

Resistencia química del hormigón

II. Acción del agua de mar: influencia de la adición de escoria a un cemento portland

JOSE LUIS SAGRERA-MORENO y DEMETRIO GASPAR-TEBAR

IE/Tcc

I. INTRODUCCION

En una publicación anterior (1) se estudió el comportamiento de los morteros correspondientes a dos cementos portland, sometidos a la acción del agua de mar, determinando la evolución de las resistencias mecánicas a flexión; la variación de los coeficientes de corrosión (Koch-Steinegger) a 7, 28 y 56 días; la modificación de la concentración iónica del medio en donde han estado las probetas sumergidas durante 56 días, así como la composición estructural de la pasta enriquecida de cemento hidratado y de las fases sólidas formadas.

El ataque químico de las estructuras marítimas, a base de hormigón, es un proceso en el que intervienen numerosos factores derivados del medio (condiciones atmosféricas, características del mar, acciones de tipo biológico, etc.), de la naturaleza y características de los conglomerados (tipo y dosificación de cemento, relación a/c , clase de árido y granulometría, compactación y densidad del hormigón, etc.) y de la situación de la estructura (sumergida permanentemente, en períodos alternos, semisumergida o exterior). Estos factores pueden actuar separada o conjuntamente, de aquí la dificultad de establecer un hormigón único que garantice su buen comportamiento para todos los casos posibles; no obstante, se ha probado que los conglomerados cuidadosamente fabricados, con una compacidad elevada, utilizando dosificaciones altas de cemento y relaciones a/c bajas resisten, por regla general, el ataque del agua de mar.

En el presente trabajo, con el fin de contribuir al conocimiento de la durabilidad de los cementos siderúrgicos, se estudia la influencia que ejerce la adición de diversas cantidades de una escoria vítrea española a un cemento portland industrial cuando los morteros correspondientes se someten a la acción del agua de mar, determinando la variación de las resistencias mecánicas, los coeficientes de corrosión (Koch-Steinegger), la concentración iónica de los medios en donde se han sumergido las probetas, así como la composición mineralógica de las fases sólidas formadas y de la pasta enriquecida del conglomerante hidratado.

2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

El ataque químico de los morteros y hormigones producido por el mar es un proceso complejo que se debe, fundamentalmente, a la existencia de iones magnesio y sulfato; la presencia de Cl (I) favorece la resistencia química del cemento al ataque de los sulfatos, inhibiendo, por una parte, la formación de ettringita y favoreciendo, por otra, su solubilidad (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7).

Los cementos siderúrgicos, según Smolczyk (8), se han empleado en obras marítimas con buenos resultados; la resistencia química se incrementa con el contenido de escorias (9).

En numerosos trabajos, tanto a escala de laboratorio como real (10) (11) (12) (13) (14), se ha probado que los conglomerantes con una cantidad elevada de escorias (70/80 %) y pobres en cal, presentan buen comportamiento frente al agua de mar. La cantidad de cemento, en cada caso, según Campus (11), depende de la finalidad que se quiera conseguir.

Peltier (15), a partir de los datos experimentales correspondientes a los estudios iniciados en 1904 en el laboratorio marítimo de La Rochelle, pone de manifiesto que los hormigones hechos con cementos CPF y CMM (con un contenido de 35 y 50 % de escoria) no han dado resultados satisfactorios; sin embargo, los fabricados con cementos CHF y CLK (con 65 y 80 % de escoria) se han comportado bien.

Wesche (16), apoyándose en los resultados obtenidos con hormigones sometidos a la acción del agua de mar durante 25 años, clasifica a los cementos siderúrgicos utilizados, con 60/70 y 30 % de escorias, en segundo lugar, después del cemento aluminoso y antes de los férricos y del portland.

Gjörv (17) da cuenta de la investigación efectuada en Trondheim Harbor (Noruega) con más de 2.500 probetas de hormigón, hechas con 18 cementos distintos, expuestas a la acción del mar; pone de manifiesto la importancia del bajo contenido de C_3A en los cementos portland estudiados, la buena resistencia que presentan dos de los cuatro cementos siderúrgicos ensayados y la influencia favorable que ejerce la adición de trass a los cementos siderúrgicos con mayor contenido de escorias, hecho que también ha puesto de manifiesto Kremser (18).

El ataque químico de los hormigones, sumergidos en el mar, hechos a base de cementos siderúrgicos y metalúrgicos es relativamente lento (19).

Los cementos metalúrgico-puzolánicos (20) son eficaces para la protección de las armaduras del hormigón sometido al agua de mar, debido a la formación de alúmina, sílice y geles alumino-silícicos durante las reacciones de hidratación; el $Ca(OH)_2$ liberado en las primeras edades, según Duriez, es suficiente para formar una capa pasivante del acero.

Determinados autores consideran que los cementos siderúrgicos, en general, presentan una determinada durabilidad química a la acción de las disoluciones de sulfatos o del agua de mar, que depende del contenido de C_3A de la fracción de clínker portland (21) (22) y del contenido de Al_2O_3 en la escoria (23).

Collepari, Guella y Valente (21) han probado que los hormigones fabricados con un cemento a base de clínker portland, con 7,5 % de C_3A , y 30 % de escoria tiene mayor resistencia química a la acción de disoluciones de Na_2SO_4 y $NaCl$ que los conglomerados hechos con el cemento sin adición de escoria.

Dzulynski (24), en el documento titulado "Comportamiento de los hormigones frente a los agentes agresivos" de la comisión 4CDC "Durabilité des bétons", incluye a los cementos con fuerte contenido de escoria y débil de cal como uno de los apropiados para resistir la acción de las aguas selenitosas y del agua de mar.

Regourd (25) señala que la adición de escorias pobres en cal mejora la resistencia química de los cementos frente a las aguas agresivas y que las especificaciones establecidas no son siempre satisfactorias como ha demostrado la experiencia, por lo que la COPLA (Commission Permanent des Liants Hydrauliques et des Adjuvants) continúa estudiando el ataque de los cementos por el agua de mar.

Los cementos franceses CHF y CLK, con 70 y 80 % de escorias respectivamente, y los CPAL, con 15 % de escoria, entre otros, se pueden utilizar en obras marítimas. Los primeros han de cumplir con las siguientes especificaciones de tipo químico: $\text{MnO} \leq 2 \%$ y sulfuros $\leq 2 \%$ y los segundos con: $\text{SO}_3 \leq 3 \%$, $\text{MgO} \leq 4 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 11 \%$, sulfuros $\leq 0,5 \%$ y $\text{C}_3\text{A} \leq 13 \%$ (25).

En resumen, la resistencia química de los cementos siderúrgicos a la acción del agua de mar depende, fundamentalmente, de la composición mineralógica del clínker, sobre todo en los cementos con bajos o medianos contenidos de escoria, de la naturaleza y cantidad de escoria, de las características del hormigón fabricado (grado de compactación, dosificación de cemento, relación a/c , etc.), de los áridos utilizados y su granulometría, del tipo de elementos estructurales y situación de los mismos, de las condiciones climáticas, etc.

3. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se estudia la influencia que ejerce la adición de una escoria granulada y molida a un cemento portland (*), sobre la durabilidad química cuando se somete a la acción del agua de mar. Para ello, se ha determinado:

- La resistencia química del cemento y de mezclas cemento/escoria por el método de Koch-Steinegger (26); así como la variación de la concentración iónica del medio agresivo, la composición estructural de la fase sólida formada y de la pasta de cemento hidratado.
- La evolución de las resistencias mecánicas de probetas de mortero normalizado (RC-75), sumergidas en agua de mar, a las edades de 3, 7, 28 y 90 días.

El contenido de los iones Ca (II), Mg (II), Al (III), Fe (III), SO_4 (II) y Cl (I) en el agua de mar en donde se han conservado las probetas durante 28 y 90 días, y la composición estructural del precipitado.

Las probetas se han fabricado con cemento portland comercial y con mezclas de dicho cemento con escoria granulada molida y con arena (RC-75) molida.

3.1. Materiales estudiados y características

Los materiales utilizados han sido cemento portland y escoria siderúrgica vítrea, procedentes de la industria española, y arena natural (Segovia) análoga a la utilizada para preparar los morteros normalizados (RC-75), con un contenido de SiO_2 superior a 99 %.

La composición química del cemento y de la escoria, determinada según la técnicas de trabajo descritas en RC-75 (27), se incluye en la tabla 1.

(*) Este cemento, sometido a la acción del agua de mar, tiene un coeficiente de corrosión, Koch-Steinegger, $R_t/R'_t = 0,61$ (para $t = 22 + 56$ días).

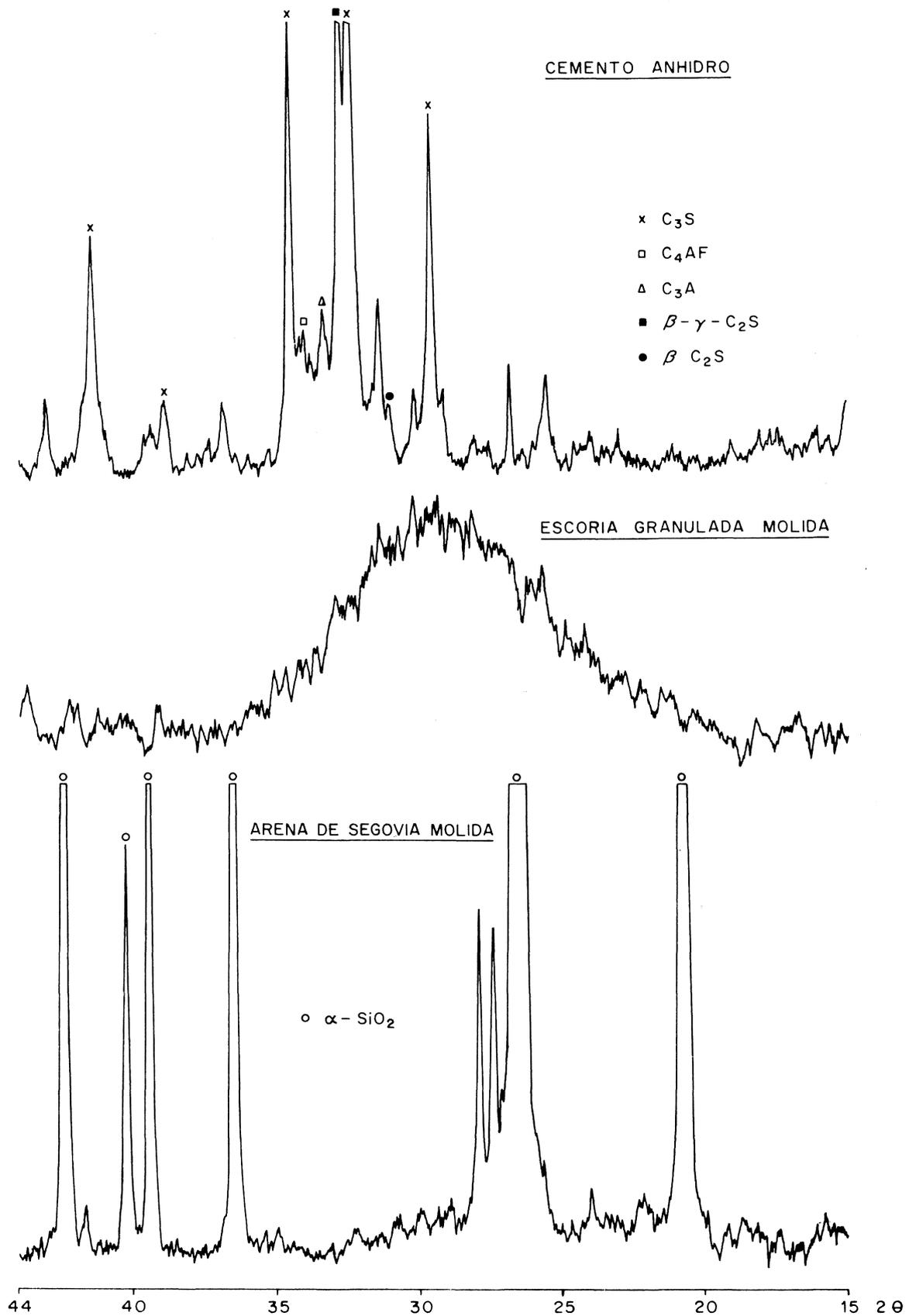


Fig. 1.—DRX del cemento anhidro, de la escoria granulada y de la arena.

cha de su rotura: 3, 7, 28 y 90 días. Se han utilizado 6 probetas por edad y para cada dos edades 3-7 y 28-90 días se ha utilizado un recipiente con 2.300 ml de agresivo (agua de mar).

Los recipientes en donde se han conservado las probetas, situados en un laboratorio a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, se han mantenido cerrados herméticamente.

Determinación del contenido de iones del medio de conservación

Los contenidos de Ca (II) y Mg (II) se han determinado complexométricamente, los de Al (III) y SO_4 (II) gravimétricamente y los de Fe (III) y Cl (I) volumétricamente (por una dicromatometría el primero y por el método de Morh el segundo).

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Método acelerado de Koch-Steinegger. Sistema cemento/escoria-agua de mar

Evolución de los coeficientes de corrosión

En la figura 2 se ha representado la evolución de las resistencias mecánicas a flexotracción (*), media de 12 valores concordantes, de las probetas de mortero conservadas 24 horas en una cámara a $20 \pm 1^\circ\text{C}$, con una humedad relativa superior a 95 %, y hasta 22 días bajo agua filtrada, a continuación, una serie se ha sumergido en agua filtrada y otra serie en agua de mar durante 56 días

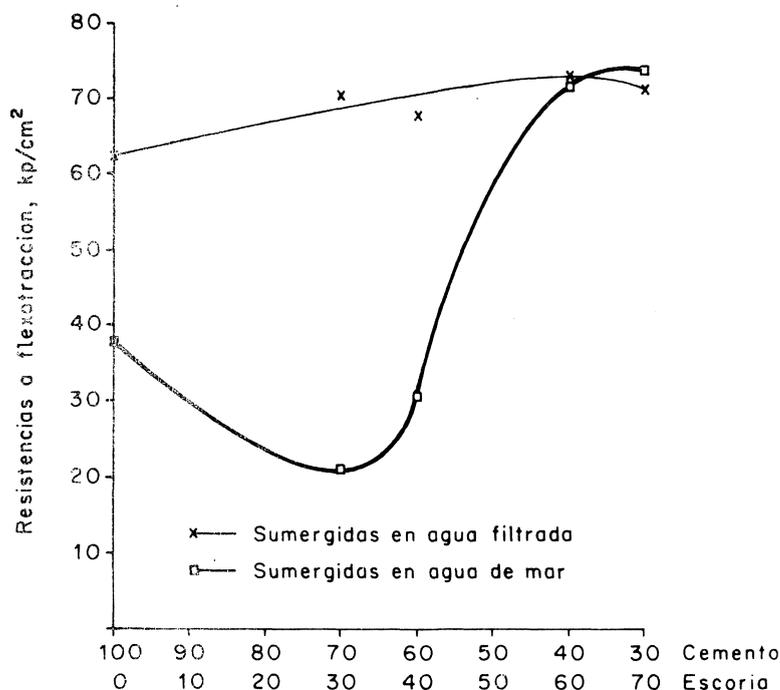


Fig. 2.—Evolución de las resistencias a flexotracción.

(*) Dadas las dimensiones de las probetas no se han determinado las resistencias mecánicas a compresión.

Las resistencias a flexotracción de las probetas hechas con las mezclas estudiadas (cemento/escoria = 70/30, 60/40, 40/60 y 30/70), sumergidas en agua filtrada, experimentan un ligero incremento con relación a las hechas con cemento sin adición de escoria; por el contrario, las probetas sumergidas en agua de mar correspondientes a las mezclas 70/30 y 60/40 sufren una disminución (44,4 y 19,6 %) y las de las mezclas 40/60 y 30/70 un incremento (89,2 y 95,5 %), llegando las resistencias de las probetas de estas dos mezclas a igualar a las de las probetas de mezclas análogas sumergidas en agua filtrada.

Los coeficientes de corrosión (R_t/R'_t , para $t = 56$ días) de las probetas de mortero hechas con el cemento portland (0,61) y con las mezclas cemento/escoria = 70/30 y 60/40 (0,30 y 0,45) son inferiores al valor índice de Koch-Steinegger (0,70); sin embargo, los coeficientes de corrosión de las mezclas 40/60 y 30/70, con mayor contenido de escoria, (0,98 y 1,04) son superiores.

La adición de escoria al cemento estudiado influye en los valores de las resistencias a flexotracción y de los coeficientes de corrosión (Koch-Steinegger), de tal modo que alcanzan un valor mínimo que, en este estudio, corresponde a la mezcla 70/30 (figura 3); hecho que también ha puesto de manifiesto Jaspers (28).

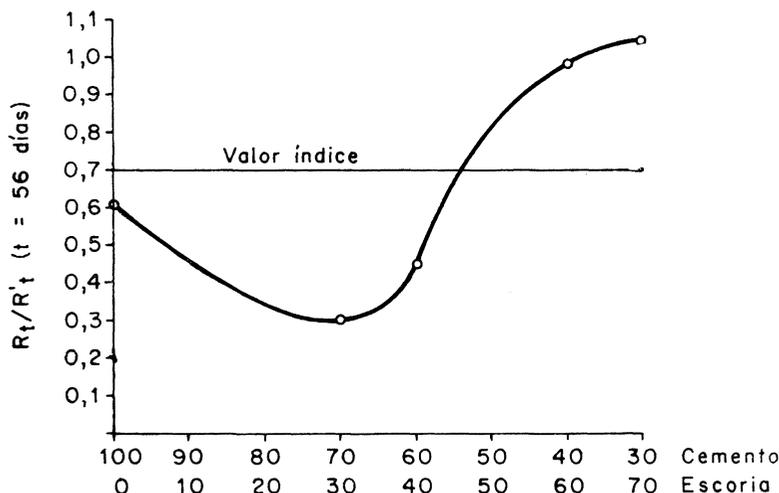


Fig. 3.—Evolución de los coeficientes de corrosión.

Variación de la concentración iónica del medio

En la tabla 2 figura el contenido de los iones Ca (II), Mg (II), SO_4 (II) y Cl (I) presentes en el medio agresivo (agua de mar) (*), en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento/escoria = 100/0, 70/30, 40/60 y 30/70 estudiadas. Como puede apreciarse la concentración, g/l, del ion Cl (I) del medio agresivo experimenta ligeras modificaciones con relación a la del agua de mar, mientras que la de los iones Ca (II), Mg (II) y SO_4 (II) sufre cambios importantes.

(*) No se ha detectado Fe (III) y Al (III).

T A B L A 2

*Sistema: cemento/escoria-agua de mar**Concentración iónica del agua de mar y del medio agresivo (g/l), pH y fase sólida formada*

Determinación	Mezcla: cemento/escoria				Agua de mar
	100/0	70/30	40/60	30/70	
Ca (II)	1,774	1,322	0,592	1,378	0,428
Mg (II)	0,026	0,000	0,771	0,557	0,880
SO ₄ (II)	1,615	1,519	2,517	2,820	2,800
Cl (I)	19,761	18,647	18,926	20,109	19,900
Fe (III)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al (III)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
pH	7,1	7,1	7,5	7,1	6,5
Fase sólida	0,898	0,479	0,335	0,163	—

n.d. = no detectado.

La cantidad del ion SO₄ (II) disminuye, con relación a la del agua de mar, en las tres disoluciones en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento/escoria = 100/0, 70/30 y 40/60 (43; 46 y 8 %, respectivamente); sin embargo, la de la disolución en donde se han conservado las probetas hechas con el menor contenido de cemento y mayor de escoria (30/70) no ha experimentado variación importante.

El Mg (II) ha desaparecido, prácticamente, del medio agresivo en donde se han conservado las probetas hechas con el cemento sin adición de escoria y con la mezcla cemento/escoria = 70/30. En las disoluciones correspondientes al medio en donde se han sumergido las probetas hechas con las mezclas cemento/escoria = 40/60 y 30/70 el contenido original de Mg (II) ha disminuido 12,3 y 36,7 %, respectivamente; todavía quedan, en dichas disoluciones, cantidades importantes del ion Mg (II).

El contenido del ion Ca (II) en el mencionado medio agresivo (0,428 g/l) se ha incrementado en los cuatro casos considerados en cantidades superiores a 300, 200, 39 y 200 %.

El valor del pH del agua de mar es 6,5 y el de las distintas disoluciones está comprendido entre 7,1 y 7,5, mientras que el del agua filtrada en donde se han conservado las otras series paralelas de probetas es 11,9.

Por otra parte, en los casos considerados aparece una fase sólida en la que se han identificado por difracción de rayos X (figura 4) los compuestos cristalinos calcita [CaCO₃] y d'ansita [Na₂₁MgCl₃(SO₄)₁₀]; en la fase correspondiente a la mezcla cemento/escoria = 40/60 no se ha detectado calcita. La cantidad de fase sólida disminuye linealmente conforme aumenta el contenido de escoria en la mezcla.

En el agua filtrada en donde se han sumergido las probetas durante 56 días aparece una fase sólida, cuya composición se ha comprobado por DRX, solamente, en el caso de las mezclas cemento/escoria = 100/0 y 30/70, formada por calcita (figura 5); en la disolución existen 0,150 y 0,028 g/l de Ca (II), que dependen del contenido de clínker y del efecto de la escoria, que fija Ca(OH)₂ dando los compuestos correspondientes, aumentando la compacidad de las probetas y por consiguiente las resistencias a flexotracción (figura 1), las cuales pasan de 62 a 71 kp/cm². El Ca (II) presente en la disolución procede de la

solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado en las reacciones de hidratación, fundamentalmente de los silicatos del clínker y del CaO libre, y la fase sólida de la carbonatación que experimenta el medio básico en donde han estado sumergidas las probetas.

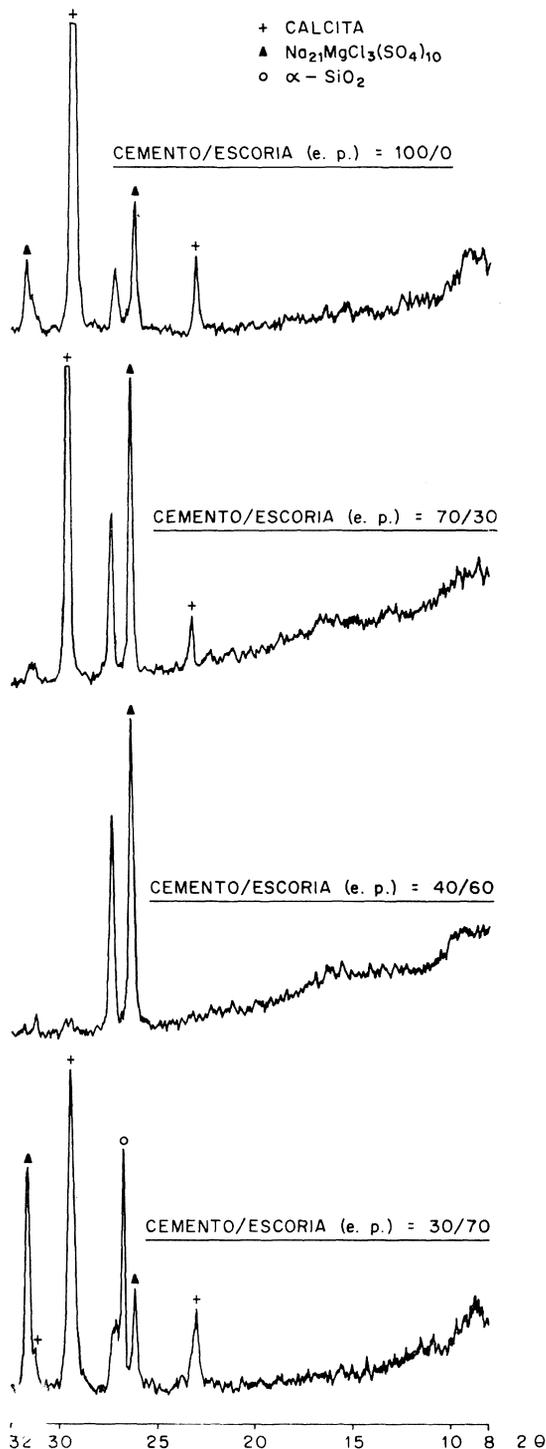


Fig. 4.—DRX de la fase sólida de los sistemas cemento/escoria-agua de mar.
e.p. = en peso.

mica de los morteros sometidos a la acción del agua de mar según la cantidad de escoria

La solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el agua de mar se ve afectada por la presencia de otros iones no comunes, efecto salino, y por la formación de compuestos más estables que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido ($\text{pK} = 5,3$), como sucede con el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sólido ($\text{pK} = 11,0$), por lo que en determinados casos el $\text{Mg}(\text{II})$ llega a desaparecer del medio favoreciendo la solubilidad del primero y produciendo una disminución de la alcalinidad del medio (1).

Estudio de la pasta enriquecida

En la pasta enriquecida de cemento hidratado correspondiente a las probetas de mortero de las mezclas citadas, sometidas a la acción del agua de mar, se han identificado por difracción de rayos X, figura 6, los compuestos cristalinos ettringita [$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$], brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], y calcita [CaCO_3]. En la pasta de las probetas hechas con cemento se han detectado además, los picos de la portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$].

La intensidad de uno de los picos característicos correspondientes a la ettringita y a la calcita en los difractogramas de la pasta enriquecida, de las probetas hechas con las mezclas más ricas en cemento (100/0 y 70/30) es doble que la de las probetas de las mezclas más ricas en escoria (40/60 y 30/70) y la de un pico de la brucita triple a quintuple; estos fenómenos, que están de acuerdo con la variación de la concentración iónica del medio, influyen en las características de las probetas sometidas a la acción del medio agresivo.

En la figura 7 pueden apreciarse las deformaciones y alteraciones experimentadas por las probetas de mortero de la mezcla cemento/escoria = 70/30 (incremento de dimensiones, fisuras, curvatura, etc.).

Interpretación de resultados

La adición de la escoria granulada, molida hasta una finura Blaine de $4.050 \text{ cm}^2/\text{g}$ (*), al cemento portland comercial estudiado en este trabajo, influye en la resistencia química de los morteros sometidos a la acción del agua de mar según la cantidad de escoria

(*) La finura Blaine de la escoria molida es del mismo orden que la del cemento portland estudiado.

de la mezcla; esta influencia es desfavorable, en las mezclas estudiadas, cuando la cantidad de escoria adicionada es igual o inferior al 40 % y favorable, incrementando su resistencia química, cuando es igual o mayor del 60 %.

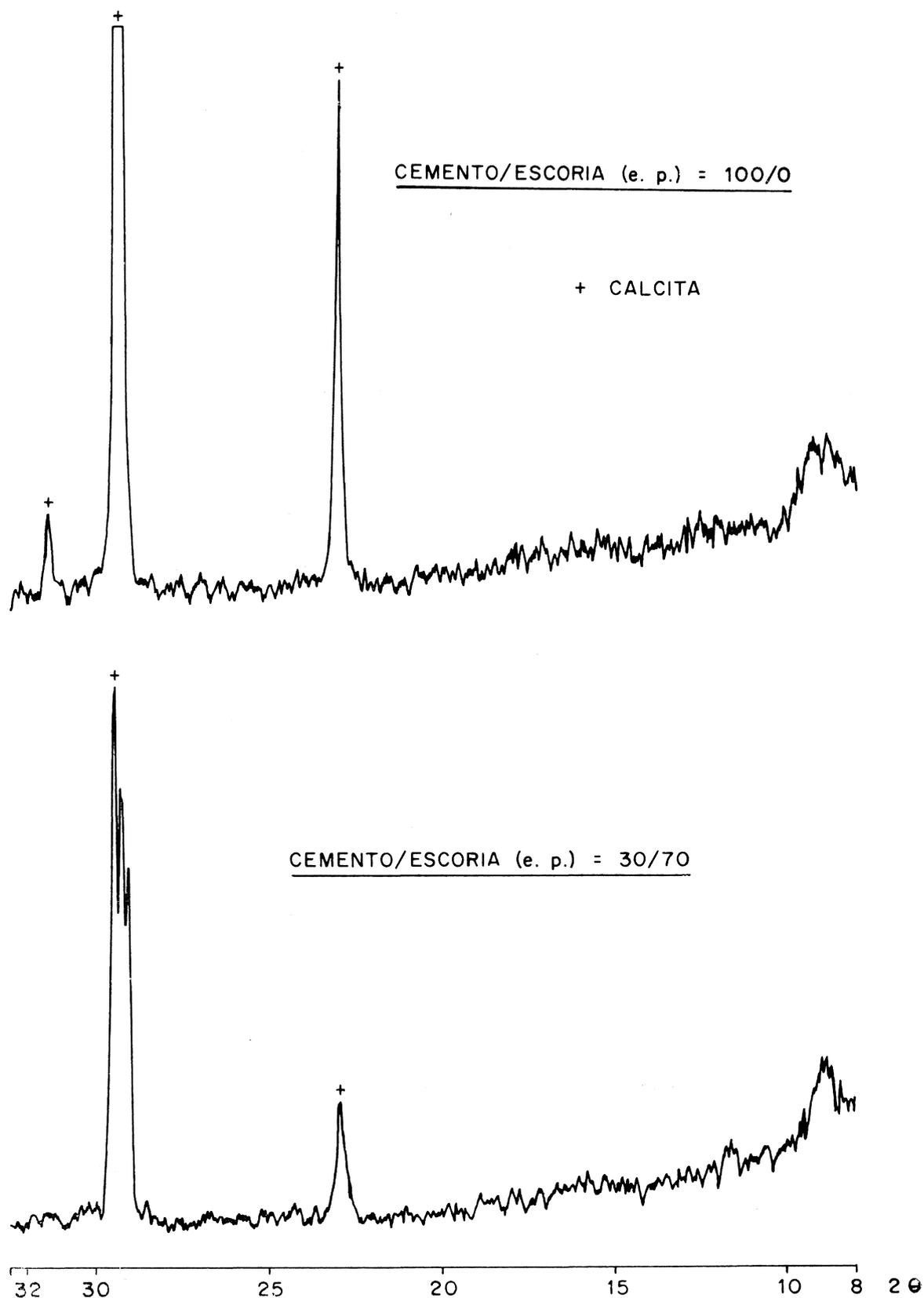


Fig. 5.—DRX de la fase sólida de los sistemas cemento/escoria-agua filtrada.
e.p. = en peso.

Los fenómenos reseñados están ligados a una serie de reacciones químicas en las que intervienen, fundamentalmente, los iones Ca (II), procedentes del Ca(OH)₂ libre formado durante la hidratación del cemento portland, Mg (II) y SO₄ (II), presentes en el medio

agresivo, dando lugar a la formación de compuestos que influyen en el comportamiento mecánico de los morteros.

Así, en los sistemas cemento-agua de mar y cemento/escoria (70/30)-agua de mar, el Mg (II) ha desaparecido prácticamente del medio agresivo, habiéndose detectado formando parte de la d'ansita, en la nueva fase sólida, y de la brucita en la pasta de cemento hidratado; el contenido del ion SO₄ (II) ha disminuido, se ha encontrado como constituyente de la d'ansita en la fase sólida y de la ettringita en la pasta de cemento; el de Ca (II) se ha incrementado, por otra parte se ha confirmado su presencia en la calcita de la fase sólida, de la pasta de cemento y, además, como portlandita en el primer caso. Sin embargo, en los sistemas cemento/escoria (40/60 y 30/70)-agua de mar el Mg (II) del medio agresivo ha desaparecido parcialmente (12,1 y 36,7 %), se ha detectado en la d'ansita de la fase sólida y en la brucita, en menor cantidad que en el caso anterior, de la pasta de cemento hidratado; el SO₄ (II) ha disminuido una pequeña cantidad (8 %) en el sistema cemento/escoria (40/60)-agua de mar y no ha experimentado variación en el sistema cemento/escoria (30/70)-agua de mar, se ha detectado formando parte de la d'ansita en la fase sólida y de la ettringita que se presenta en cantidad normal en la pasta de cemento; el Ca (II) se ha incrementado en el medio y, además, se ha confirmado su presencia en la calcita de la fase sólida (en pequeña cantidad) y en la pasta de cemento.

La brucita y la ettringita, compuestos que se encuentran en mayores cantidades en la pasta de cemento hidratado de los dos primeros sistemas, son los que más influyen en las características mecánicas de las probetas.

La brucita, Mg(OH)₂, con una pK = 11,0, se ha formado a partir del Ca(OH)₂ (pK = 5,5) disuelto en el agua de mar o presente en la pasta de cemento hidratado, según las siguientes reacciones:

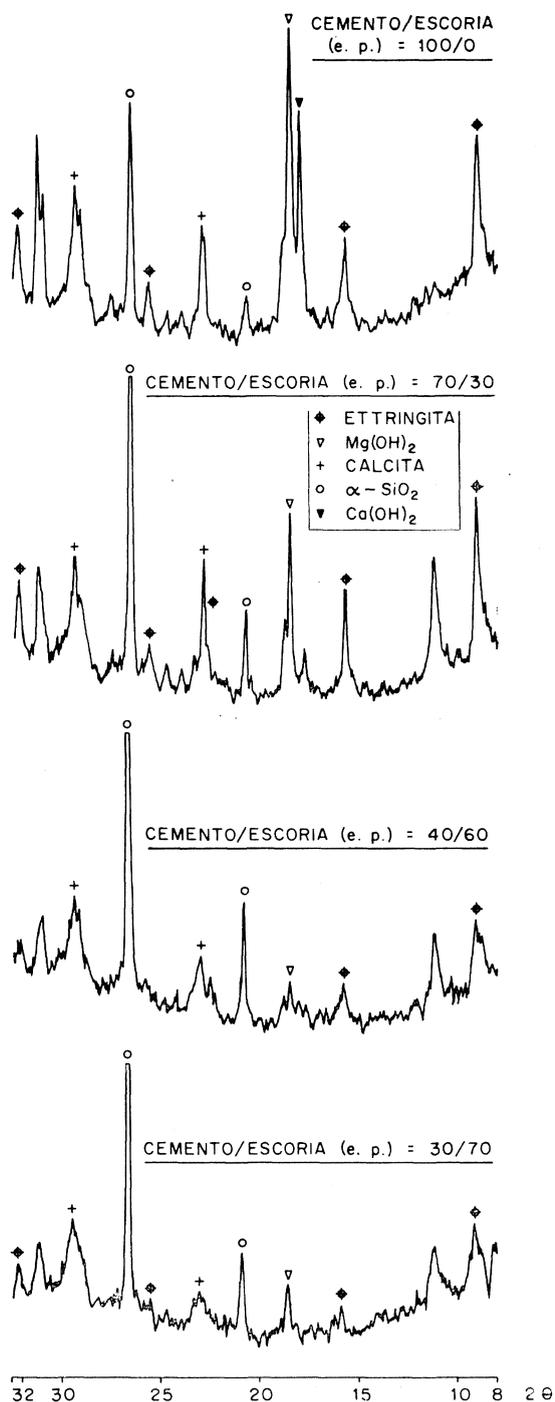
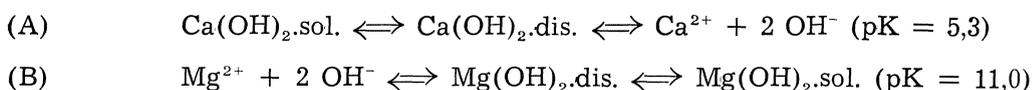


Fig. 6.—DRX de la pasta enriquecida de los sistemas cemento/escoria-agua de mar. e.p. = en peso.



ya que $[\text{OH}^-]$ procedente del equilibrio iónico (A) es mayor que la que precisa la cantidad de Mg (II) que se encuentra en el agua de mar, dando lugar a la reacción (B).

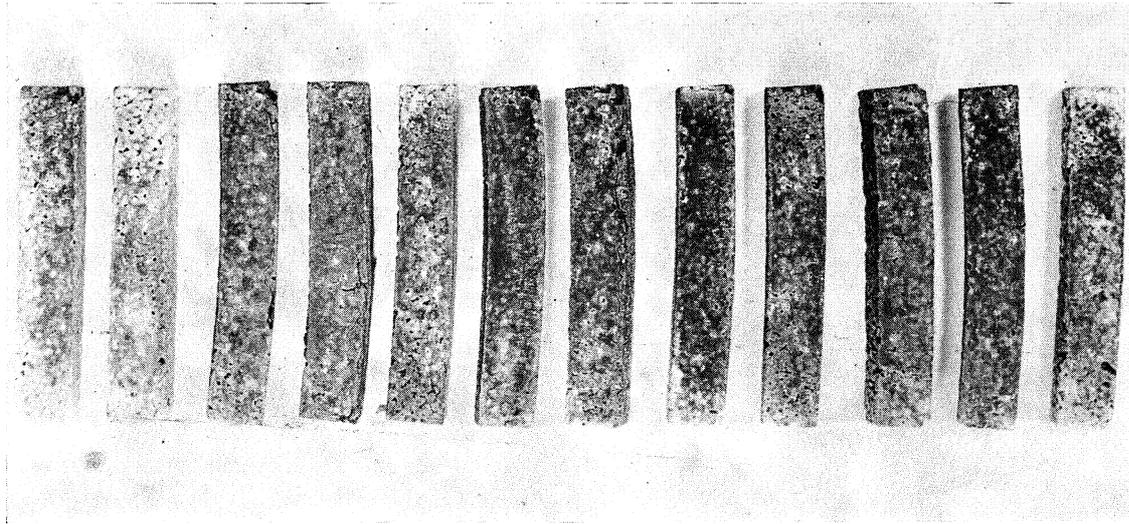
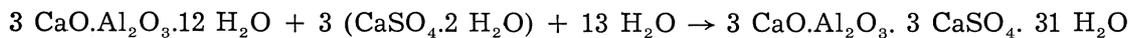


Fig. 7.—Aspecto de las probetas de mortero (1:3) del sistema cemento/escoria (70/30)-agua de mar.

La formación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ disminuye la basicidad del medio producida por la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y por tanto el valor del pH, lo que hace que se disuelva más $\text{Ca}(\text{OH})_2$, avancen las reacciones de hidratación, continúe la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hasta que desaparece el Mg (II) en los dos primeros casos, que corresponden a las probetas de mortero hechas con cemento sin adición de escoria, en donde hay $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la pasta, y con la mezcla cemento y escoria más rica en cemento (70/30); sin embargo, en los sistemas en los que se han utilizado las mezclas más ricas en escoria ha entrado en juego, más intensamente, la acción de la escoria, fijando parte del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado a partir del clínker que, en estas mezclas, se encuentra en menor cantidad y, por consiguiente, la cantidad de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es menor y nula la de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La ettringita se ha formado fundamentalmente en virtud de la reacción que tiene lugar entre los compuestos $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, procedente de la hidratación de los minerales del clínker, y $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, formado por reacción de los iones SO_4 (II) del agua de mar y el Ca (II), de un modo especial del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en la pasta y/o disuelto en dicha agua de mar, según:



La formación del $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pK} = 4,6$) se ve favorecida en los medios en los que se han eliminado parte de los iones OH (I), reacciones (A) y (B), por formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{pK} = 11,0$), produciéndose un incremento de Ca (II) al disolverse más $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pK} = 5,3$); consideramos que este hecho tiene lugar, con mayor intensidad, en los dos primeros casos reseñados por lo que se forma más cantidad de ettringita.

Los resultados expuestos nos inducen a pensar que, en el comportamiento químico-resistente de las mezclas estudiadas, cemento/escoria, frente al agua de mar, ejerce un papel importante la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libre, como consecuencia de las reacciones de hidratación de los minerales del clínker y de su reacción con la escoria para dar lugar a compuestos estables. Estos fenómenos dependen de la cantidad de clínker y de escoria presentes en la mezcla; así, cuando el contenido de escoria es bajo y el de clínker elevado la cantidad

de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado, puesto en juego, es mayor que cuando se trata de las mezclas que tienen una proporción elevada de escoria y baja de clínker; por otra parte, la eliminación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando compuestos estables con la escoria granulada, es función de las cantidades relativas de ambos compuestos.

Todo ello hace que las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero de $1 \times 1 \times 6$ cm, hechas con el cemento estudiado y con la mezcla cemento/escoria = 70/30 (37,8 y 21,0 kp/cm^2) sumergidas durante 56 días en agua de mar, hayan disminuido con relación a las conservadas, durante el mismo período de tiempo, bajo agua filtrada (62,1 y 70,2 kp/cm^2). Por el contrario, las resistencias mecánicas de las probetas confeccionadas con las mezclas cemento/escoria = 40/60 y 30/70 (71,5 y 73,9 kp/cm^2) son del mismo orden que las de las probetas sumergidas en agua filtrada (72,7 y 71,2 kp/cm^2).

4.2. Variación de las resistencias mecánicas de probetas de mortero RC-75

Con el fin de ampliar el estudio presente se ha determinado la evolución de las resistencias mecánicas, de las que se da cuenta como un avance, de probetas de mortero normalizado (RC-75) fabricadas con mezclas cemento/escoria granulada molida y cemento/arena natural (RC-75) molida, sumergidas en agua de mar hasta la fecha de rotura, y la variación de la concentración de los iones Ca (II), Mg (II), SO_4 (II) y Cl (I) del medio agresivo.

Las mezclas utilizadas como conglomerante han sido:

cemento (C): 100 - 70 - 60 - 50 - 40 - 30,

escoria (E) o arena (A): 0 - 30 - 40 - 50 - 60 - 70.

Sistema cemento/escoria-agua de mar

En las figuras 8 y 9 se han representado las resistencias mecánicas a flexotracción y a compresión de las probetas de mortero fabricadas con cemento y con las mezclas cemento/escoria granulada molida en función del tiempo: 3, 7, 28 y 90 días. Las probetas se han conservado 24 ± 1 horas en una cámara, a $20 \pm 1^\circ\text{C}$, con una humedad relativa superior a 95 % y posteriormente se han sumergido en agua de mar hasta la fecha de su rotura. Los valores de las resistencias a flexotracción, media de seis probetas de $4 \times 4 \times 16$ cm, hechas con las mezclas cemento/escoria son mayores, a todas las edades, que las correspondientes a las confeccionadas con cemento sin adición de escoria (figura 8); sin embargo, la evolución de las resistencias a compresión, media de 12 determinaciones concordantes, se pueden clasificar en dos grupos con relación a las de las probetas hechas con cemento sin escoria: una que presenta valores superiores y otro inferiores. El primer grupo corresponde a las probetas hechas con las mezclas cemento/escoria = 70/30, 60/40 y 50/50 y el segundo a las mezclas 40/60 y 30/70 que tienen, como se ha visto en el apartado anterior, índices de corrosión Koch-Steinegger superiores a 0,70.

Sistema cemento/arena-agua de mar

Los valores de las resistencias mecánicas a flexotracción y a compresión de las probetas de mortero fabricadas con cemento y con las mezclas cemento/arena molida, en función del tiempo, se incluyen en las figuras 10 y 11. Las mezclas estudiadas, el curado y conservación de las probetas son análogos a los reseñados en el apartado anterior.

MEZCLA: CEMENTO/ESCORIA

- | | |
|-----------|-----------|
| □ — 100/0 | × — 50/50 |
| ▲ — 70/30 | ● — 40/60 |
| ○ — 60/40 | △ — 30/70 |

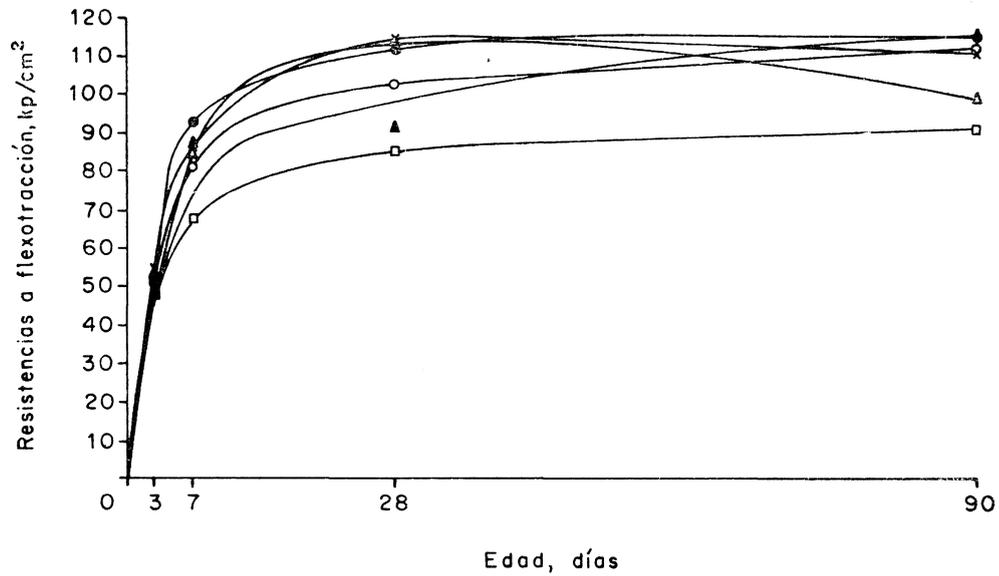


Fig. 8.—Resistencias a flexotracción del mortero normalizado.

Sistema: cemento/escoria-agua de mar.

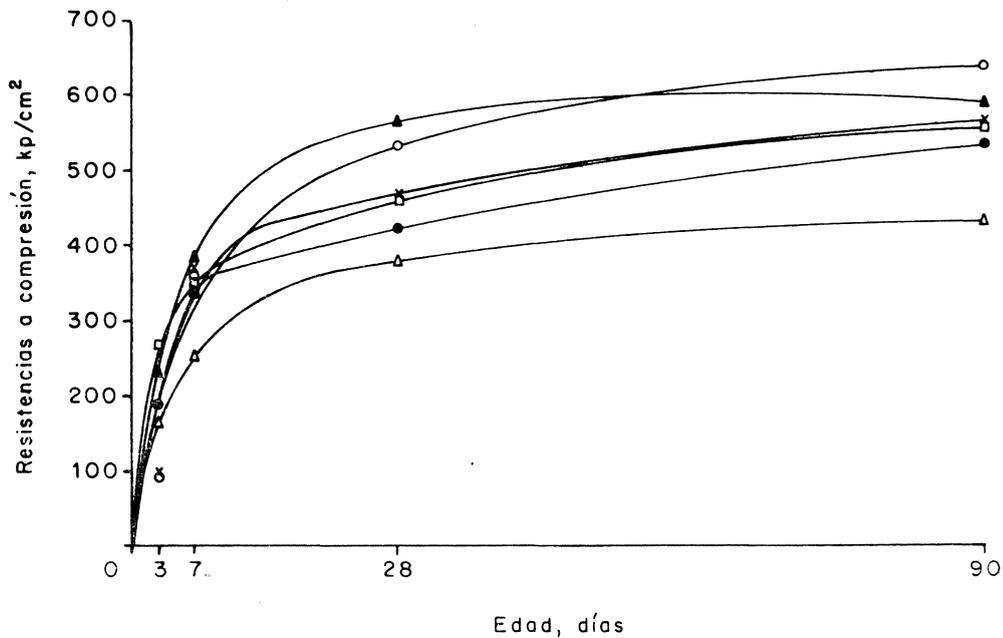


Fig. 9.—Resistencias a compresión del mortero normalizado.

Sistema: cemento/escoria-agua de mar.

MEZCLA: CEMENTO/ARENA

- | | |
|----------|----------|
| □— 100/0 | x— 50/50 |
| ▲— 70/30 | ●— 40/50 |
| ○— 60/40 | △— 30/70 |

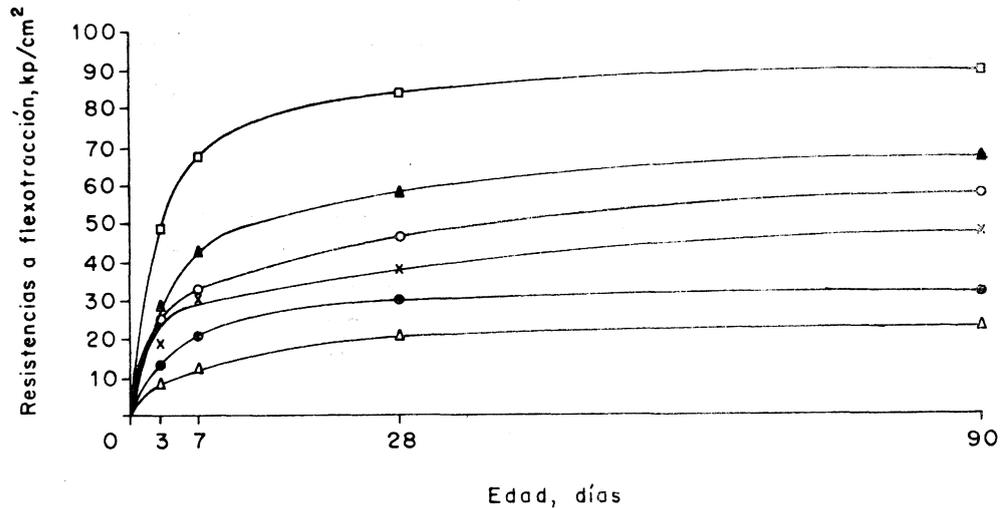


Fig. 10.—Resistencias a flexotracción del mortero normalizado.
Sistema: cemento/arena-agua de mar.

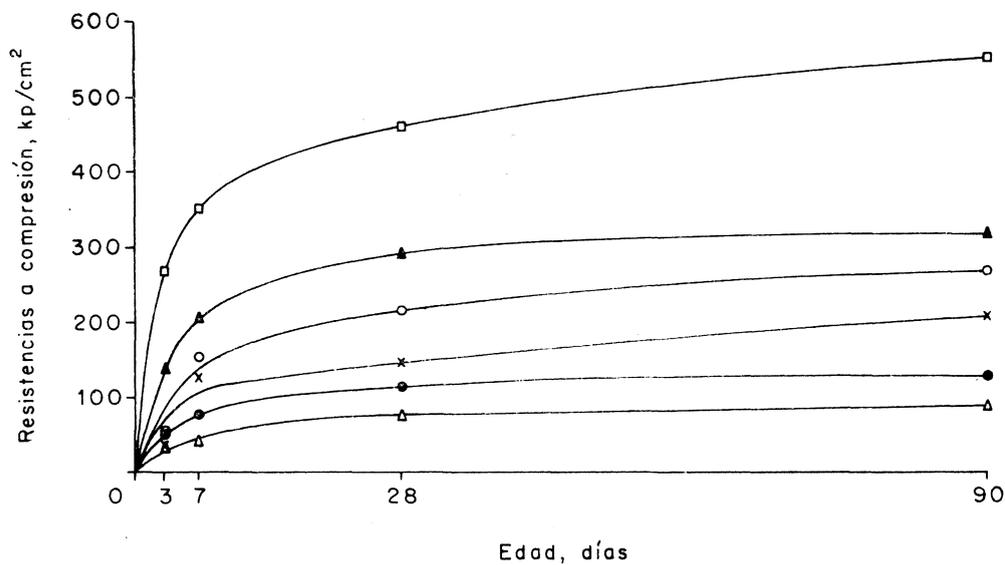


Fig. 11.—Resistencias a compresión del mortero normalizado.
Sistema: cemento/arena-agua de mar.

Las resistencias a flexotracción y a compresión de las probetas fabricadas con las distintas mezclas son inferiores, a todas las edades, a las de las probetas hechas con cemento sin adición de arena; la disminución de las resistencias es directamente proporcional a la cantidad de arena presente en la mezcla.

Variación de la concentración iónica del medio de conservación

En las tablas 3 y 4 se encuentra la cantidad, en g/l de los iones Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I), así como el valor del pH de mar de los medios (2.300 ml de agua de mar) en donde han estado sumergidas 6 probetas, de cada mezcla, 27 días, y otras 6 durante 89 días, de los sistemas cemento/escoria-agua de mar y cemento/arena-agua.

El contenido de Ca (II) del agua de mar ha desaparecido prácticamente en los sistemas cemento-escoria y cemento-arena que tienen un contenido menor del 50 % de escoria y menor del 40 % de arena. En ambos casos y para la mezcla con mayor contenido de adición (70 %) presenta valores ligeramente superiores al del agua de mar.

El ion Mg (II) no aparece en el medio agresivo, excepto para las disoluciones en donde se han conservado las probetas hechas con la mezcla cemento/escoria y cemento/arena = 70/30 que, a su vez, tienen el valor menor de pH.

El contenido de ion SO₄ (II) del agua de mar disminuye en todos los casos; esta disminución es mayor en el sistema cemento/arena-agua de mar que en el sistema cemento/escoria-agua de mar, en donde se aprecia el efecto favorable que ejerce la adición de la escoria granulada molida, de tal modo que la eliminación de SO₄ (II) es menor conforme aumenta la cantidad de escoria. Las disoluciones en donde se han sumergido las probetas correspondientes a las mezclas cemento/escoria = 40/60 y 30/70, con un contenido más elevado de escoria, son las que tienen mayor cantidad de Ca (II) y de SO₄ (II); por otra parte, las resistencias a compresión de estas probetas de mortero (4 × 4 × 16 cm) son menores, a las edades estudiadas, que las correspondientes a las restantes mezclas y los índices de corrosión Koch-Steinegger, de las probetas de 1 × 1 × 6 cm, son superiores al valor índice (0,70).

T A B L A 3

Sistema: cemento/escoria-agua de mar

Concentración iónica del medio agresivo (g/l) y pH

Determinación	Mezcla: cemento/escoria						Agua de mar
	100/0	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	
Ca (II)	0,000	0,003	0,002	0,084	0,473	0,455	0,428
Mg (II)	0,000	0,263	0,002	0,000	0,000	0,001	0,880
SO ₄ (II)	0,416	0,835	1,149	1,103	1,394	1,551	2,800
Cl (I)	15,478	16,769	16,073	16,259	16,490	16,667	19,900
pH	12,2	9,7	11,0	11,9	11,8	11,9	6,5

T A B L A 4

Sistema: cemento/arena-agua de mar

Concentración iónica del medio agresivo (g/l) y pH

Determinación	Mezcla: cemento/arena						Agua de mar
	100/0	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	
Ca (II)	0,000	0,003	0,244	0,320	0,309	0,477	0,428
Mg (II)	0,000	0,176	0,000	0,000	0,000	0,000	0,880
SO ₄ (II)	0,416	0,099	0,451	n.d.	0,075	n.d.	2,800
Cl (I)	15,478	15,377	13,777	13,774	14,612	14,398	19,900
pH	12,2	10,2	12,3	12,2	12,1	12,1	6,5

n.d. = no detectado.

El ion Cl (I) ha experimentado descensos menores en las disoluciones del sistema cemento/escoria-agua de mar que en las disoluciones del sistema cemento/arena-agua de mar.

En todos los casos ha aparecido una nueva fase sólida que se ha estudiado por difracción de rayos X, habiendo identificado (en los difractogramas correspondientes) los siguientes compuestos cristalinos:

- Calcita, en todas las disoluciones. Las cantidades en el sistema cemento/arena son mayores.
- Brucita, en cantidades mayores en el sistema cemento/arena-agua de mar. No se ha detectado en la disolución en donde se han conservado las probetas hechas con cemento/escoria y cemento/arena = 70/30.
- Ettringita, en mayor cantidad en el sistema cemento/escoria-agua de mar, siendo función del contenido de escoria o arena en la mezcla. En las disoluciones en donde han estado sumergidas las probetas fabricadas con cemento/arena = 70/30, 60/40 y 30/70 no se ha detectado.
- D'ansita, en las disoluciones correspondientes a las mezclas cemento/escoria = 40/60 y 30/70.

En las tablas 5 y 6 se incluyen los compuestos cristalinos identificados en los difractogramas de rayos X, así como la intensidad, en mm, de uno de los picos característicos.

T A B L A 5

Sistema: cemento/escoria-agua de mar

Fase sólida. Intensidad, en mm, de los compuestos identificados por DRX

Compuesto	2 θ	Mezcla: cemento/escoria					
		100/0	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
Calcita	29,5	38	32	34	35	32	34
Brucita	18,5	39	0	18	10	15	12
Ettringita	9,2	8	5	10	13	14	10
D'Ansita	31,7	0	0	0	0	12	8

T A B L A 6

Sistema: cemento/arena-agua de mar

Fase sólida. Intensidad, en mm, de los compuestos identificados por DRX

Compuesto	2 θ	Mezcla: cemento/arena					
		100/0	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
Calcita	29,5	38	41	41	44	43	43
Brucita	18,5	39	0	79	23	23	19
Ettringita	9,2	8	0	0	10	11	0
D'Ansita	31,7	0	0	0	0	0	0

5. CONCLUSIONES

5.1. Método acelerado de Koch-Steinegger

Primera

Las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero de $1 \times 1 \times 6$ cm, sumergidas 56 días en agua de mar, dependen del contenido de escoria, pasando por un mínimo que, en este caso, corresponde a la mezcla cemento/escoria (en peso) = 70/30. Las resistencias de las probetas hechas con las mezclas cemento/escoria = 40/60 y 30/70 son del mismo orden que las de las probetas sumergidas, durante el mismo período de tiempo, en agua filtrada; sin embargo, las de las mezclas 70/30 y 60/40 son inferiores.

Segunda

La adición de escoria al cemento estudiado influye en los coeficientes de corrosión (Koch-Steinegger). Se ha probado que para las mezclas cemento/escoria = 40/60 y 30/70 se obtienen valores superiores a 0,70 (0,98 y 1,04) e inferiores (0,30 y 0,45) para las mezclas 70/30 y 60/40; el valor correspondiente al cemento estudiado, sin adición de escoria, es 0,61.

La resistencia química pasa por un mínimo que, como en el caso anterior, corresponde a la mezcla cemento/escoria = 70/30.

Tercera

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 SO_4 (II), dando lugar a la formación de compuestos que influyen en el comportamiento mecánico de los morteros.

Cuarta

Tanto en el agua de mar, como en el agua filtrada, en donde han estado sumergidas las probetas de mortero durante 56 días, aparece una fase sólida en la que se han identificado los compuestos cristalinos calcita y d'ansita, en el primer caso, y calcita, en el segundo.

La cantidad de fase sólida del sistema cemento/escoria-agua de mar disminuye linealmente conforme aumenta el contenido de escoria en la mezcla.

Quinta

La composición estructural de la pasta de cemento hidratado ha experimentado modificaciones de consideración. Se han identificado por DRX los compuestos cristalinos ettringita, brucita y calcita, que se encuentran en mayor cantidad en los difractogramas de la pasta de las probetas hechas con cemento, sin adición de escoria, o con cemento y la menor proporción de escoria (30 %).

En los difractogramas de la pasta de cemento hidratado (sin adición de escoria) se ha detectado, además, portlandita.

5.2. Evolución de las resistencias mecánicas de las probetas de mortero RC-75

Sexta

Los valores de las resistencias a flexotracción de las probetas de mortero ($4 \times 4 \times 16$ cm), hechas con diversas mezclas cemento/escoria molida, sumergidas en agua de mar, son mayores a todas las edades ensayadas que las correspondientes a las hechas con cemento. Sin embargo, las resistencias a compresión de las probetas fabricadas con las mezclas cemento/escoria = 40/60 y 30/70 son inferiores y las de las mezclas 70/30, 60/40 y 50/50 superiores.

Séptima

Los valores de las resistencias a flexotracción y a compresión de las probetas de mortero ($4 \times 4 \times 16$ cm), fabricadas con diversas mezclas cemento/arena molida, son inferiores a las de las probetas hechas con cemento. La disminución de las resistencias es directamente proporcional a la cantidad de arena presente en la mezcla.

Octava

La composición química del agua de mar, en donde se han conservado las probetas de mortero, ha sufrido cambios importantes.

Novena

En el medio agresivo ha aparecido una fase sólida en la que se han identificado los compuestos cristalinos: calcita, brucita, ettringita y d'ansita.

La calcita aparece en los distintos medios agresivos; la brucita en todos ellos, excepto en el correspondiente a las mezclas que tienen el 30 % de escoria o de arena; la ettringita en todos los del sistema cemento/escoria y en los de la mezcla cemento/arena = 50/50 y 40/60, y la d'ansita sólo en el que tiene 60 y 70 % de escoria.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 168, 33-60, (1977).
- (2) GARCIA DE PAREDES, P.: *Monografía n.º 232, IETCC*; Madrid, (1966).
- (3) LEA, F. M. y DESCH, E. H.: *Química del Cemento y del Hormigón*. Tipografía Artística. Madrid (1960), págs. 639-649.
- (4) BICZOK, I.: *La corrosión del hormigón y su protección*. Edic. Urmo, Bilbao (1972); págs. 291-296.
- (5) LOCHER, F.: *Proceed. of the Fifth Int. Symp. on the Chem. of Cement*; Tokyo, (1968); págs. 328-335.
- (6) BOGUE, R. H.: *La Química del Cemento*. Edit. Dossat, Madrid (1952), págs. 572-573.
- (7) REGOURD, M.: *Ann. Inst. Techn. du Bât. et des Trav. Public.*, 329, 86-102, (1975).
- (8) SMOLCZYK, H. G.: *Bull. RILEM*, 32, 299-304, (1966).
- (9) ANONIMO: *Note d'Inf. Tech.* 57; C. S. T. C. Bruxelles (1966) págs. 11 y 12.
- (10) GRÜN, R.: según BICZOK, loc. cit. pág. 293.
- (11) CAMPUS, F.: *Silic. Ind.* 2, 79-88, (1963); *Int. Symp. RILEM, "Durability of Concrete"*; Rapport Prelim.; Praha (1961), págs. 90-102.
- (12) DUBROUX, L. et TESSIER, A.: *Bull. RILEM*, 32, 268-278, (1966).

- (13) LOCHER, W.: Proceedings of the Fifth Int. Symp. of the Chem. of Cem.; Tokyo, (1968); Part. III, vol. III. pág. 329.
- (14) REGOURD, M.: Loc. cit. 329, 86-102 (1975).
- (15) PELTIER, R.: Rev. des Mat., 630, 31-44, (1973).
- (16) WESCHE, K.: Bull. RILEM, 32, 291-293, (1966).
- (17) GJÖRV, O. E.: J. Amer. Conc. Inst., 1, 60-67, (1971).
- (18) KREMSER, H.: Zement-Kalk-Gips, 3, 134-137, (1968).
- (19) BROCARD, J. et CIRODDE, R.: Bull. RILEM, 32, 323-329, (1966); Int. Symp. RILEM, "Durability of Concrete" Final Rep.; Praha, (1962), págs. 285-293.
- (20) DURIEZ, M.; Según LEA, F. M.: Bull., RILEM, 30, 59-60, (1966).
- (21) COLLEPARDI, M.; GUELLA, S. M. e VALENTE, M.: L'Ind. Ital. del Cemento, 10, 5-9, (1976).
- (22) Handbook of Concrete Engineering; Fintel, M.; Van Nostrand, Reinhold Co.; New York, (1974), página 178.
- (23) DELLA LIBERA, G.: L'Ind. Ital. del Cemento, 10, nqiz. 5-9, (1967).
- (24) DZULYNSKI, M.: Comunicación RILEM-4CDC-Durabilité des Bétons, (1976).
- (25) REGOURD, M.: Comunicación de la Comisión RILEM 32 RCA, (1977).
- (26) KOCH, A. und STEINEGGER, H.: Zement-Kalk-Gips, 7, 317-321, (1960).
- (27) Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción de Cementos 1975 (RC-75); MOP, Servicio de Publicaciones; Madrid, (1975).
- (28) JASPERS, M. J.: Rev. des Mat. de Const., 704, 51-58, (1977).