (27).

Marchese y Sersale (28) han probado la neoformación de aragonito y calcita en tiempos breves de contacto de la superficie de la pasta de cemento con agua de mar y de aragonito e hidróxido de magnesio en la pasta de cemento de horno alto. Para tiempos suficientemente largos de exposición, los productos de ataque de la superficie son aragonito, calcita y yeso.

Marchese (29) estudiando la resistencia química de pastas de cemento, a base de alita y de un cemento portland comercial, cuando, se someten al ataque de agua, de una disolución de  $\text{NaCl}$  y  $\text{MgSO}_4$ , y de agua de mar, ha en contrado que el  $\text{CaCO}_3$  formado puede presentarse como calcita, aragonito o vaterita y que se producen alteraciones profundas por la presencia de los iones Cl (I) y  $\text{SO}_4$  (II) normalmente presentes en el agua de mar.

En los casos análogos de los sistemas cemento/escoria-agua de mar, correspondientes a los medios en donde han estado las probetas de mortero confeccionadas con cemento sin adición de escoria, las cantidades de Ca (II) extraídas, tablas 19 y 21, son mayores que las de los sistemas cemento/escoria-agua potable filtrada (en parte por el efecto salino); el valor del pH de la disolución final es menor debido especialmente a la eliminación de iones OH (I) por el Mg (II) del agua de mar, formando  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  que aparece en la nueva fase sólida, equilibrio (C), ya que la magnitud de la reacción de carbonatación (D) es del mismo orden en ambos sistemas.

En los medios (agua de mar) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento/escoria = 70/30 y 30/70, en peso, parte del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reacciona con la fracción escoria, formando los compuestos cálcicos correspondientes, y otra parte pasa a la disolución en forma iónica. El valor del pH de la disolución es menor que en los casos anteriores, tanto más bajo cuanto más cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  haya fijado la escoria y, por consiguiente, menor cantidad quede libre, hecho que está de acuerdo con la cantidad de escoria presente en la mezcla. La cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disuelto, en estos casos, en el agua de mar es también mayor que la presente en el agua potable filtrada de los casos análogos.

Los compuestos cristalinos identificados en la nueva fase sólida, formada en las distintas disoluciones en donde han estado sumergidas las probetas de mortero, por difracción de rayos X han sido calcita, aragonito, brucita y d'ansita.

Los picos de la calcita, brucita y d'ansita aparecen conjuntamente en los DRX de la fase sólida formada en los medios (agua de mar) en donde han estado sumergidas, durante 56 y 90 días, las probetas de mortero hechas con cemento 1 y 2 sin adición de escoria y con la mezcla cemento 2/escoria = 70/30. El pH de las disoluciones es 9,1 en un caso y

superior a 11 en los cinco casos restantes; el Ca (II) total extraído, tabla 19, está comprendido entre  $3,62 \times 10^{-2}$  moles y  $5,15 \times 10^{-2}$  moles y el Mg (II) presente en la nueva fase sólida entre  $0,36 \times 10^{-2}$  moles y  $1,55 \times 10^{-2}$  moles, no existiendo Mg (II) en la disolución (\*), tabla 20. El resto del Mg (II) se encuentra como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en el cemento hidratado de las probetas de mortero.

Los picos de los compuestos cristalinos calcita y aragonito se han detectado conjuntamente [y, además, un pico de pequeña intensidad de la d'ansita (DRX-90 días)] en los DRX de la nueva fase sólida que aparece en el agua de mar en donde han estado sumergidas (56 y 90 días) las probetas de mortero fabricadas con la mezcla cemento 1/escoria = 70/30. El valor del pH de las disoluciones es menor de 10; el Mg (II) prácticamente no existe en dicha fase sólida, las cantidades son menores de  $0,08 \times 10^{-2}$  moles, tabla 20, por no alcanzarse el valor del  $P_s$  [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ], y en la fase líquida se encuentra en cantidades comprendidas entre  $0,04 \times 10^{-2}$  moles y  $0,10 \times 10^{-2}$  moles. El Ca (II) total extraído, tabla 19, es  $2,43 \times 10^{-2}$  moles y  $2,71 \times 10^{-2}$  moles.

Los picos del aragonito, junto con indicios de calcita, se han identificado en los DRX de la fase sólida formada en el agua de mar en donde han estado sumergidas (56 y 90 días) las probetas de mortero hechas con la mezcla cemento 1 ó 2/escoria = 30/70. El valor del pH de la disolución es menor de 8,5; las cantidades de Mg (II) en la disolución están comprendidas entre  $2,29 \times 10^{-2}$  moles y  $2,84 \times 10^{-2}$  moles, y en la mencionada fase sólida son menores de  $0,04 \times 10^{-2}$  moles, tabla 20, al no precipitar por no alcanzarse el valor del  $P_s$  [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ]. El Ca (II) total extraído, tabla 19, oscila entre  $0,81 \times 10^{-2}$  moles y  $1,01 \times 10^{-2}$  moles.

La precipitación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en la disolución, junto con la calcita, dando lugar a la nueva fase sólida, ha tenido lugar en aquellos casos que la fase líquida tiene un pH superior a 9 en un caso y a 11 en otros cinco, y un contenido de Ca (II) extraído, presente en la disolución y en la fase sólida formada, superior a  $3,62 \times 10^{-2}$  moles, tabla 19. En los casos restantes de ambos sistemas, en donde el pH es inferior a 10, prácticamente no precipita el Mg (II) por no alcanzarse el valor del  $P_s$  [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ]; la cantidad total de Ca (II) extraído es menor de  $3 \times 10^{-2}$  moles.

En los sistemas cemento/escoria-agua de mar, estudiados en este trabajo, la calcita ha precipitado, así como la brucita, en los medios en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento 1 ó 2 sin adición de escoria y con la mezcla cemento 2/escoria = 70/30. El pH de la disolución es superior a 9, normalmente a 11, y los valores de la relación  $[\text{Ca (II)}]/[\text{Mg (II)}]$ , iones presentes en la disolución y en la nueva fase sólida, están comprendidos entre 4 y 15.

El aragonito, solo o con indicios de calcita, se ha detectado en los DRX de las nuevas fases sólidas formadas en los medios en donde han estado las probetas fabricadas con las mezclas cemento/escoria = 30/70. El pH de la disolución es inferior a 8,5 por lo que no precipita el Mg (II); los valores de la relación  $[\text{Ca (II)}]/[\text{Mg (II)}]$ , iones presentes en las fases líquidas y sólidas formadas, están comprendidos entre 0,6 y 1,4.

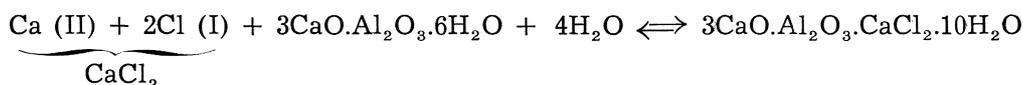
El  $\text{CaCO}_3$ , como calcita y como aragonito, se ha encontrado en los DRX de la nueva fase sólida formada en el medio en donde han estado las probetas de mortero elaboradas con la mezcla cemento 1/escoria = 70/30. El pH de la disolución está comprendido entre 9 y 10, no precipitando el Mg (II); los valores de las mencionadas relaciones  $[\text{Ca (II)}]/[\text{Mg (II)}]$  de los dos casos en donde se han encontrado estos compuestos son 24 y 36 y la concentración de Mg (II) en las fases líquidas y sólidas formadas es prácticamente despreciable.

---

(\*) Sólo en el caso del sistema cemento 2/escoria (70/30)-agua de mar (56 días) se han encontrado  $0,06 \times 10^{-2}$  moles.



— 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 aluminatos de calcio hidratados o sus derivados, o del  $\text{C}_4\text{AF}$  y sus soluciones sólidas, con los iones  $\text{Cl}$  (I) del agua de mar y  $\text{Ca}$  (II) presente en la fase líquida o en la pasta de cemento, procedente de la solubilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , según:



El ion  $\text{Cl}$  (I) penetra en la probeta de mortero por su gran movilidad, es mayor que la del ion  $\text{SO}_4$  (II), como han probado Regourd (30), Regourd, Hornain y Mortureux (31), Ono, Nagashima, Otsuka e Ito (32), entre otros, para dar el compuesto reseñado, el cual puede formar ettringita al reaccionar con los iones  $\text{SO}_4$  (II), como han puesto de manifiesto Kalousek y Benton (33). Este fenómeno puede explicar el hecho de que la pequeña cantidad de sal de Friedel que aparece en la fracción extraída de la probeta de mortero hecha con cemento 1 sin adición de escoria, sumergida durante 56 días en agua de mar, haya desaparecido en la fracción extraída de la probeta análoga sumergida durante 90 días, en la cual aparece una cantidad mayor de yeso que, a su vez, es posible que proceda de la descomposición de la ettringita (34) (35).

La difusión de los iones  $\text{Cl}$  (I) en las probetas de mortero no depende solamente de la permeabilidad y facilidad de formar compuestos, sino de la capacidad de intercambio iónico de los sistemas (36) que, a su vez, es función de las características estructurales de la fracción clínker de los cementos.

Las mayores cantidades de cloruro-aluminato-tetracálcico decahidratado se han detectado en los DRX de las fracciones enriquecidas extraídas de las probetas de mortero hechas con cemento 1/escoria = 70/30 (en peso) y cemento 1 ó 2/escoria = 30/70 (en peso). Estos hechos nos inducen a pensar que en la formación de la sal de Friedel influye, fundamentalmente, la presencia y cantidad de escoria; las características del clínker, clase y contenido de las fases a base de aluminatos como han puesto de manifiesto Regourd (30), Regourd, Hornain y Mortureux (31), Rosa (37) y otros; contenido de clínker en las mezclas cemento-escoria; lo que determina la clase y cantidad de compuestos hidratados y originados como consecuencia del ataque químico del cemento hidratado (presencia de ettringita, calcita y de un modo especial de brucita; ausencia de portlandita, cuando ésta se encuentra presente la cantidad formada de sal de Friedel es pequeña, etc.).

Del mismo modo, la formación de la sal de Friedel depende de las condiciones del medio en donde se han sumergido las probetas de mortero que tiene los iones  $\text{Cl}$  (I), tales como (en el estado final) pH inferior a 10, presencia de  $\text{Mg}$  (II),  $\text{SO}_4$  (II),  $\text{Ca}$  (II), en la fase líquida, y aragonito, en la nueva fase sólida, y ausencia de brucita en dicha fase sólida.

Las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero hechas con cemento sin adición de escoria, sumergidas en agua de mar, son inferiores a las de las probetas análogas sumergidas en agua potable filtrada. Esta disminución es función de las características de la fracción clínker y especialmente de las fases a base de aluminatos; así pasan de 100  $\text{kp}/\text{cm}^2$ , valor que se ha tomado como índice para las probetas de mortero, fabricadas con el cemento 1 o con el cemento 2, sumergidas en agua potable filtrada durante 56 días, a 80,9 y 75,0  $\text{kp}/\text{cm}^2$  (56 y 90 días) para las probetas elaboradas con el cemento 1 y a 82,3 y 77,6  $\text{kp}/\text{cm}^2$  con el cemento 2 a las mismas edades. Los coeficientes de corrosión Koch-Steinegger, resistencia química, son superiores al valor índice (0,70).

Un hecho similar tiene lugar con las probetas de mortero hechas con la mezcla cemento 1/escoria = 70/30, siendo dichas resistencias mecánicas, inferiores al mencionado valor índice (94,3-90,3  $\text{kp}/\text{cm}^2$ , a 56 y 90 días). Por el contrario, las resistencias de las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 70/30 y cemento 1 ó 2/escoria = 30/70 son mayores; pasan de 100  $\text{kp}/\text{cm}^2$  (valor índice) a 101,4-102,4  $\text{kp}/\text{cm}^2$  (56-90 días)

para la primera mezcla y a 125,4-117,3 kp/cm<sup>2</sup> (56-90 días) para la segunda utilizando el cemento 1 y a 121,1-110,3 kp/cm<sup>2</sup>, para las mismas edades y para la segunda mezcla hecha con el cemento 2.

La adición de escoria a los dos cementos, en las cantidades estudiadas en este trabajo, ejerce una acción favorable como consecuencia de las reacciones que han tenido lugar, especialmente la formación y precipitación de nuevos compuestos, tanto con la escoria como con el agua de mar, produciendo una disminución de la porosidad de las probetas de mortero y un incremento de las resistencias mecánicas a flexotracción y del coeficiente de corrosión Koch-Steinegger conforme aumenta la cantidad de escoria en las mezclas hechas con ambos cementos. Las características del cemento, cuando se utilizan cantidades elevadas de escoria, quedan, en cierto modo, disminuidas; así las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas sumergidas en agua de mar pasan de 100 kp/cm<sup>2</sup>, valor tomado como índice que en estos casos se ha asignado a las probetas hechas con cemento 1 ó 2 sumergidas durante 56 días en agua de mar, a 116,6-111,7 kp/cm<sup>2</sup>, 56-90 días, para las series de probetas de mortero hechas con la mezcla cemento 1/escoria = 70/30 y a 123,3-124,5 kp/cm<sup>2</sup>, para las mismas edades y mezcla hecha con el cemento 2; así mismo, pasan a 155,1-145,1 kp/cm<sup>2</sup> y a 147,2-134,1 kp/cm<sup>2</sup> para ambas edades (56-90 días) y para las series de probetas hechas con las mezclas cemento 1 ó 2, respectivamente, y escoria = 30/70.

## 4. CONCLUSIONES

### 4.1. Sistemas: cemento/escoria-agua potable filtrada

#### Primera

La adición de escoria, a los dos cementos estudiados en este trabajo, ejerce una influencia favorable sobre las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero (1 × 1 × 6 cm) conservadas en agua potable filtrada tanto 21 + 56 días, como 21 + 90 días; estas resistencias son mayores que las de las probetas de mortero hechas con cemento sin adición de escoria.

En las resistencias mecánicas a flexotracción influyen, además de la calidad y cantidad de escoria, las características de la fracción clínker de los cementos.

#### Segunda

En los sistemas cemento/escoria-agua potable filtrada se forma una nueva fase sólida compuesta, fundamentalmente, por calcita en los distintos casos estudiados, excepto en los medios en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento 2 sin adición de escoria, en los que se ha identificado, además de la calcita, aragonito (a 56 y a 90 días).

La cantidad de fase sólida formada disminuye conforme aumenta la de escoria en las mezclas utilizadas para fabricar las probetas de mortero.

#### Tercera

En el agua potable filtrada utilizada como medio de curado (21 días) y conservación (56 ó 90 días) se han encontrado los iones Ca (II) en todos los casos (fases líquida y sólida) y SO<sub>4</sub> (II) en los correspondientes a las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 70/30 (90 días) y 30/70 (56 y 90 días) y en todos los del sistema cemento 2/escoria-agua potable filtrada.

El Ca (II) extraído se encuentra prácticamente en la nueva fase sólida formada, que es  $\simeq 10^2$  veces mayor que la que existe en la fase líquida. Únicamente en el medio que corresponde a las probetas hechas con cemento 2, sin adición de escoria, es  $\simeq 3$  veces mayor en la mencionada fase sólida.

La cantidad total de Ca (II), en moles, extraída de las probetas de mortero, presente en la disolución y en la nueva fase sólida de cada serie y para cada cemento, es del mismo orden, o presenta variaciones ( $\approx \times 2$ ), tanto para el período de tiempo 21 días (curado) y 56 días (conservación) como para 21 días (curado) y 90 días (conservación).

El comportamiento de los sistemas cemento 1 ó 2/escoria-agua potable filtrada depende de las características de la fracción clínker.

#### **Cuarta**

La intensidad de los picos de los compuestos cristalinos de los diagramas de difracción de rayos X, de la fracción enriquecida de las probetas de mortero (cemento hidratado), es función del contenido de escoria de las mezclas con los cementos 1 ó 2, utilizadas en la fabricación de dichas probetas de mortero. Como consecuencia de las reacciones que han tenido lugar se han formado unos compuestos y disminuido, total o parcial, otros como ha sucedido con las especies cristalinas: disminución de portlandita y ettringita, aparición de yeso en ciertos casos, aumento de calcita, etc., según las características de la fracción clínker.

#### **4.2. Sistemas: cemento/escoria-agua de mar**

##### **Quinta**

La adición de escoria a los dos cementos considerados, en las proporciones estudiadas (30 y 70 %, en peso), incrementa los valores de las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero (1 × 1 × 6 cm), sumergidas en agua de mar durante 56 y 90 días, con relación a las de las probetas hechas con cemento sin adición de escoria. Los mayores incrementos corresponden, para cada cemento, a las probetas fabricadas con la mayor cantidad de escoria; es decir, con las mezclas cemento/escoria = 30/70, e. p.

Las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero elaboradas con cemento sin adición de escoria y con las mezclas cemento/escoria = 70/30, sumergidas en agua de mar, son menores que las de las probetas análogas conservadas en agua potable filtrada durante 22 + 56 días y 22 + 90 días; así mismo, también lo son, las confeccionadas con la mezcla cemento 2/escoria = 30/70 para la edad de 22 + 90 días. Por el contrario, son superiores las correspondientes a las probetas hechas con las mezclas cemento 1/escoria = 30/70 para ambas edades y con cemento 2/escoria = 30/70, a 22 + 56 días.

##### **Sexta**

Los coeficientes de corrosión Koch-Steinegger (resistencia química) son superiores, en todos los casos, al valor índice (0,70 para  $t = 56$  días). El valor de dicho coeficiente aumenta conforme lo hace la cantidad de escoria en la mezcla cemento/escoria utilizada para fabricar las probetas de mortero.

##### **Séptima**

La composición química del agua de mar, en donde han estado sumergidas las probetas de mortero, experimenta cambios importantes que afectan, principalmente, al contenido de Ca (II), Mg (II) y  $\text{SO}_4$  (II) y en menor grado a los iones Cl (I); en todos los casos aparece una nueva fase sólida, cuya cantidad es menor conforme aumenta la fracción escoria o disminuye la de clínker en las mezclas empleadas para fabricar las probetas.

La cantidad de Ca (II) disuelta en el agua de mar es mayor que en los casos análogos de los sistemas cemento 1 ó 2/escoria-agua potable filtrada, debido a la presencia de los iones del agua de mar (efecto salino), en parte, y a las reacciones de precipitación que dan lugar a la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sólido y  $\text{CaCO}_3$  sólido.

El Ca (II) presente en la fase líquida es mayor que el que existe en la nueva fase sólida y éste del mismo orden, o con ligeras modificaciones, que el de la fase sólida formada en los sistemas cemento/escoria-agua potable filtrada.

El Mg (II) del agua de mar experimenta variaciones considerables, desapareciendo total o parcialmente. A veces precipita como  $Mg(OH)_2$  en el seno de la disolución, formando parte de la nueva fase sólida, según las condiciones del medio, de un modo especial del valor del pH.

Los contenidos de  $SO_4$  (II) y de Cl (I), de dicha agua de mar, disminuyen en todos los casos estudiados; esta disminución es función de las características de la fracción clínker y de la mezcla cemento/escoria utilizada en la fabricación de las probetas de mortero.

### **Octava**

En la nueva fase sólida, que aparece en todos los casos, se han identificado por DRX los siguientes compuestos cristalinos: calcita, aragonito, brucita y d'ansita, dependiendo fundamentalmente de las mezclas cemento/escoria utilizadas en la fabricación de las probetas de mortero, las cuales han producido unas condiciones en el medio que favorecen la formación de unos u otros compuestos.

### **Novena**

En las fracciones enriquecidas (cemento hidratado y atacado), extraídas de las distintas series de probetas, se han identificado por DRX los siguientes compuestos cristalinos: portlandita, yeso y sal de Friedel en parte de ellas, y brucita, ettringita y calcita en todas las fracciones.

La formación de unos u otros compuestos, así como la intensidad de sus picos en los DRX, depende de las mezclas utilizadas en la fabricación de las probetas, de las características de la fracción clínker y de las condiciones originadas en el medio.

### **Décima**

En resumen, el mecanismo de la acción del agua de mar sobre los cementos hidratados es muy complejo; intervienen un determinado número de parámetros que no se han podido aislar en todos los casos.

La adición de escoria a los dos cementos, en las dos cantidades estudiadas en este trabajo, ejerce una acción favorable en su comportamiento frente al agua de mar (y al agua potable filtrada) como consecuencia de las reacciones que han tenido lugar, especialmente la formación y precipitación de nuevas sustancias en el seno de las probetas por reacción de los compuestos del clínker con los de la escoria y de éstos, o los nuevos, con el agua de mar.

## **B I B L I O G R A F I A**

- (1) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 168, 33-60, (1977).
- (2) SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 169, 29-48, (1978).
- (3) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 168, 8-9, (1977).
- (4) Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos 1975 (RC-75); MOP, Servicio de Publicaciones; Madrid, (1975).
- (5) TAKASHIMA, S. and AMANO, F.: Rev. of the Fourteenth Gen. Meet.; Tokyo (may, 1960), págs. 12-22.
- (6) LUXAN, M.ª P. de: *Materiales de Construcción*, 162, 5-8, (1976).
- (7) SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 169, 34, (1978).

- (8) ALEGRE, R.: Ann. de L'Inst. Techn. du Bât. et des Trav. Publ.; serie: Sols et Fondations, n.º 159; 364, 78, (1978).
- (9) DREYFUS, J.: La Chimie des Ciments; Edit. Eyrolles; París, (1960), Tome I, pág. 41.
- (10) TAYLOR, H. F. W.: The Chemistry of Cements; Acad. Press. Inc.; London and New York, (1964), vol. 1, pág. 261.
- (11) LEA, F. M. y DESCH, E. H.: Química del Cemento y del Hormigón; Tipografía Artística; Madrid, (1960), pág. 228.
- (12) BOGUE, R. H.: La Química del Cemento Portland; Edit. Dossat; Madrid, (1962), pág. 600.
- (13) BICZOK, I.: Corrosión y Protección del Hormigón; Edic. Urmo; Bilbao, (1972), pág. 211.
- (14) DURIEZ, M. et ARRAMBADI, J.: Nouv. Trait. Mat. Const., Tome 1; Dunod; París, (1961), págs. 489-490.
- (15) LEA, F. M.: The Chem. of Cem. Portland; E. Arnold (Publishers) Ltd; Thir Edition (1970), pág. 450.
- (16) LEA, F. M. y DESCH, E. H.: Química de Cemento y el Hormigón; Tipografía Artística, Madrid (1960), págs. 236 y siguientes.
- (17) FRANJETIC, Z.: Endurecimiento rápido del hormigón; Edit. IETec; Madrid, (1971), pág. 136.
- (18) BICZOK, I.: Loc. cit., págs. 207 y siguientes.
- (19) STEOPOE, Al.: La durabilité du Béton; Edit. Eyrolles; París, (1970), pág. 18.
- (20) ANONIMO: Handbook of Chem. and Phys.; Chem. Rubber Publis. Co.; Cleveland, Ohio (1949), páginas 420 y 421.
- (21) GASPARE-TEBAR, D.: Materiales de Construcción, 172, 9, (1978).
- (22) LACH, V. and SAUMAN, Z.: Comunicación 1.5 al Symp. Int. RILEM "Carbonation of Concrete"; Fulmer Grange, (1976).
- (23) GASPARE-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: Materiales de Construcción, 174, 65-68, (1979).
- (24) CHARLOT, G.: L'Anal. Qual. et les Réactions en Solution; Masson et Cie.; París (1963), págs. 213-214.
- (25) CHARLOT, G.: Loc. cit. págs. 209-210.
- (26) TRIVIÑO, L.: Tesina fin de carrera, Fac. Ciencias Químicas (Univ. Complutense, Madrid) hecha bajo la dirección de GASPARE-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: Pendiente presentación y lectura.
- (27) 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).
- (28) MARCHESE, B. e SERSALE, R.: Il Cemento, 3, 253-262, (1978).
- (29) MARCHESE, B.: Cem. and Conc. Res., 4, 501-508, (1978).
- (30) REGOURD, M.: Ann. I.T.B.T.P., 329, 95, (1975).
- (31) REGOURD, M., HORNAIN, H. et MORTUREUX, B.: Rev. des Mat. de Const., 687, 72, (1974).
- (32) 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.
- (33) KALOUSEK, G. L. and BENTON, E. J.: J. Am. Conc. Inst.; Title n.º 69-9, 187-191, (1970).
- (34) LEA, F. M. y DESCH, E. H.: loc. cit., pág. 228.
- (35) TAYLOR, H. F. W.: loc. cit., pág. 261.
- (36) GJÖRV, O. E. and VENNESLAND, ö.: Cem. and Conc. Res., 2, 229-238, (1979).
- (37) ROSA, M. A.: Il Cemento, 2, 63-76, (1978).

## RECONOCIMIENTO

Nuestro más sincero agradecimiento a las siguientes personas:

Amalia Rodríguez Pereira, Lucila López Solana, Felipe Cantero Palacios, Manuel Cantero Palacios, Roberto de Miguel Sánchez y Francisco Pereira Nieto por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.