

Acción del agua de mar sobre un cemento portland de alta resistencia inicial y sobre un cemento portland resistente a los sulfatos: influencia de la adición de escoria. Estudio de la concentración iónica

L'action de l'eau de mer sur un ciment portland de haute résistance initiale et sur un ciment portland résistant aux sulfates: influence de l'addition de laitier. Etude de la concentration ionique.

DEMETRIO GASPAR-TEBAR y JOSE LUIS SAGRERA-MORENO, Drs. en Ciencias
IETcc/CSIC
Serrano Galvache, s.n. 28033-Madrid/España

Fecha de recepción: 22/IV/87

RESUMEN

En este trabajo se estudia la variación del pH, así como la de la concentración de los iones Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I) del agua de mar artificial (ASTM D 1141-75), en donde las probetas de mortero (1 : 3) de 1 × 1 × 6 cm fabricadas con un cemento portland industrial de alta resistencia inicial (cemento 1), con un cemento portland industrial resistente a los sulfatos (cemento 2) y con las mezclas cemento (1 ó 2)/escoria = 85/15, 65/35, 40/60 y 30/70 (en peso) han estado sumergidas, durante 56 - 90 - 180 y 360 días, después del período de curado (1 día en cámara humeda y 21 días en agua potable); así mismo se estudia la evolución del contenido de Ca (II), Mg (II) y SO₄ (II) en la nueva fase sólida formada en el agua de mar artificial mencionada en donde han estado las probetas de mortero.

En el agua de mar artificial se produce un aumento de la concentración de Ca (II) y del valor del pH, una disminución de las cantidades de Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I), así como la formación de una nueva fase sólida, que son función de las mezclas cemento/escoria utilizadas para elaborar las probetas de mortero y del tiempo de conservación-ataque.

El contenido de Ca (II), que procede del Ca(OH)₂ disuelto del cemento hidratado, en el agua de mar artificial responde, prácticamente, a las cantidades calculadas a partir del Ca (II) correspondientes al medio (agua de mar artificial) en donde han estado las probetas fabricadas con los dos cementos estudiados, sin adición de escoria.

La evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II) en el agua de mar artificial, en donde han estado las probetas, están íntimamente ligados, de tal modo que si la concentración de uno de ellos aumenta, la del otro disminuye y viceversa. Hay un sistema cemento/escoria-agua de mar artificial, para una mezcla determinada, en donde tiene lugar el equilibrio Ca (II) que pasa a la disolución = Mg (II) que desaparece de la disolución.

RESUME

Dans ce travail on étudie la variation du pH, ainsi que celle de la concentration des ions Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) et Cl (I) de l'eau de mer artificielle (ASTM D 1141-75) ou les éprouvettes de mortier (1 : 3) de 1 × 1 × 6 cm fabriquées avec un ciment portland industriel de haute résistance initiale (ciment 1), avec un ciment portland industriel résistant aux sulfates (ciment 2) et avec les mélanges ciment (1,2)/laitier = 85/15 - 65/35 - 40/60 et 30/70 (en poids) ont été immergées pendant 56 - 90 - 180 et 360 jours, après le périodes de curée (1 jour en chambre humide et 21 jours sous eau douce); de même, on étudie la teneur de Ca (II), Mg (II) et SO₄ (II) dans la nouvelle phase solide formée dans l'eau de mer artificielle mentionnée ou les éprouvettes de mortier sont restées.

Dans l'eau de mer artificielle se produit un accroissement de la concentration du Ca (II) et de la valeur du pH, une diminution de Mg (II), SO₄ (II) et Cl (I), ainsi que la formation d'une nouvelle phase solide, qui sont fonction des mélanges ciment/laitier utilisés pour élaborer les éprouvettes de mortier et du temps de conservation-attaque.

La teneur en Ca (II) [Ca(OH)₂] dissout du ciment hydraté dans l'eau de mer artificielle répond, pratiquement, aux quantités calculées à partir du Ca (II) correspondant au moyen (eau de mer artificielle) des éprouvettes fabriquées avec un des ciments étudiés quelconque, sans addition de laitier.

L'évolution des teneurs de Ca (II) et de Mg (II) de l'eau de mer artificielle sont intimement liées entre elles; si la concentration de l'un augmente, l'autre diminue et viceversa. Il y a un système ciment/laitier - eau de mer artificielle, pour un mélange déterminé, où à lieu l'équilibre Ca (II) [qui passe à la solution] = Mg (II) [qui disparaît de la solution].

1. INTRODUCCION

El mecanismo de las reacciones que tienen lugar cuando el cemento portland hidratado, y sobre todo sus mezclas con adiciones naturales o artificiales, se somete a la acción de disoluciones agresivas es uno de los problemas complejos dentro del campo de la Química Aplicada; de aquí, que con objeto de contribuir a su conocimiento se haya realizado este trabajo, que forma parte de un Programa de Investigación del IETcc a desarrollar a largo plazo, tanto a escala de laboratorio como real.

En otros trabajos (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) se estudia el comportamiento mecánico-resistente de uno de los cementos objeto de este trabajo (cemento 2), cuando diversas series de probetas de mortero y de hormigón se someten a la acción de distintas disoluciones agresivas (1) (2); la evolución de las características estructurales de los compuestos cristalinos de la fracción enriquecida (cemento hidratado-atacado) extraída de las probetas de mortero hechas con estos cementos y con sus mezclas con la escoria de este trabajo (cemento/escoria = = 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70, en peso), sumergidas en agua de mar artificial; así como de la nueva fase sólida formada en dicha agua de mar (3) (4) y la variación de la concentración iónica de otras disoluciones agresivas que han atravesado los lechos elaborados con uno de estos cementos (cemento 2) (5) (6) (7), así como de las modificaciones de las características estructurales de dicho cemento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se estudia la variación de la concentración de los iones Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I), así como del pH, del agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas de morteros fabricadas con los dos cementos, que se citan a continuación, y con las mezclas cemento (1 y 2)/escoria = = 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70 (en peso), una vez extraídas las probetas de mortero y separadas las nuevas fases sólidas formadas.

Asimismo, en las nuevas fases sólidas formadas se ha determinado el contenido de los iones Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I).

2.1. Materiales utilizados

2.1.1. Cementos

Se han utilizado dos cementos portland industriales (uno, de alta resistencia inicial

1. INTRODUCTION

Le mécanisme des réactions qui ont lieu lorsque le ciment portland hydraté, et surtout de ses mélanges avec des additions naturelles ou artificielles, est soumis à l'action de solutions aggressives, est un des problèmes complexes dans le champ de la Chimie Appliquée. C'est dans le but de contribuer à sa connaissance que nous avons développé ce travail, qui fait partie d'un Projet de Recherche de l'IETcc à long terme, aussi bien à échelle de laboratoire qu'à échelle réelle.

Dans d'autres travaux (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) nous étudions le comportement mécanique-résistant d'un des ciments faisant l'objet de ce travail (ciment 2), lorsque diverses séries d'éprouvettes de mortier et de béton sont soumises à l'action de différentes solutions agressives (1) (2), l'évolution des caractéristiques structurelles des composants cristallins de la fraction enrichie (ciment hydraté-attaqué) extraite des éprouvettes de mortier faites avec ces ciments, (deux d'entre eux, ciment 1 et ciment 2, correspondent à ce travail) et avec leurs mélanges avec le laitier de ce travail (ciment/laitier = 85/15, 65/35, 40/60 et 30/70, en poids), immergées en eau de mer artificielle, ainsi que la nouvelle phase solide formée dans cette eau de mer (3) (4) et la variation de la concentration ionique d'autres solutions agressives qui ont traversé les lits élaborés avec un de ces ciments (ciment 2) (5) (6) (7), ainsi que les modifications des caractéristiques structurelles de ce ciment.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce travail nous étudions la variation de la concentration d'ions Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) et Cl (I), ainsi que celle du pH de l'eau de mer artificielle où les éprouvettes de mortier, fabriquées avec les deux ciments que nous utiliserons par la suite, et avec les mélanges ciment (1 et 2)/laitier = 85/15, 65/35, 40/60 et 30/70 (en poids), y sont restées immergées, une fois qu'elles ont été retirées et que l'on a retiré les nouvelles phases solides qui se sont formées.

De même, dans les nouvelles phases solides formées, nous avons déterminé la teneur en ions Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) et Cl (I).

2.1. Matériaux employés

2.1.1. Ciments

Deux ciments portland industriels ont été utilisés (l'un de haute résistance initiale

—cemento 1— y otro, resistente a los sulfatos —cemento 2—), cuya composición química y potencial calculada (Bogue), así como la superficie específica, se encuentran en la tabla 1. En la figura 1 se incluyen los DRX de las fases cristalinas correspondientes a los aluminatos de los residuos en ácido salicílico-metanol de dichos cementos.

2.1.2. Escoria

Se ha empleado la escoria cuyo análisis químico y diagramas de rayos X se encuentra en la tabla 1 y figura 2, respectivamente.

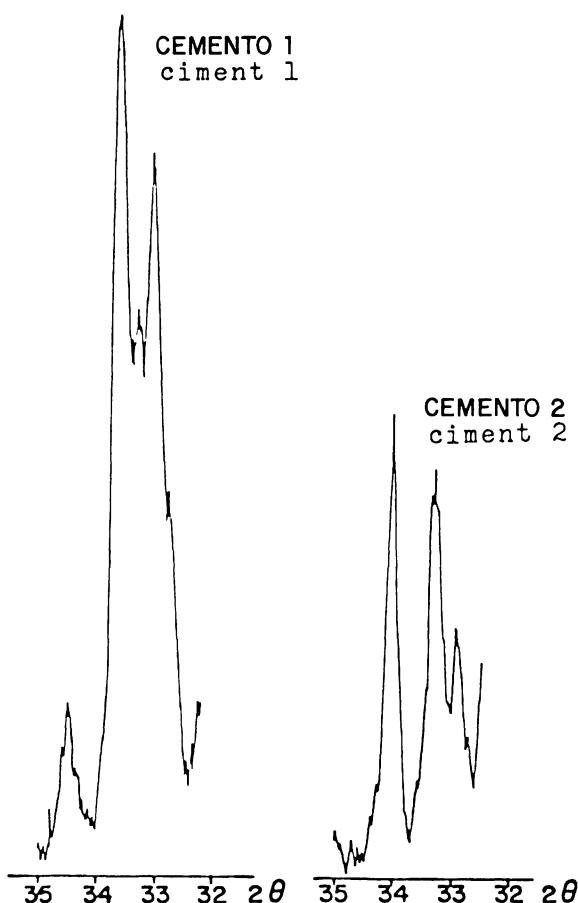


Fig. 1.—Cemento 1 y 2. DRX de los residuos en a salicílico-metanol.

Fig. 1.—RSM ciments 1 et 2. DRX.

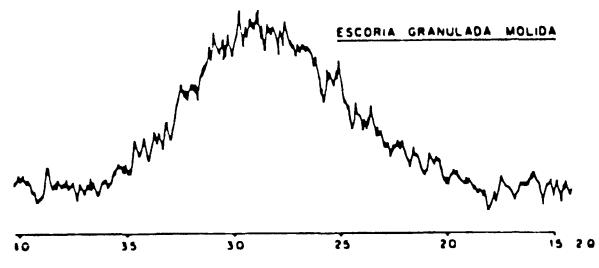


Fig. 2.—Escoria. DRX.

Fig. 2.—Laitier. DRS.

—ciment 1— et l'autre, résistent aux sulfates —ciment 2—) dont la composition chimique et potentielle calculée (Bogue), ainsi que la surface spécifique, se trouvent dans le Tableau 1. La fig. 2 contient les DRX des phases cristallines correspondant aux aluminates des résidus en acide salicylique-méthanol de ces ciments.

2.1.2. Laitier

Nous avons employé le leitier dont l'analyse chimique et le diagramme de rayons X se trouvent dans le Tableau 1 et fig. 2, respectivement.

T A B L A 1
Análisis químico (% en masa), composición potencial (Bogue) y superficie específica

Analyse chimique (% en poids), composition potentielle (Bogue) et surface spécifique (Blaine)

Determinaciones	Cemento		Escoria
	1	2	
P.F.	0,4	1,1	0,4
R.I.	3,1	0,2	0,0
SiO_2	19,3	22,0	35,2
Fe_2O_3	3,9	4,1	0,7
Al_2O_3	6,2	1,8	17,0
CaO	61,1	67,9	37,3
MgO	1,5	0,5	6,3
SO_3	4,1	2,3	0,0
Mn (II)	n.d.	n.d.	0,8
Suma	99,6	99,9	97,7
CaO libre	1,0	1,8	—
Composición potencial (Bogue)			
C_3S	39,2	75,6	
C_2S	25,7	6,1	
C_3A	9,9	0,0	
C_4AF	12,0	10,8	
Superficie específica (Blaine)			
cm^2/g	5.313	3.553	

n.d. = no determinado (pas dosé).

2.1.3. Agua de mar artificial

El agua de mar artificial se ha preparado según el punto 6 de la norma ASTM D1141-75. El contenido de los iones, que se citan a continuación, y el pH, determinados experimentalmente, son los siguientes: Ca (II) = 0,521 g/l; Mg (II) = 1,347 g/l; SO₄ (II) = 2,928 g/l; Cl (I) = 19,585 g/l y pH = 6,5.

2.2. Preparación, curado y conservación de las probetas de mortero (1 : 3)

Con cada cemento se han preparado las siguientes mezclas: cemento/escoria = 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70 (en peso), que se han utilizado para preparar las distintas series de probetas de mortero (1 : 3) de 1 × 1 × 6 cm, preparación que se ha hecho como se señala en (8); la relación a/c ha sido 0,6. Las probetas se han curado 1 día en cámara húmeda, a 20 ± 1 °C, con una humedad relativa superior al 95 % y, a continuación, bajo agua potable filtrada durante 21 días; posteriormente, se han sumergido 12 probetas/1 serie/cemento o mezcla/1 edad en 800 ml de agua potable filtrada o en agua de mar artificial durante 56-90-180-360 días.

2.3. Preparación de la fase sólida

La nueva fase sólida, formada en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas de mortero durante 56-90-180 y 360 días, se ha separado por filtración, una vez extraídas dichas probetas de mortero, y se ha secado en una corriente de nitrógeno. En las distintas fases sólidas se ha determinado el contenido de Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I).

3. RESULTADOS OBTENIDOS

En las tablas 2 y 3 se encuentran los valores experimentales correspondientes a las determinaciones analíticas realizadas en los sistemas cemento 1/escoria-agua de mar artificial y cemento 2/escoria-agua de mar artificial, respectivamente; la evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II) se han representado en las figuras 3 a 9.

4. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

4.1. Evolución del contenido de Ca (II)

El incremento de Ca (II), con relación al

2.1.3. Eau de mer artificielle

L'eau de mer artificielle a été préparée d'après le point 6 de la norme ASTM D 1141-75. La teneur en ions, signalée par la suite, et le pH déterminé expérimentalement, sont les suivants: Ca (II) = 0,521 g/l; Mg (II) = 1,347 g/l; SO₄ (II) = 2,928 g/l, Cl (I) = 19,585 g/l et pH = 6,5.

2.2. Préparation et conservation des éprouvettes de mortier (1 : 3)

Nous avons préparé les mélanges suivants: ciment/laitier = 85/15, 65/35, 40/60 et 30/70 (en poids), qui ont été utilisés pour préparer les différentes séries d'éprouvettes de mortier (1 : 3) de 1 × 1 × 6 cm, préparation faite comme signalé en (8); la relation a/c a été 0,6. Elles ont été curées 1 jour en chambre humide, à 20 ± 1 °C, avec une humidité relative supérieure à 95 % et, après, sous eau douce pendant 21 jours; par la suite, nous avons immergé 12 éprouvettes/1 série/ciment ou mélange/1 âge en 800 ml d'eau douce filtrée ou en eau de mer artificielle pendant 56, 90, 180 et 360 jours.

2.3. Preparation de la phase solide

La nouvelle phase solide formée dans l'eau de mer artificielle où les éprouvettes de mortier ont été immergées pendant 56, 90, 180 et 360 jours a été séparée par filtration après en avoir extrait les éprouvettes de mortier, et elle a été séchée au courant d'azote.

Dans les différentes phases solides, la teneur en Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) et Cl (I) a été déterminée.

3. RESULTATS OBTENUS

Das les Tableaux 2 et 3 se trouvent les valeurs expérimentales correspondantes aux déterminations analytiques effectuées, des systèmes ciment 1/laitier —eau de mer artificielle et ciment 2/laitier-eau de mer artificielle, respectivement; l'évolution des teneurs en Ca (II) et de Mg (II) ont été représentées dans les fig. 3 à 9.

4. INTERPRETATION DES RESULTATS

4.1. Evolution de la teneur en Ca (II)

L'accroissement de Ca (II) en relation avec la

contenido de dicho ion en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas de mortero ($1,30 \times 10^{-2}$ moles/litro), es producido por la disolución de parte del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —cuya solubilidad en agua a 20°C es $1,230 \text{ g/l}$ (9) $<> 1,66 \times 10^{-2}$ moles/litro— formado en las probetas de mortero como consecuencia de las reacciones de hidratación

teneur de cet ion dans l'eau de mer artificielle où ont été immergées les éprouvettes de mortier ($1,30 \times 10^{-2}$ moles/litre), est dû à la dissolution d'une partie du $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dont la solubilité dans l'eau à 20°C est $1,230 \text{ g/l}$ (9) $<> 1,66 \times 10^{-2}$ moles/litre, formé dans les éprouvettes de mortier comme conséquence des réactions d'hydratation des

TABLA 2

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

Evolución de la fase sólida formada, del pH y de los contenidos de Ca (II), Mg (II), SO_4 (II) y Cl (I)

Agua de mar ASTM (D 1141-75): $\text{Ca} (\text{II}) = 1,04 \times 10^{-2}$ moles/800 ml;

$\text{Mg} (\text{II}) = 4,43 \times 10^{-2}$ moles/800 ml; SO_4 (II) = $2,44 \times 10^{-2}$ moles/800 ml;

$\text{Cl} (\text{I}) = 44,2 \times 10^{-2}$ moles/800 ml; $\text{pH} = 6,5$

Système: ciment 1/laitier-eau de mer artificielle

Evolution de la phase solide, du pH et de la teneur de Ca (II), Mg (II), SO_4 (II) et Cl (I)

eau de mer ASTM (D 1141-75): $\text{Ca} (\text{II}) = 1,04 \times 10^{-2}$ moles/800 ml;

$\text{Mg} (\text{II}) = 4,43 \times 10^{-2}$ moles/800 ml; SO_4 (II) = $2,44 \times 10^{-2}$ moles/800 ml;

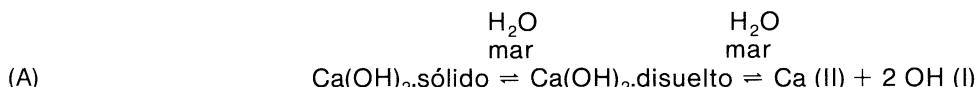
$\text{Cl} (\text{I}) = 44,2 \times 10^{-2}$ moles/800 ml; $\text{pH} = 6,5$

Mezcla: cemento 1 escoria (en peso)	Edad días	Fase sólida		Diso- lución pH	Ca (II); moles $\times 10^{-2}$			Mg (II); moles $\times 10^{-2}$			SO_4 (II); moles $\times 10^{-2}$			$\text{Cl} (\text{I})$ moles \times $\times 10^{-2}$
		g	DRX		Diso- lución	Fase sólida	Suma	Diso- lución	Fase sólida	Suma	Diso- lución	Fase sólida	Suma	
100/0	56	1,73	Cc ¹ -Ag-B	11,7	3,41	1,35	4,76	0,10	0,31	0,41	1,34	0,04	1,38	43,0
	90	2,35	Cc ¹ -Ag-B	7,6	3,36	1,87	5,23	0,14	0,31	0,45	1,31	0,03	1,34	44,0
	180	2,32	Cc ¹ -Ag-B [†]	12,0	3,90	1,57	5,47	n.d.	0,80	0,80	1,00	0,04	1,04	44,1
	360	3,94	Cc ¹ -Ag-B	11,5	3,15	3,59	6,74	n.d.	0,21	0,21	0,68	0,03	0,71	44,2
85/15	56	1,42	Cc ¹ -Ag-B	10,6	3,01	1,12	4,13	0,15	0,20	0,35	1,33	0,03	1,36	42,3
	90	1,74	Cc ¹ - -B	10,8	3,13	1,37	4,50	n.d.	0,31	0,31	1,26	0,03	1,29	41,6
	180	0,97	Cc ¹ -Ag-B	11,8	3,31	0,82	4,13	n.d.	ind.	ind.	1,00	0,01	1,01	43,3
	360	3,62	Cc ¹ -Ag-B	9,7	2,46	3,19	5,65	n.d.	0,39	0,39	0,56	0,05	0,61	44,1
65/35	56	0,39	Cc-Ag	7,7	2,54	0,35	2,89	0,18	n.d.	0,18	1,59	0,00 ₆	1,60	41,0
	90	0,77	Cc-Ag	7,8	2,54	0,62	3,16	0,14	n.d.	0,14	1,42	0,03	1,45	40,9
	180	1,22	Cc ¹ -Ag	7,7	2,51	1,15	3,66	0,08	n.d.	0,08	1,34	0,02	1,36	42,2
	360	2,00	Cc ¹ -Ag	7,5	2,35	1,95	4,30	0,11	n.d.	0,11	1,14	0,01	1,15	44,1
40/60	56	0,49	Cc-Ag ¹ -Y	7,8	1,47	0,35	1,82	2,05	n.d.	2,05	2,06	0,00 ₅	2,07	41,6
	90	0,51	Cc-Ag ¹	7,8	1,49	0,40	1,89	1,76	n.d.	1,76	2,02	0,00 ₄	2,02	40,9
	180	0,59	Cc-Ag ¹	7,8	1,63	0,55	2,18	1,39	n.d.	1,39	1,93	0,00 ₅	1,94	42,0
	360	1,31	Cc-Ag	7,9	1,44	1,15	2,59	1,68	n.d.	1,68	1,95	0,00 ₇	1,96	43,7
30/70	56	0,43	Cc-Ag ¹	7,8	1,23	0,37	1,60	2,83	n.d.	2,83	2,30	0,00 ₄	2,30	42,0
	90	0,49	Cc-Ag ¹	7,8	1,71	0,42	2,13	2,06	n.d.	2,06	2,19	0,00 ₄	2,19	41,6
	180	0,59	Cc-Ag ¹	7,9	1,34	0,52	1,86	2,35	n.d.	2,35	2,21	0,00 ₄	2,21	42,2
	360	0,77	Ag	7,9	1,12	0,67	1,79	2,59	n.d.	2,59	2,26	0,00 ₅	2,27	44,1

n.d. = no detectado; Cc = Calcita; Ag = Aragonito; B = Brucita; Y = Yeso.

n.d. = pas dosé; Cc = Calcite; Ag = Aragonite; B = Brucite; Y = Gypse.

de los compuestos del clínker, según la reacción (A):



dando lugar, además, a un incremento de los grupos OH (I) y, por tanto, del valor del pH llegando a alcanzar valores mayores de 11,5 en los medios en donde han estado las probetas hechas con cemento; a 10 las probetas hechas con las mezclas

composants du clinker, d'après la réaction (A):

donnant lieu encore à un accroissement des groupes OH (I) et ainsi de la valeur du pH, pouvant atteindre des valeurs plus grandes que 11,5 dans les solutions où les éprouvettes en ciment ont été immergées, à 10 pour les éprouvettes élaborées avec mélanges

TABLA 3

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial ASTM

Evolución de la fase sólida formada, del pH y de los contenidos de Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I)
Agua de mar ASTM (D 1141-75): Ca (II) = 1,04 × 10⁻² moles/800 ml;
Mg (II) = 4,43 × 10⁻² moles/800 ml; SO₄ (II) = 2,44 × 10⁻² moles/800 ml;
Cl (I) = 44,2 × 10⁻² moles/800 ml; pH = 6,5

Système: ciment 2/laitier-eau de mer artificielle

Evolution de la phase solide, du pH et de la teneur de Ca (II), Mg (II), SO₄ (II) et Cl (I)
eau de mer ASTM (D 1141-75): Ca (II) = 1,04 × 10⁻² moles/800 ml;
Mg (II) = 4,43 × 10⁻² moles/800 ml; SO₄ (II) = 2,44 × 10⁻² moles/800 ml;
Cl (I) = 44,2 × 10⁻² moles/800 ml; pH = 6,5

Mezcla: cemento 2 escoria (en peso)	Edad días	Fase sólida		Disolu- ción pH	Ca (II), moles × 10 ⁻²			Mg (II), moles × 10 ⁻²			SO ₄ (II), moles × 10 ⁻²			Cl (I) moles × × 10 ⁻²
		g	DRX		Disolu- ción	Fase sólida	Suma	Disolu- ción	Fase sólida	Suma	Disolu- ción	Fase sólida	Suma	
100/0	56	2,42	Cc [†] -Ag-B [†]	12,1	4,30	1,39	5,69	n.d.	1,26	1,26	1,52	0,04	1,56	43,3
	90	3,29	Cc [†] -Ag	7,1	3,53	2,50	6,03	0,48	0,32	0,80	1,58	0,06	1,64	44,2
	180	3,55	Cc [†] -Ag-B [†]	9,4	4,01	2,09	6,10	0,13	1,60	1,73	1,57	0,05	1,62	44,2
	360	3,57	Cc [†] -Ag-B	12,3	5,07	2,50	7,57	n.d.	0,94	0,94	1,47	0,05	1,52	44,2
85/15	56	1,80	Cc [†] -Ag-B	11,8	3,74	1,22	4,96	n.d.	0,55	0,55	1,45	0,04	1,49	43,1
	90	1,82	Cc [†] -B	10,0	3,58	1,60	5,18	0,08	0,04	0,12	1,35	0,04	1,39	43,8
	180	2,14	Cc [†] -Ag-B [†]	11,9	3,87	1,35	5,22	n.d.	0,78	0,78	1,22	0,03	1,25	43,7
	360	4,17	Cc [†] -Ag-B	10,9	3,02	3,39	6,41	n.d.	0,50	0,50	0,88	0,07	0,95	44,2
65/35	56	0,98	Cc [†] -Ag	9,2	3,21	0,83	4,04	0,18	0,02	0,20	1,53	0,03	1,56	42,1
	90	1,23	Cc [†] -Ag	7,5	3,09	1,02	4,11	0,14	0,01	0,15	1,74	0,03	1,77	43,9
	180	1,51	Cc [†] -Ag	8,1	2,81	1,24	4,05	0,11	0,07	0,18	1,31	0,04	1,35	42,9
	360	2,51	Cc [†] -Ag [†]	8,3	2,53	2,18	4,71	0,11	n.d.	0,11	1,23	0,04	1,27	43,7
40/60	56	0,32	Cc-Ag [†]	8,0	1,97	0,24	2,21	1,38	0,02	1,40	1,91	n.d.	1,91	41,5
	90	0,67	Cc-Ag [†]	7,8	2,21	0,56	2,77	0,80	0,02	0,82	1,87	0,00 ₆	1,88	42,2
	180	1,07	Cc [†] -Ag-B	7,8	1,95	1,05	3,00	1,06	0,13	1,19	1,88	n.d.	1,88	43,4
	360	1,72	Cc-Ag [†]	7,9	1,89	1,38	3,27	1,41	0,10	1,51	1,97	0,01	1,98	43,7
30/70	56	0,42	Cc-Ag [†]	7,9	1,60	0,36	1,96	2,10	0,01	2,11	2,09	n.d.	2,09	42,0
	90	0,52	Cc-Ag [†]	7,9	1,70	0,42	2,12	2,13	0,03	2,16	2,16	n.d.	2,16	42,4
	180	0,71	Cc-Ag [†]	7,7	1,49	0,60	2,09	2,14	0,02	2,16	2,10	0,00 ₄	2,10	41,8
	360	1,32	Cc-Ag [†]	7,8	1,58	1,03	2,61	2,46	0,08	2,54	2,41	0,00 ₇	2,42	43,9

n.d. = no detectado; Cc = Calcita; Ag = Aragonito; B = Brucita.

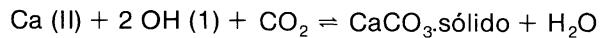
n.d. = pas dosé; Cc = Calcite; Ag = Aragonite; B = Brucite.

cemento/escoria = 85/15 y a 7,5 e inferior a 9,5 en los correspondientes a las restantes series de probetas de mortero.

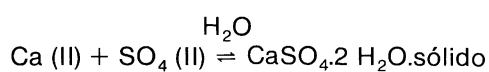
Las cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disueltas son función de las que se formen en las mencionadas reacciones de hidratación que, a su vez, dependen de las mezclas cemento/escoria utilizadas en la fabricación de las diversas series de probetas de mortero; parte del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado reacciona con la escoria dando los compuestos de calcio correspondientes y otra parte experimenta, en las probetas, la reacción de carbonatación.

El equilibrio (A) se ve afectado, en este caso, por la presencia de los iones presentes en el agua de mar artificial no comunes, distintos del Ca (II) de un modo especial, y además por la existencia de otros iones o compuestos que dan lugar a reacciones de precipitación con los iones Ca (II) o con los iones OH (I) del mencionado equilibrio (A), como sucede con los iones Mg (II), SO_4 (II) y con el CO_2 , según:

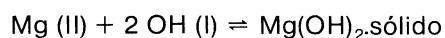
(B)



(C)



(D)



que producen, en un grado determinado, la disminución de iones Ca (II) y OH (I) en la disolución favoreciendo, asimismo, la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el avance de las reacciones de hidratación; fenómenos que, a su vez, son función del tiempo de conservación-ataque para cada mezcla, como se puede apreciar en la tabla 1 y en las figuras 3 y 5. Todos estos fenómenos hacen que las cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disueltas en estos sistemas (cemento/escoria-agua de mar artificial) sean superiores a las correspondientes a los sistemas cemento/escoria-agua potable filtrada (figuras 3 y 5).

Las cantidades de Ca (II) = $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto, que se encuentran en la disolución y en la nueva fase sólida, en cada caso, disminuyen bruscamente conforme lo hace el contenido de cemento en la mezcla utilizada para fabricar las diversas series de probetas de mortero (figuras 3 y 5). Si además del Ca (II) mencionado se considera el que existe en el agua de mar artificial ($1,04 \times 10^{-2}$ moles/800 ml) —es decir, el Ca (II) presente en la fase líquida más en la nueva fase sólida— se aprecia que para cada edad en el sistema cemento 1/escoria-agua de mar artificial y para

ciment/laitier = 85/15 et 7,5 et inférieur à 9,5 dan ceux correspondant aux séries d'éprouvettes de mortier restantes.

Les quantités de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissoutes sont fonction de celles qui vont se former dans les réactions d'hydratation qui, à leur tour, dépendent des mélanges ciment/laitier utilisés dans la fabrication des diverses séries d'éprouvettes de mortier; une partie du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formé, réactionne avec le laitier donnant les composants de calcium correspondants, et une autre partie expérimente, dans les éprouvettes, la réaction de carbonatation.

L'équilibre (A) est affecté, en ce cas là, par la présence des ions dans l'eau de mer artificielle non communs, différents du Ca (II) d'une façon spéciale, et encore par l'existence d'autre ions ou composants qui donnent lieu à des réactions de précipitation avec les ions Ca (II) ou avec les ions OH (I) de l'équilibre (A) mentionné, comme il arrive dans les ions Mg (II), SO_4 (II) et avec le CO_2 , qui forment:

qui produisent, dans un degré déterminé, la diminution des ions Ca (II) et OH (I) dans la solution favorisant, de même, la solubilité du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la progression des réactions d'hydratation, phénomènes qui, à leur tour, sont fonction du temps de conservation-attaque pour chaque mélange comme on peut l'apprécier dans les tableaux 2 et 3 et dans les fig. 3 et 5. Tous ces phénomènes agissent sur les quantités de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissoutes dans ces systèmes ciment/laitier-eau douce, (fig. 3 et 5).

Les quantités de Ca (II) = $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissout, qui se trouvent dans la solution et dans la nouvelle phase solide, dans chaque cas, diminuent brusquement, à mesure que la teneur de ciment dans le mélange utilisé pour élaborer les différentes séries d'éprouvettes de mortier diminue (fig. 3 et 5). Si, en plus du Ca (II) mentionné, on tient compte de celui qui existe dans l'eau de mer artificielle ($1,04 \times 10^{-2}$ moles/800 ml) —c'est à dire, le Ca (II) présent dans la phase liquide en plus de celui de la phase solide— il apparaît que pour chaque âge dans le système ciment 1/laitier-eau de mer

la primera edad en el sistema cemento 2/escoria-agua de mar artificial, dichas cantidades se encuentran alineadas, prácticamente, en una recta que une los puntos correspondientes al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto de las series de probetas hechas con cemento 1 ó 2, sin adición de escoria, más el del agua de mar, en ordenadas y el de mezcla teórica cemento/escoria = 0/100, cuando no hay cemento, en abscisas; se trata por consiguiente de un fenómeno aditivo (figuras 4 y 6).

Las cantidades totales de Ca (II) <> $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto, para cada mezcla y para todas las edades, más el Ca (II) del agua de mar de los sistemas estudiados, se encuentran en los entornos representados en la figura 7, en donde se incluyen los valores medios experimentales para cada mezcla y los valores calculados para cada mezcla a partir del valor medio que corresponde al sistema parcial cemento (100 %)-agua de mar artificial. En dicha figura se puede observar que las cantidades de Ca (II) son función de la cantidad de cemento en la mezcla utilizada para fabricar las series de probetas de

artificielle et pour le premier âge dans le système ciment 2/laitier-eau de mer artificielle, ces quantités se trouvent alignées, pratiquement, sur une ligne droite qui unit les points correspondant au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissout, des séries d'éprouvettes faites en ciment 1 et 2, sans addition de laitier, plus celui de l'eau de mer, en ordonnées, et celui du mélange théorique ciment/laitier = 0/100, lorsqu'il n'y a pas de ciment, en abscisses; il s'agit par conséquent d'un phénomène additif (fig. 4 et 6).

Les quantités totales de Ca (II) <> $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissout, pour chaque mélange et pour tous les âges, plus le Ca (II) de l'eau de mer des systèmes étudiés, se trouvent aux environnements représentés dans la figure 7, où sont incluses les valeurs moyennes expérimentales pour chaque mélange et les valeurs calculées pour chaque mélange à partir de la valeur moyenne qui correspond au système partial ciment (100 %)-eau de mer artificielle. Dans cette figure on peut observer que les quantités de Ca (II) sont fonction de la quantité de ciment dans le mélange employé pour élaborer les séries d'éprouvettes de

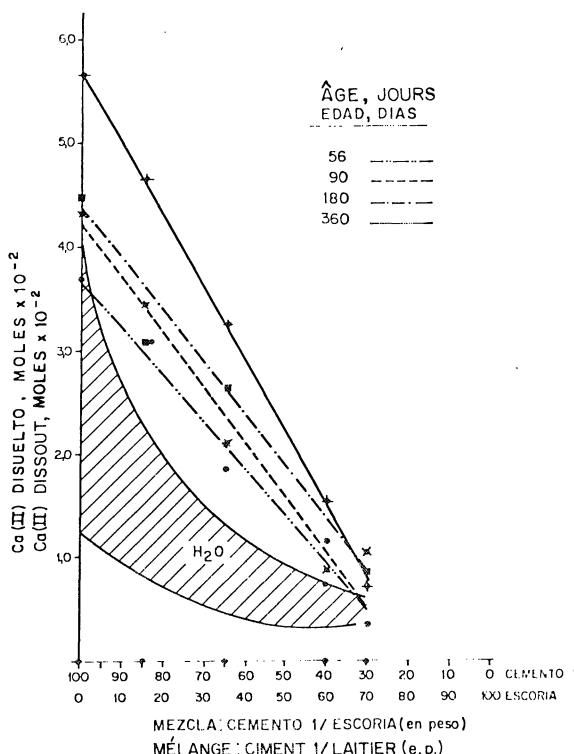


Fig. 3.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial ASTM. Evolución del contenido de Ca (II) disuelto.

Fig. 3.—Système: ciment 1/laitier-eau de mer artificielle. Ca (II) dissout. Evolution teneur.

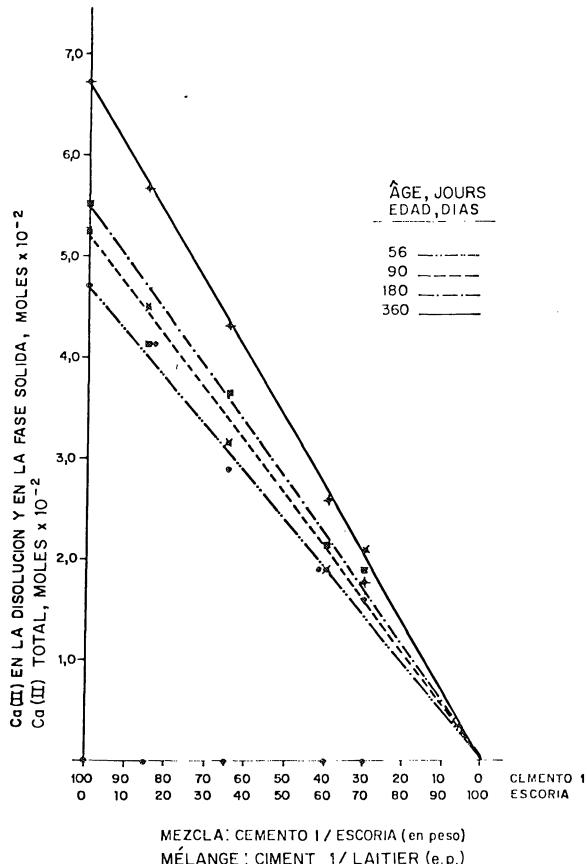


Fig. 4.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial ASTM. Evolución del contenido de Ca (II) total.

Fig. 4.—Système: ciment 1/laitier-eau de mer artificielle. Ca (II) total. Evolution teneur.

mortero y que, como se ha señalado anteriormente, responden a una función lineal cuyos puntos de corte con los ejes de ordenadas y abscisas son los correspondientes al valor medio experimental del sistema cemento (100 %)-agua de mar y al de la mezcla cemento/escoria = 0/100 (no hay cemento).

Por DRX (3) (4) se ha puesto de manifiesto que en las fracciones enriquecidas (cemento hidratado-atacado) extraídas de las probetas de mortero hechas con cemento y con las mezclas que tienen el menor contenido de escoria (15 %), sumergidas en agua de mar, existen los picos del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mientras que en los casos restantes no se han detectado, porque en estado naciente ha reaccionado (el hidróxido de calcio) parcialmente con la escoria y con el CO_2 disuelto en el agua de mar para dar los compuestos de calcio correspondientes en la probeta; el resto se ha disuelto en el agua de mar. Como las

mortier et qui, comme il a été signalé précédemment, répondent à une fonction linéaire dont les points d'intersection aux axes des ordonnées et abscisses sont correspondantes à la valeur moyenne expérimentale du système ciment (100 %)-eau de mer, et au mélange ciment/laitier = 0/100 (il n'y a pas de ciment).

Pour les DRX (3) (4), il a été mis en évidence que dans les fractions enrichies (ciment hydraté-attaqué) extraites des éprouvettes de mortier fabriquées avec ciment et avec les mélanges ayant la plus petite teneur en laitier (15 %), immergées dans l'eau de mer, les pics du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ existent, tandis que, dans les autres cas, ceux-ci n'ont pas été détectés puisque, dès la naissance, l'hydroxyde de calcium a partiellement réagi avec le laitier et avec le CO_2 dissout dans l'eau de mer pour donner les composants de calcium correspondants dans l'éprouvette; le reste s'est dissout dans l'eau de mer.

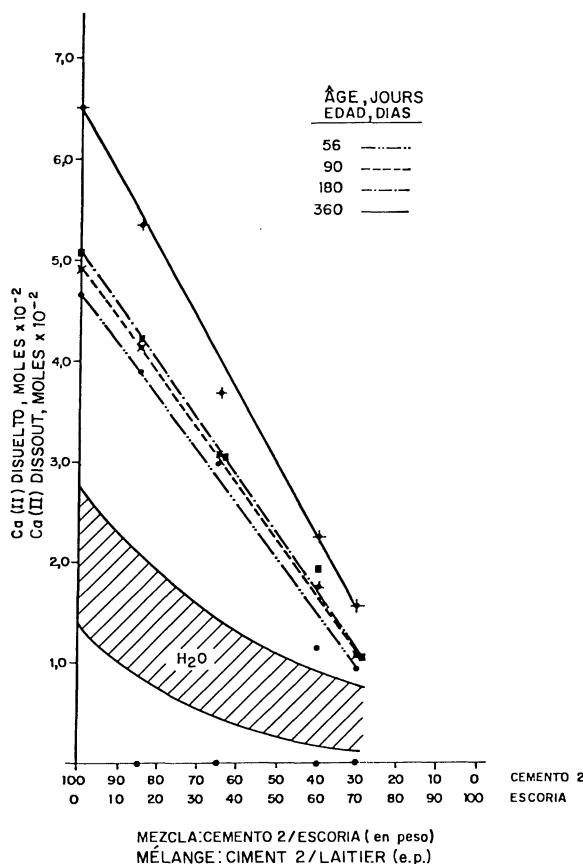


Fig. 5.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial ASTM. Evolución del contenido de Ca (II) disuelto.

Fig. 5.—Système: ciment 2/laitier-eau de mer artificielle. Ca (II) dissout. Evolution teneur.

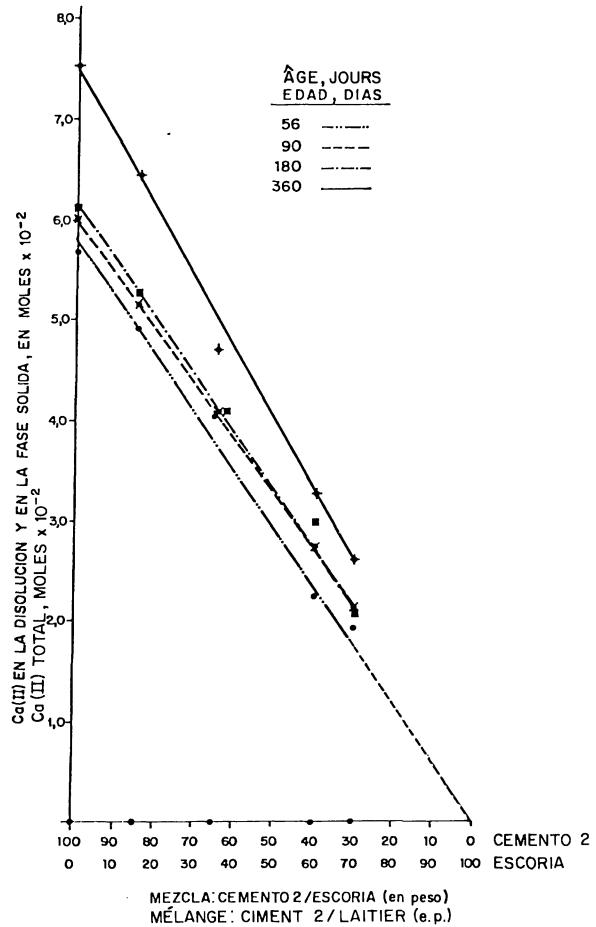


Fig. 6.—Sistema: Cemento 2/escoria agua de mar artificial ASTM. Evolución del contenido de Ca (II) total.

Fig. 6.—Système: ciment 2/laitier-eau de mer artificielle. Ca (II) total. Evolution teneur.

cantidades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto, teniendo en cuenta el Ca (II) presente en el agua de mar artificial, responden cuantitativamente a los contenidos de cemento de las mezclas utilizadas (figura 7 y tabla 4), se considera que este fenómeno es debido al avance de las reacciones de hidratación que han proporcionado el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ necesario para que tengan lugar las reacciones mencionadas.

Parte del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto ha reaccionado, en medio básico fuerte, con el CO_2 del agua de mar artificial según el equilibrio (B), por alcanzarse el producto de solubilidad ($4,8 \times 10^{-9}$), precipitando CaCO_3 como calcita y como aragonito de acuerdo con las condiciones del medio que se han estudiado en (3) (4), dando lugar, en gran parte, a la formación de la nueva fase sólida, ya que el Mg (II) ha precipitado en cantidades menores de $0,15 \times 10^{-2}$ moles o no ha precipitado, como se verá más adelante. Las cantidades de la nueva fase sólida son función del tiempo de conservación-ataque para cada mezcla y, para una misma edad, de la mezcla utilizada en la fabricación de las series de probetas de mortero; en definitiva, dependen, de un modo especial, del grado de carbonatación de la disolución y, por consiguiente, de la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelta (tablas 2 y 3).

4.2. Evolución del contenido de Mg (II)

El contenido de Mg (II) del agua de mar artificial ($4,43 \times 10^{-2}$ moles/800 ml), en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con los cementos 1 y 2 y con las mezclas que tienen el menor contenido de escoria (15 %), prácticamente, ha desaparecido, habiendo precipitado como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tanto en las probetas de mortero como en la disolución, dando lugar a la nueva fase sólida, junto con la calcita y el aragonito, como se ha probado por DRX (3) (4).

El Mg (II) que existe en el agua de mar artificial reacciona, a $\text{pH} > 10$, con los iones OH (I) del equilibrio (A), según la reacción (D), precipitando como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por cumplirse $[\text{Mg} (\text{II})] [\text{OH} (\text{I})]^2 > \text{Ps}$ ($1,8 \times 10^{-11}$); esta reacción lleva consigo una disminución del pH. En los medios mencionados anteriormente, que tienen un $\text{pH} > 10,5$, se ha producido dicha reacción, habiéndose detectado el compuesto cristalino brucita (3) (4) en la nueva fase sólida, en donde el Mg (II) se encuentra en cantidades menores de $1,80 \times 10^{-2}$ moles (en la fase líquida se encuentra en cantidades menores de $0,5 \times 10^{-2}$ moles); el Mg (II) restante ha precipitado en el seno de las probetas de mortero como brucita (2), según el equilibrio (E):

Comme les quantités de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissoutes —on tient compte de Ca (II) qui existe dans l'eau de mer artificielle— répondent quantitativement aux contenus de ciment des mélanges utilisés (fig. 7 et Tableau 4), nous considérons que ce phénomène est dû à la progression des réactions d'hydratation qui ont fourni le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nécessaire pour que les réactions mentionnées aient lieu.

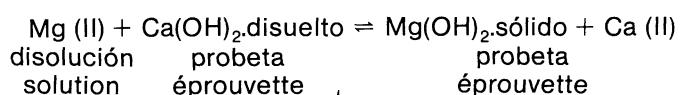
Une partie du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissout a réagi, en milieu basique fort, avec le CO_2 de l'eau de mer artificielle d'après l'équilibre (B) parce que le produit de solubilité atteint ($4,8 \times 10^{-9}$), précipitant CaCO_3 comme calcite et comme aragonite en accord avec les conditions du milieu étudié en (3) (4), donnant lieu, en grande partie, à la formation de la nouvelle phase solide, étant donné que le Mg (II) ha précipité en quantités plus petites que $0,15 \times 10^{-2}$ moles, ou il n'a pas précipité, comme nous verrons plus tard. Les quantités de la nouvelle phase solide sont fonction du temps de conservation-attaque pour chaque mélange, et, pour un même âge, du mélange utilisé dans la fabrication des séries d'éprouvettes de mortier; en définitive elles dépendent, spécialement, du degré de carbonatation de la solution et, par conséquent, de la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissoute (Tableaux 2 et 3).

4.2. Evolution de la teneur en Mg (II)

La teneur en Mg (II) de l'eau de mer artificielle ($4,43 \times 10^{-2}$ moles/800 ml), où ont été immergées les éprouvettes de mortier élaborées avec les ciments 1 et 2 et avec les mélanges qui ont le plus petit contenu de laitier (15 %), pratiquement, a disparu ayant précipité comme $\text{Mg}(\text{OH})_2$, et dans les éprouvettes de mortier et dans la solution, donnant lieu à la nouvelle phase solide, avec la calcite et l'aragonite, comme il a été démontré par DRX (3) (4).

Le Mg (II) existant dans l'eau de mer artificielle réagit, à $\text{pH} > 10$, avec les ions OH (I) de l'équilibre (A) d'après la réaction (D), qui précipite comme $\text{Mg}(\text{OH})_2$ parce que $[\text{Mg} (\text{II})] [\text{OH} (\text{I})]^2 > \text{Ps}$ ($1,8 \times 10^{-11}$); cette réaction a en elle-même une diminution du pH. Dans les solutions mentionnées plus haut, qui ont un $\text{pH} > 10,5$, cette réaction s'est produite, ayant détecté le composant cristallin brucite (3) (4) dans la nouvelle phase solide, où se trouve le Mg (II) en quantités plus petites que $1,80 \times 10^{-2}$ moles (dans la phase liquide on le trouve en quantités plus petites que $0,5 \times 10^{-2}$ moles); le Mg (II) restant a précipité au sein des éprouvettes de mortier comme brucite (2), d'après l'équilibre (E):

(E)



de tal modo que por cada mol de iones Mg (II) que ha precipitado, pasa al medio otro de

de telle sorte que pour chaque mol d'ions Mg (II) qui a précipité, un autre de Ca (II)

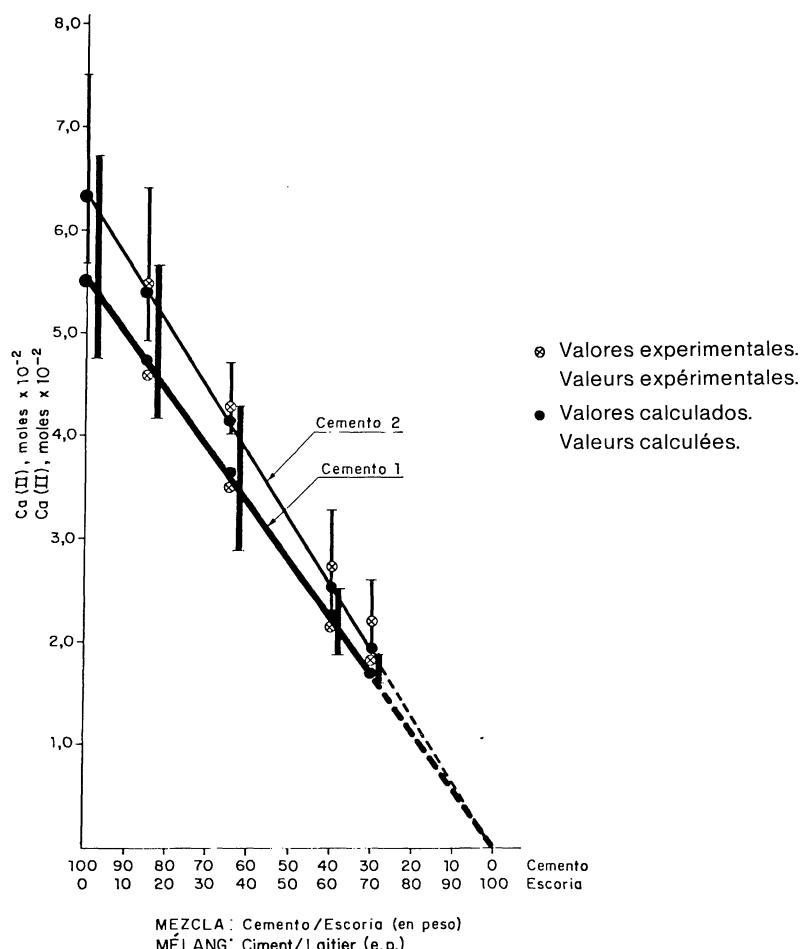


Fig. 7.—Sistema: cementos 1 y 2/escoria-agua de mar artificial ASTM. Evolución del contenido de Ca (II) total.

Fig. 7.—Système: ciment 1 et 2/laitier-eau de mer artificielle. Ca (II) total. Evolution teneur.

TABLA 4

 $\text{Ca (II), contenido total; moles} \times 10^{-2}$ $\text{Ca (II), teneur total; moles} \times 10^{-2}$

Mezcla: cemento/ escoria	Sistema			
	cemento 1/escoria		cemento 2/escoria	
	Experi- mental \bar{x}	Calcu- lado \bar{x}	Experi- mental \bar{x}	Calcu- lado \bar{x}
100/0	5,55	5,55	6,35	6,35
85/15	4,60	4,71	5,44	5,40
65/35	3,50	3,60	4,23	4,13
40/60	2,12	2,22	2,75	2,54
30/70	1,85	1,67	2,20	1,91

TABLA 5

 $\text{SO}_4 \text{ (II), desaparecido; moles} \times 10^{-2}$ $\text{SO}_4 \text{ (II), disparue; moles} \times 10^{-2}$

Mezcla: cemento/ escoria	Sistema			
	cemento 1/escoria		cemento 2/escoria	
	Experi- mental \bar{x}	Calcu- lado \bar{x}	Experi- mental \bar{x}	Calcu- lado \bar{x}
100/0	1,32	1,32	0,85	0,85
85/15	1,37	1,12	1,17	0,72
65/35	1,05	0,86	0,95	0,55
40/60	0,44	0,53	0,53	0,34
30/70	0,20	0,40	0,25	0,26

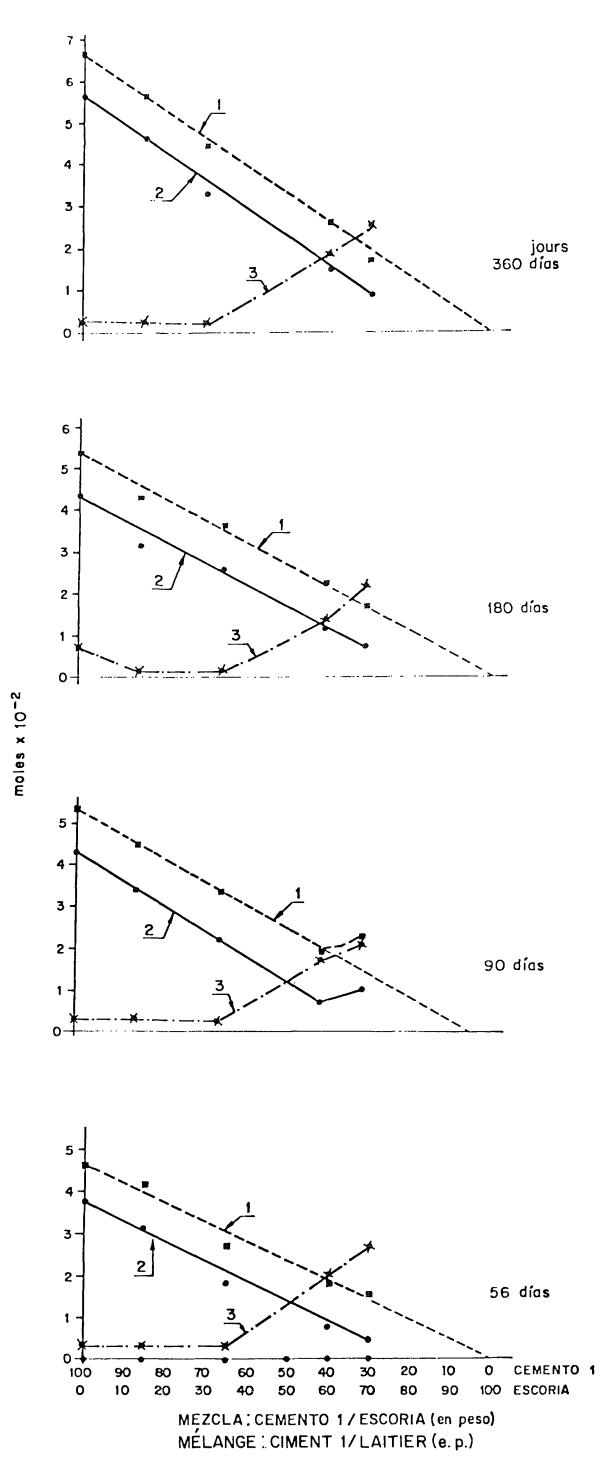


Fig. 8.—Sistema: cemento 1/escoria-agua de mar artificial. Evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II).

Fig. 8.—Système: ciment 1/laitier-eau de mer artificielle. Ca (II) et Mg (II); evolution teneur.

Gráfica 1.—Ca (II) en la disolución + Ca (II) en la fase sólida.— Ca (II) en la disolución = Ca (II) que procede del Ca(OH)₂ disuelto + Ca (II) del agua de mar.

Grafique 1.—CA (II) solution + Ca (II) phase solide. Ca (II) solution = Ca (II) dissout (solution) + Ca (II) eau de mer.

Gráfica 2.—Ca (II) disuelto, que procede del Ca(OH)₂ = Ca (II) en la disolución + Ca (II) en la fase sólida.

Graphique 2.—Ca (II) dissout = Ca (II) solution + Ca (II) phase solide.

Gráfica 3.—Mg (II) en la disolución + Mg (II) en la fase sólida.

Graphique 3.—Mg (II) solution + Mg (II) phase solide.

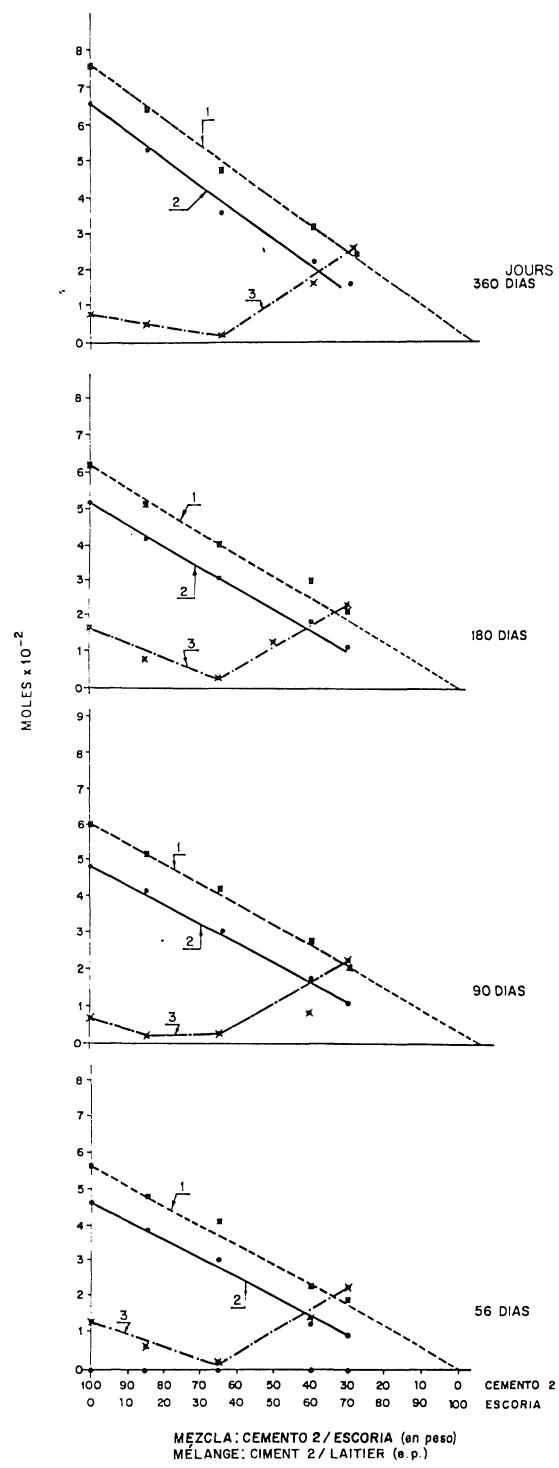


Fig. 9.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial. Evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II).

Fig. 9.—Système: ciment 2/laitier-eau de mer artificielle. Ca (II) et Mg (II); evolution teneur.

Gráfica 1.—CA (II) solution + Ca (II) phase solide. Ca (II) solution = Ca (II) dissout (solution) + Ca (II) eau de mer.

Gráfica 2.—Ca (II) disuelto, que procede del Ca(OH)₂ = Ca (II) en la disolución + Ca (II) en la fase sólida.

Graphique 2.—Ca (II) dissout = Ca (II) solution + Ca (II) phase solide.

Gráfica 3.—Mg (II) en la disolución + Mg (II) en la fase sólida.

Graphique 3.—Mg (II) solution + Mg (II) phase solide.

Ca (II), el cual reacciona con los compuestos de la escoria o se encuentra en la fase líquida o en la nueva fase sólida. Por el contrario, en los medios (agua de mar artificial) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero fabricadas con las mezclas cemento/escoria = 65/35 - 40/60 y 30/70 (en peso) no ha precipitado en la disolución (no se ha detectado en la nueva fase sólida) por no darse las condiciones adecuadas ($\text{pH} < 10$) y no alcanzarse el Ps; dicho ion se encuentra en la disolución en cantidades inferiores a $0,2 \times 10^{-2}$ moles para la primera mezcla, a $2,9 \times 10^{-2}$ moles y superiores a $1,0 \times 10^{-2}$ moles para las otras dos mezclas que tienen los mayores contenidos de escoria (60 y 70 % en peso), habiendo precipitado el resto en las probetas de mortero (3) (4), en cantidades tales que dependen de la cantidad de Ca(OH)_2 generada en las reacciones de hidratación (figuras 8 y 9).

4.3. Evolución de los contenidos de Ca (II) y Mg (II)

En las figuras 8 y 9 se ha representado la evolución de los contenidos de los iones Mg (II) y Ca (II) en la disolución [Ca (II)] que procede del Ca(OH)_2 disuelto más Ca (II) del agua de mar] más en la nueva fase sólida, gráficas 1 y 3, además del Ca (II) en la disolución más en la nueva fase sólida que proceden del Ca(OH)_2 disuelto, gráfica 2, en función de la mezcla cemento/escoria utilizada para fabricar las series de probetas de mortero para cada período de conservación-ataque; en dichas figuras se aprecia que ambos contenidos están íntimamente relacionados, de tal modo que cuando el de uno disminuye el de otro aumenta y viceversa, existiendo un punto de cruce en las gráficas 2 y 3 que corresponde a las mezclas cemento 1/escoria = 40/60 (para dos edades) y 50/50 (para otras dos edades) y cemento 2/escoria = 40/60 (para las cuatro edades), en donde tiene lugar el equilibrio iónico: Ca (II) que pasa a la disolución = Mg (II) que desaparece de la disolución, en donde por cada mol de iones Ca (II) puesto en juego desaparece otro de iones Mg (II). En los casos de las probetas hechas con mezclas que tienen cantidades inferiores al 60 % de escoria, las cantidades de Ca (II) son superiores a las de Mg (II), ya que se genera más Ca(OH)_2 durante la hidratación, quedando libre, en parte, mayor cantidad que facilita la precipitación del Mg (II) y la disolución del Ca(OH)_2 ; por el contrario, en los casos de las probetas fabricadas con mezclas que tienen cantidades superiores de escoria (70 %) se invierte el fenómeno, quedando en la disolución más en la nueva fase sólida contenidos mayores de Mg (II) que de Ca (II) por no darse las condiciones para que

passee à la solution, lequel réagit avec les composants de laitier, ou bien se trouve dans la phase liquide ou dans la nouvelle phase solide. Au contraire, dans les solutions (eau de mer artificielle) où on été immergées les éprouvettes de mortier fabriquées avec les mélanges ciment/laitier = 65/35, 40/60 et 30/70 (en poids) n'ont pas précipité dans la solution (dans la nouvelle phase solide il n'a pas été détecté) les conditions adéquates n'y étant pas ($\text{pH} < 10$) et n'atteignant pas le Ps; cet ion se trouve dans la solution en quantités inférieures à $0,2 \times 10^{-2}$ moles pour la premier mélange, à $2,9 \times 10^{-2}$ moles et supérieures à $1,0 \times 10^{-2}$ moles pour deux de ces mélanges qui ont des contenus en laitier plus grands (60 et 70 % en poids), le reste ayant précipité dans les éprouvettes de mortier (3) (4), en des quantités telles qu'elles dépendent de la quantité de Ca(OH)_2 engendrées dans les réactions d'hydratation (fig. 8 et 9).

4.3. Evolution des teneurs en Ca (II) et Mg (II)

Dans les figures 8 et 9 nous avons représenté l'évolution des teneurs en ions Mg (II) et Ca (II) dans la solution [Ca (II) procédant du Ca(OH)_2 dissout, plus Ca (II) de l'eau de mer] plus dans la nouvelle phase solide, graphiques 1 et 3, en plus du Ca (II) dans la solutions plus dans la nouvelle phase solide procédant du Ca(OH)_2 dissout, graphique 2, en fonction du mélange ciment/laitier utilisé pour l'élaboration des séries d'éprouvettes de mortier pour chaque période de conservation-ataque; dans ces figures on apprécie que ces teneurs sont en relation intime de telle façon que lorsque l'une diminue, l'autre augmente et viceversa, existant un point de croisement dans les graphiques 2 et 3 qui correspond aux mélanges ciment 1/laitier = 40/60 (pour deux âges) et 50/50 (pour les autres deux âges) et ciment 2/laitier = 40/60 (pour les quatre âges), où a lieu l'équilibre ionique: Ca (II) à la solution = Mg (II) qui disparait de la solution, où, pour chaque mol d'ions Ca (II) mis en jeu, un autre d'ions Mg (II) disparait. Dans le cas des éprouvettes fabriquées avec mélanges qui ont des quantités de laitier inférieures à 60 %, les quantités de Ca (II) sont supérieures à celles de Mg (II), puisque durant l'hydratation une plus grande quantité de Ca(OH)_2 se produit, restant libre en partie une plus grande quantité qui facilite la précipitation du Mg (II) et la dissolution du Ca(OH)_2 ; par contre, dans les cas des éprouvettes fabriquées avec des mélanges qui ont des quantités supérieures de laitier (70 %) le phénomène est inversé, y restant dans la solution et dans la nouvelle phase solide des teneurs plus grandes de Mg (II) que de Ca (II) parceque il n'y a pas les conditions pour que le ion Mg (II) précipite, n'existant pas une quantité d'ions OH (-)

precipite el ión Mg (II), al no existir cantidad suficiente de iones OH (I), ya que no se ha generado la cantidad necesaria de Ca(OH)₂. Los hechos mencionados influyen en el grado de resistencia química de los cementos.

4.4. Evolución del contenido de SO₄ (II) y de Cl (I)

Los contenidos de iones SO₄ (II) e iones Cl (I) presentes en el agua de mar artificial ($2,44 \times 10^{-2}$ moles/800 ml y $44,2 \times 10^{-2}$ moles/800 ml, respectivamente) experimentan una disminución que está íntimamente ligada a las características del cemento y de la escoria, así como a la mezcla utilizada para fabricar las distintas series de probetas de mortero, y del tiempo de conservación-ataque, que influyen en la formación de compuestos a base de sulfatos (yeso secundario y ettringita) y de cloruros (sal de Friedel) en las probetas de mortero, como se probó por DRX (3) (4); en la nueva fase sólida no existen prácticamente compuestos a base de dichos iones, el contenido de SO₄ (II) —en todos los casos— es menor de $0,08 \times 10^{-2}$ moles.

La escoria (cantidad y características) ha influido en la formación de compuestos a base de sulfatos, y también de cloruros, ya que la gehelenita de la escoria al reaccionar con el Ca(OH)₂, generando en las reacciones de hidratación de la fracción clínker del cemento, da lugar a la formación de aluminato de calcio hidratado, como se señaló en (3) (4), que interviene en las reacciones correspondientes para dar ettringita y sal de Friedel, hechos que se han puesto de manifiesto en este trabajo y en (3) (4); las cantidades desaparecidas de iones SO₄ (II) en los medios en donde han estado las probetas hechas con las mezclas cemento/escoria = 85/15 y 65/35 (en peso) con los dos cementos han sido superiores a las correspondientes a la fracción clínker, cuyas cantidades desaparecidas han sido 22,3 % - 22,1 % y 62,5 % - 72,7 % mayores que las teóricas, según se trate del cemento 1 ó del cemento 2 (tabla 5).

5. CONCLUSIONES

Primera

En el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las diversas series de probetas de mortero hechas con los cementos 1 y 2 y con sus mezclas con escoria, se produce un aumento de la concentración de iones Ca (II) y del valor del pH, una disminución de la concentración de iones Mg (II), SO₄ (II) y Cl (I), así como la formación

suffisante, étant donné que la quantité nécessaire de Ca(OH)₂ ne s'est pas générée. Les faits mentionnés influent dans le degré de résistance chimique des ciments.

4.4. Evolution de la teneur de SO₄ (II) et de Cl (I)

Les teneurs d'ions SO₄ (II) et de Cl (I) dans l'eau de mer artificielle, ($2,44 \times 10^{-2}$ moles/800 ml et $44,2 \times 10^{-2}$ moles/800 ml, respectivement) subissent une diminution que est en liaison intime avec les caractéristiques du ciment et du laitier, ainsi que le mélange employé pour élaborer les différentes séries d'éprouvettes de mortier et du temps de conservation-attaque qui influent sur la formation de composants à base de sulfates (gypse secondaire et ettringite) et de chlorures (sel de Friedel) dans les éprouvettes de mortier, comme il a été prouvé par DRX (3) (4); dans la nouvelle phase solide il n'existe pratiquement pas de composants à base de ces ions, la teneur en SO₄ (II) —dans tous les cas— est plus petite que $0,08 \times 10^{-2}$ moles.

Le laitier (quantité et caractéristiques) a influencé la formation de composants à base de sulfates, et aussi de chlorures, puisque, lorsque la géhélenite du laitier réactionne avec le Ca(OH)₂ produit dans les réactions d'hydratation de la fraction clinker du ciment, il y a lieu à la formation d'aluminate de calcium hydraté, comme il a été signalé en (3) (4), qui intervient dans les réactions correspondantes pour donner de l'ettringite et du sel de Friedel, faits mis en évidence dans ce travail et dans (2) (4); les quantités d'ions SO₄ (II) disparues dans les solutions où ont été immergées les éprouvettes élaborées avec les mélanges ciment/laitier = 85/15 et 65/35 avec les deux ciments, ont été supérieures à celles correspondant à la fraction clinker 22,3 % - 22,1 % et 62,5 % - 72,7 %, dont les quantités disparues ont été plus grandes que les quantités calculées, selon qu'il s'agisse de ciment 1 ou de ciment 2 (Tableau 5).

5. CONCLUSIONS

Première

Dans l'eau de mer artificielle où son restées immergées les différentes séries d'éprouvettes de mortier élaborées avec les ciments 1 et 2 et avec ses mélanges avec laitier, il se produit un accroissement de la concentration d'ions Ca (II) et de la valeur du pH, une diminution de la concentration d'ions Mg (II), SO₄ (II) et Cl (I), ainsi que la formation d'une nouvelle

de una nueva fase sólida, que son función de la mezcla utilizada para fabricar las probetas de mortero y del tiempo de conservación-ataque.

Segunda

El contenido de Ca (II) en la fase líquida más en la nueva fase sólida, que procede del Ca(OH)₂ disuelto, aumenta con el tiempo de conservación-ataque, para cada mezcla cemento/escoria, y disminuye, para cada edad, conforme lo hace el contenido de cemento de la mencionada mezcla. Dicho contenido responde, prácticamente, a las cantidades teóricas referidas al contenido de cemento de las mezclas, calculadas a partir del valor experimental del Ca (II) <> Ca(OH)₂ disuelto correspondiente a las probetas hechas con cemento sin adición de escoria.

Tercera

El ion Mg (II) ha desaparecido, prácticamente, del agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento y con las mezclas que tienen el menor contenido de escoria (15 %); en estos medios, parte de dicho Mg (II) ha precipitado como hidróxido y el resto ha precipitado en las probetas de mortero.

Cuarta

La evolución de los contenidos de Ca (II) y de Mg (II) en el agua de mar están íntimamente ligados, de tal modo que cuando el del primero aumenta el del segundo disminuye y viceversa. Existe un punto que corresponde a una mezcla de cemento/escoria en donde tiene lugar el equilibrio Ca (II) = Mg (II).

Quinta

La adición de escoria a los cementos influye en la disminución de los contenidos de SO₄ (II) y Cl (I) del agua de mar artificial, formando los compuestos correspondientes. La mayor disminución ha tenido lugar en los medios en donde han estado las probetas hechas con las mezclas que tienen 15 y 35 % de escoria.

phase solide, qui sont fonction du mélange employé pour la fabrication des éprouvettes de mortier et du temps de conservation-attaque.

Deuxième

La teneur en Ca (II) dans la phase liquide plus dans la nouvelle phase solide, procédant du Ca(OH)₂ dissout, augmente avec le temps de conservation-attaque, pour chaque mélange ciment/laitier, et diminue, pour chaque âge, en même temps que le contenu en ciment du mélange mentionné. Cette teneur répond, pratiquement, aux quantités théoriques qui se réfèrent au contenu en ciment dans les mélange, calculées à partir de la valeur expérimentale du Ca (II) <> Ca(OH)₂ dissout, correspondant aux éprouvettes élaborées avec ciment sans addition de laitier.

Troisième

L'ion Mg (II) a disparu, pratiquement, de l'eau de mer artificielle où ont été immergées les éprouvettes de mortier fabriquées avec ciment et avec les mélanges qui ont le moindre contenu en laitier (15 %); dans ces solutions, une partie de ce Mg (II) a précipité comme hydroxyde et le reste a précipité dans les éprouvettes de mortier.

Quatrième

L'évolution des teneurs en Ca (II) et en Mg (II) dans l'eau de mer artificielle sont en liaison intime, de telle façon que, lorsque celle du premier augmente celle du second diminue et viceversa. Il existe un point qui correspond à un mélange ciment/laitier, où l'équilibre Ca (II) = Mg (II) à lieu.

Cinquième

L'addition de laitier aux ciments influence la diminution des teneurs en SO₄ (II) et Cl (I) de l'eau de mer artificielle, formant les composants correspondants. La plus grande diminution a eu lieu dans les solutions où sont restées immergées les éprouvettes fabriquées avec les mélanges contenant 15 et 35 % de laitier.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GASPAR-TEBAR, D.; SAGRERA-MORENO, J. L. y GONZALEZ-VILA, V. (1985): Contribución al estudio de la resistencia química de los cementos. Comportamiento mecánico de un cemento portland resistente al yeso (1.^a parte). Materiales de Construcción; abril, mayo, junio, 198, 31-41.

- (2) GASPAR-TEBAR, D.; SAGRERA-MORENO, J. L. y GONZALEZ-VILA, V. (1985): Contribución al estudio de la resistencia química de los cementos. Comportamiento mecánico de un cemento portland resistente al yeso (2.^a parte). Materiales de Construcción; octubre, noviembre, diciembre, 200, 49-66.
- (3) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L. (1982): Resistencia química del hormigón: XVI. Acción del agua de mar: influencia de la adición de escoria a un cemento portland de alta resistencia inicial. Estudio por DRX. Materiales de Construcción; abril, mayo, junio, 186, 39-60.
- (4) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L. (1982): Resistencia química del hormigón: XVIII. Acción del agua de mar: influencia de la adición de escoria a un cemento portland resistente al yeso. Estudio por DRX. Materiales de Construcción; octubre, noviembre, diciembre, 188, 37-58.
- (5) GASPAR-TEBAR, D.; SAGRERA-MORENO, J. L. y BERMEJO-MUÑOZ, M.^a F. (1981): Resistencia química del hormigón: XI. Contribución al estudio del sistema: cemento P-450-Y hidratado-agua desionizada. Materiales de Construcción; julio, agosto, septiembre, 183, 17-30.
- (6) BERMEJO-MUÑOZ, M.^a F.; SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D. (1981): Resistencia química del hormigón: XIII. Contribución al estudio del sistema cemento P-450-Y hidratado-disolución de sulfato de sodio. Materiales de Construcción, octubre, noviembre, diciembre, 184, 51-63.
- (7) GASPAR-TEBAR, D.; SAGRERA-MORENO, J. L. y BERMEJO-MUÑOZ, M.^a F. (1981): Resistencia química del hormigón: XIV. Contribución al estudio del sistema: cemento P-450-Y hidratado-disolución de sulfato de magnesio. Materiales de Construcción, octubre, noviembre, diciembre, 184, 65-82.
- (8) GARCIA DE PAREDES, P. (1967): Inalterabilidad de los conglomerantes al ataque de los sulfatos. Comparación de métodos para apreciarla. Cuadernos de Investigación del IETcc; pp. 11-14.
- (9) BICZOK, I. (1972): Corrosión y Protección del Hormigón. Edic. Urmo, Bilbao; pág. 211.

RECONOCIMIENTO

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

* * *

publicación del i.e.t.c.c.



Manuel Fernández Cánovas

Dr. Ingeniero de Construcción

Este libro, el primero en lengua castellana sobre **resinas epoxi** aplicadas a la construcción, está dirigido a arquitectos, ingenieros, constructores y aplicadores. En él, sobre una reducida base teórica imprescindible, se asienta toda una extensa gama de aplicaciones de gran interés.

El autor trabaja desde hace muchos años en el campo de la investigación, especialmente en el estudio de refuerzos y reparaciones estructurales realizados con **resinas epoxi**.

Con un lenguaje sencillo se tocan todos los problemas que pueden presentarse en la construcción y en los que la solución puede radicar en el correcto empleo de las **resinas epoxi**.

Se estudian los componentes de las formulaciones **epoxi**, sus propiedades físicas y químicas, y aplicaciones, deteniéndose, detalladamente, en las siguientes:

Unión de hormigón fresco a hormigón endurecido. -- Unión de hormigones entre sí. -- Inyecciones de fisuras y grietas. -- Unión de acero a hormigón. -- Barnices y pinturas. -- Las combinaciones brea-epoxi. -- Rvestimientos de depósitos alimenticios. -- Sellado de superficies cerámicas. -- Protección de tubos. -- Los suelos epoxi en sus diferentes variantes. -- Terrazo epoxi. -- Reparación de baches. -- Reparación de desperfectos en estructuras. -- Reparación de carreteras de hormigón. -- Juntas elásticas. -- Guardacantos de tableros de puentes. -- Refuerzos de pilares, vigas, forjados y zapatas, etc. -- Consolidación de suelos. -- Anclajes. -- Protección de aceros en pretensado.

Se termina con unos capítulos dedicados a la limpieza y preparación de las superficies según los materiales a unir; al control del estado superficial de éstos; a las condiciones de temperatura de aplicación; limpieza de los útiles de trabajo; precauciones en el manejo de los sistemas; almacenaje, mezcla y manejo de las formulaciones epoxi y métodos de ensayo de sistemas y aplicaciones epoxidicas.

Un volumen encuadrado en cartón plastificado con lomo de tela, de 17 x 24 cm, compuesto de 334 páginas y 158 figuras y fotografías.

Madrid, 1981.

Precios: España, 1.700 ptas.; extranjero, \$ USA 34.00.