

Resistencia química del hormigón

XIII.- Acción del agua de mar: influencia de la adición de escoria a un cemento portland resistente al yeso. Estudio por DRX

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

R E S U M E N

En el presente trabajo, continuación de otros, se estudia por DRX la evolución de las características estructurales de la fracción enriquecida (cemento hidratado-atacado) extraída de uno de los prismas de mortero (1:3) de 1 × 1 × 6 cm de las diversas series de probetas fabricadas con un cemento portland resistente al yeso (cemento 2) y con las mezclas cemento 2/escoria = 85/15, 65/35, 40/60 y 30/70, en peso, sumergidas en agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) durante 56, 90, 180 y 360 días —en esta etapa— después del periodo de curado (24 horas en un recinto saturado de humedad y hasta 22 días bajo agua potable filtrada). Así mismo, se estudia por DRX la composición estructural de las nuevas fases sólidas formadas en los medios de conservación-ataque (agua de mar) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero.

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

En los DRX de las nuevas fases sólidas se han detectado los picos de la calcita y del aragonito con intensidad variable, predominando los de una forma sobre los de otra según las condiciones del sistema y de un modo especial de la mezcla cemento 2/escoria empleada en la elaboración de las probetas de mortero; además, se han identificado los picos de la brucita en los diagramas de las fases sólidas correspondientes a los medios en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento 2 y con la mezcla que tiene el 15 % de escoria.

S U M M A R Y

In this work, which is a follow-up of others, the evolution of structural features of enriched fraction (attacked-hydrated cement) is studied by DRX, extracted from one of the mortar prisms (1:3) of 1 × 1 × 6 cm of the various series of test specimens made with a portland cement resistant to sulfate (cement 2) and with mixtures cement 2/scoria = 85/15, 65/35, 40/60 and 30/70, in weight, immersed in artificial sea water (ASTM D 1141-75) for 56, 90, 180 and 360 days-at this stage, following curing period (24 hours in a humidity saturated enclosure and up to 22 days under filtered drinking water). In addition, structural composition of the new solid phases formed in the preservation-attack media (sea water) was studied by DRX, where the mortar test pieces were immersed.

In the DRX of the various enriched fractions, the peaks of brucite, ettringite and calcite were identified with variable intensity in them all, and those of Friedel salt, gypsum and Portlandite in part. Intensity of these peaks depends on the mixture used when making the mortar test pieces and on the preservation-attack time.

In the DRX of the new solid phases, the peaks of calcite and aragonite were detected with variable intensity, and those of one form prevailed over those of another, depending on system conditions and particularly on the cement 2/scoria mixture used to elaborate the mortar test pieces; the brucite peaks were in addition identified in the diagrams of the solid phases corresponding to the media where the mortar test pieces made with cement 2 and the mixture which has 15 % scoria were immersed.

1. INTRODUCCION

En otros trabajos anteriores se estudió, por una parte, la evolución que experimenta la resistencia química por el método de Koch-Steinegger y las modificaciones sufridas por las resistencias mecánicas a flexotracción de las probetas de mortero (1:3) de 1 × 1 × 6

cm hechas con el cemento portland industrial resistente al yeso (cemento 2 <> P-450-Y), objeto del presente artículo, y con las mezclas cemento 2/escoria = 85/15 - 65/35 - 40/60 y 30/70, en peso, sumergidas en agua potable filtrada (*), unas series de 12 probetas, y en agua de mar artificial (ASTM D 1141-75 (**), otras series análogas, durante 56 - 90 - 180 y 360 días después de haberlas curado 24 horas en un recinto saturado de humedad y, a continuación, bajo agua potable filtrada durante 21 días (1) y, por otra parte, la composición estructural de las nuevas fases sólidas formadas en los medios de curado y de conservación (agua potable filtrada) en donde han estado sumergidas las mencionadas probetas de mortero, así como la evolución de las fases cristalinas de la fracción enriquecida (cemento hidratado) extraída de uno de los prismas de cada serie de probetas de mortero, correspondiente al sistema cemento 2/escoria-agua potable filtrada (2).

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

2. PARTE EXPERIMENTAL

Con el fin de conocer las modificaciones estructurales que han sufrido los compuestos cristalinos del cemento hidratado y de las mezclas hidratadas cemento 2/escoria = 85/15 65/35 - 40/60 y 30/70, sometidos a la acción del agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) durante 56 - 90 - 180 y 360 días, se ha realizado el estudio por difracción de rayos X de la fracción enriquecida extraída de una de las probetas de mortero de cada una de las series del sistema cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

De los materiales utilizados y características (cemento 2 y escoria, arena, agua de mar artificial y agua potable filtrada), de la técnica operatoria seguida para preparar las mezclas cemento 2/escoria, así como para curar y conservar las probetas de mortero de las diversas series en agua de mar artificial, se dió cuenta en (1).

La preparación de 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, así como de la fracción enriquecida extraída de uno de los prismas de mortero de las distintas series de probetas de mortero, se indica en (3).

Los diagramas de difracción de rayos X de la nueva fase sólida y de las fracciones enriquecidas se han obtenido por medio de un equipo Philips PW-1010, con una unidad de registro PW-1540, trabajando en las condiciones reseñadas en (4).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial

3.1. Estudio de la fase sólida formada

En los diagramas de difracción de rayos X (figuras 1 a 5) de la fase sólida formada en el agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero 1:3 de las distintas series, durante el período de conservación-ataque (56 - 90 - 180

(*) Sistema: cemento 2/escoria-agua potable filtrada.

(**) Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

y 360 días), se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos: brucita [$Mg(OH)_2$], calcita [$CaCO_3$] y aragonito [$CaCO_3$].

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

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

Los picos de la calcita, con intensidad variable, se han detectado en los DRX de las muestras de la fase sólida formada en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las diversas series de probetas durante las cuatro edades estudiadas.

La máxima intensidad de los picos de la calcita, muy parecida en los DRX de las cuatro edades, corresponde a la fase sólida formada en los medios de conservación-ataque (agua de mar artificial) de las series de probetas hechas con las mezclas cemento 2/escoria = = 100/0 - 85/15 y 65/35, en peso, y la mínima intensidad, para cada edad, se presenta en el diagrama de la fase sólida que aparece en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas hechas con la mezcla que tiene la mayor cantidad de escoria (70 %).

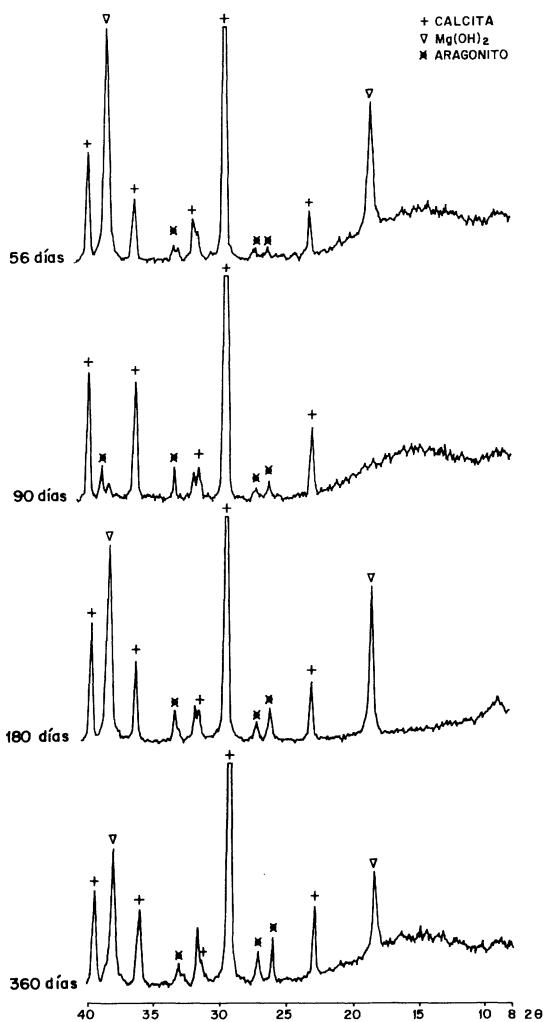


Fig. 1.—Sistema : cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla : cemento 2/escoria = 100/0 (en peso).
DRX de la fase sólida.

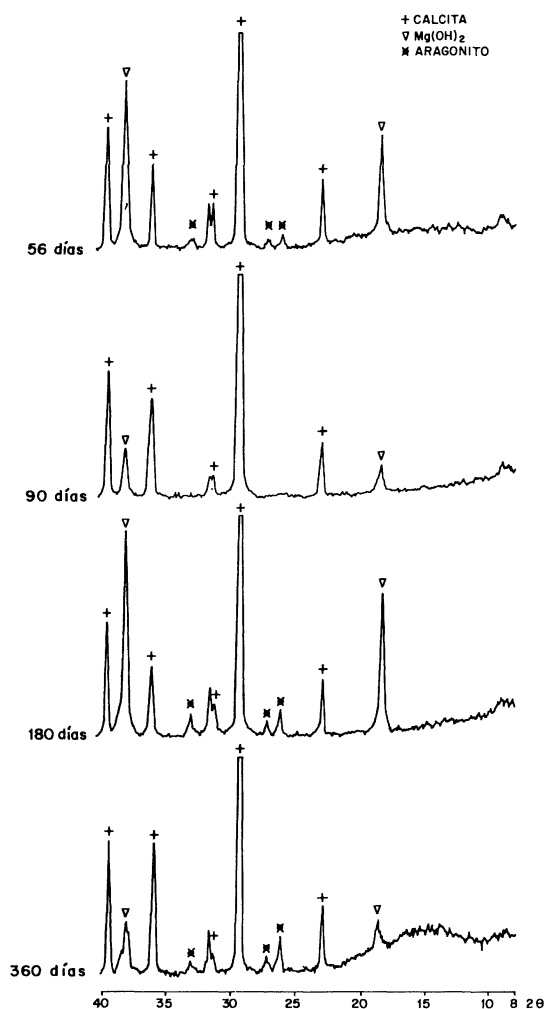


Fig. 2.—Sistema : cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla : cemento 2/escoria = 85/15 (en peso).
DRX de la fase sólida.

Los picos del aragonito, que también se han identificado en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de las diversas fases sólidas (excepto en la correspondiente a las series fabricadas con cemento 2/escoria = 85/15, en peso, para $t = 22 + 90$ días), presentan, por regla general, la mínima intensidad para cada edad en los DRX de las fases sólidas formadas en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las series de probetas hechas con cemento 2 y con la mezcla que tiene el menor contenido de escoria (15 %) y la máxima intensidad en los diagramas de la fase sólida que aparece en los medios en donde se sumergieron las series de probetas hechas con la mezcla que tiene el mayor contenido de escoria (70 %), así como las de la mezcla cemento 2/escoria = 40/60, en peso, en la mayoría de las edades. Como puede apreciarse, la intensidad de los picos del aragonito en los diversos diagramas de difracción de rayos X sigue una evolución simétrica a los de la calcita, de tal modo que cuando los picos de la calcita presentan la máxima intensidad, los del aragonito presentan la mínima y viceversa, cuando en los de la calcita es la mínima en los del aragonito es la máxima.

Los picos de la brucita se han puesto de manifiesto en los DRX de la fase sólida que aparece en los medios en donde han estado sumergidas las probetas hechas con cemento 2 (excepto para $22 + 90$ días; en este caso existe Mg (II) en la disolución), con la mezcla ce-

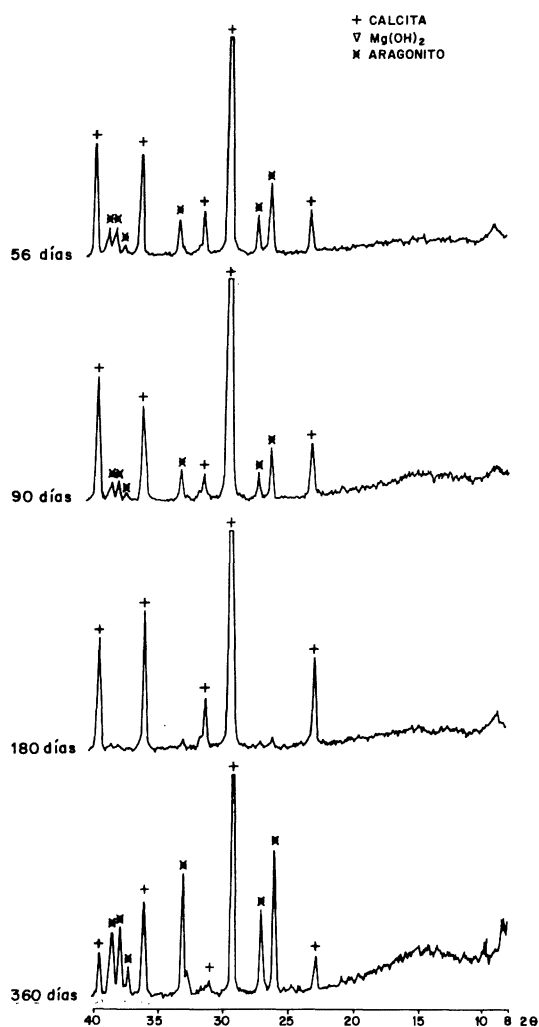


Fig. 3.—Sistema : cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla : cemento 2/escoria = 65/35 (en peso).
DRX de la fase sólida.

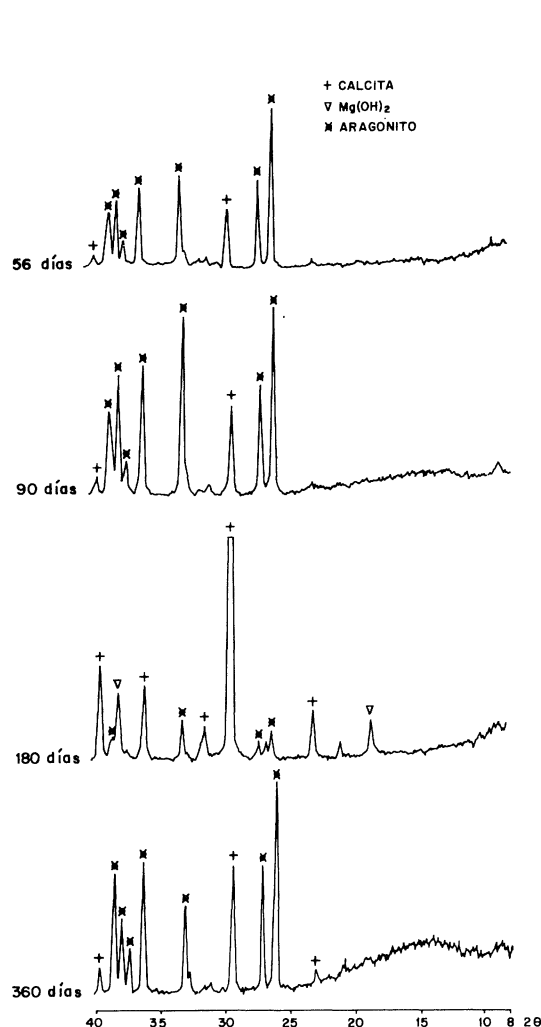


Fig. 4.—Sistema : cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla : cemento 2/escoria = 40/60 (en peso).
DRX de la fase sólida.

mento 2/escoria = 85/15, en peso, para todas las edades y 40/60, en peso, para $t = 22 + 180$ días. En estos casos el Mg (II) del agua de mar artificial, prácticamente, ha desaparecido.

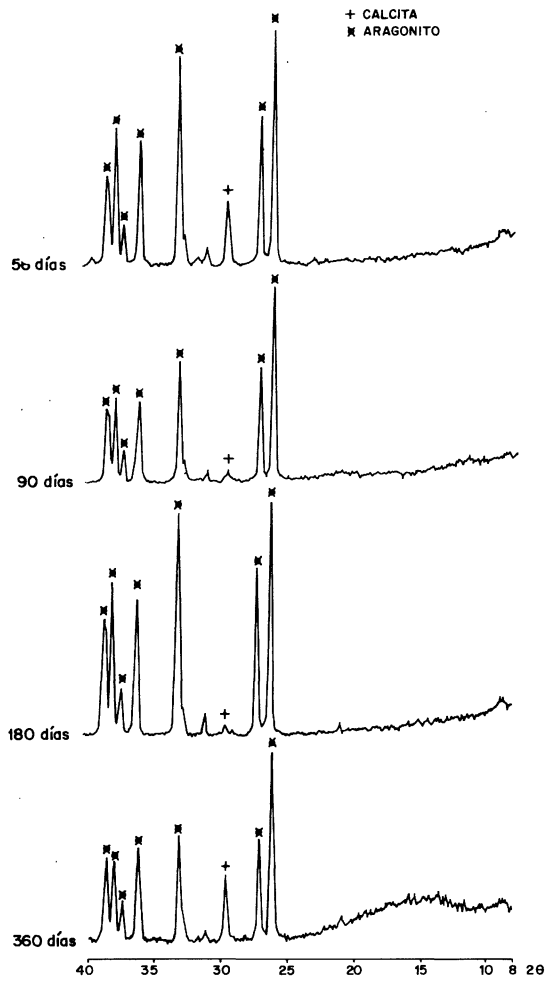


Fig. 5.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial.
Mezcla: cemento 2/escoria = 30/70 (en peso). DRX de la fase sólida.

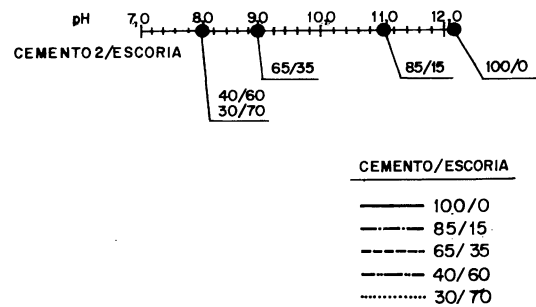


Fig. 6.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial.
Evolución de la cantidad de fase sólida y del pH.

TABLA 1

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial
Diagramas de difracción de rayos X de la fase sólida formada. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 2/escoria (en peso)	56 días			90 días			180 días			360 días		
	B	Ag	Cc	B	Ag	Cc	B	Ag	Cc	B	Ag	Cc
100/0	10	+	24	—	1	24	12	3	24	8	4	24
85/15	8	+	26	2	—	24	11	2	24	4	3	24
65/35	—	6	24	—	4	24	—	1	24	—	11	20
40/60	—	13	5	—	15	7	3	2	24	—	17	11
30/70	—	19	5	—	15	< 1	—	20	+	—	15	5

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

En la figura 6 se ha representado la cantidad de fase sólida formada, en gramos, en función del tiempo de conservación-ataque de cada una de las series estudiadas de las probetas de mortero, en donde puede observarse que la cantidad de dicha nueva fase sólida formada en el agua de mar artificial, en donde han estado sumergidas las mencionadas probetas de mortero, es:

- a) función de la mezcla utilizada en la fabricación de las probetas de mortero, disminuyendo para cada edad conforme aumenta la cantidad de escoria en la mezcla, o lo que es lo mismo, conforme disminuye la de clínker (excepto para la mezcla cemento 2/escoria = 85/15, en peso, para $t = 22 + 360$ días, que es la mayor).
- b) función del tiempo de conservación-ataque, para cada mezcla. Por regla general, dicha fase sólida aumenta conforme lo hace el tiempo de conservación-ataque; en el caso de la serie hecha con cemento 2 sin adición de escoria permanece prácticamente constante para 180 y 360 días.

Así mismo, en dicha figura 6 se señalan los valores más frecuentes del pH en los medios de conservación-ataque, para los distintos casos estudiados. El pH del agua de mar artificial, en donde han estado sumergidas las diversas series de probetas de mortero para las cuatro edades, se encuentra comprendido en los entornos 12,0 a 12,2 - 10,5 a 11,0 - 8,0 a 9,0 y 7,8 a 8,0 para las mezclas cemento 2/escoria = 100/0 (en peso) el primero, 85/15 (en peso) el segundo, 65/35 (en peso) el tercero, y 40/60 (en peso) y 30/70 (en peso) el cuarto.

3.2. Estudio de la fracción enriquecida

En los diagramas de difracción de rayos X (figuras 7 a 11) —que corresponden a la fracción enriquecida extraída de una de las probetas de mortero de las distintas series hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 100/0 (figura 7), 85/15 (figura 8), 65/35 (figura 9), 40/60 (figura 10) y 30/70 (figura 11), en peso, sumergidas después del período de curado en agua potable filtrada (1 + 21 días) y en agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) durante los períodos de conservación-ataque (56, 90, 180 y 360 días)— se han identificado los picos de los siguientes compuestos cristalinos: ettringita [$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$], sal de Friedel [$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$], yeso [$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$], portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] y calcita [CaCO_3], además de $\alpha\text{-SiO}_2$ que procede de la arena utilizada en la fabricación de las probetas de mortero, presentando las modificaciones que se señalan en los apartados siguientes.

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

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

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

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

- Mezcla: cemento 2/escoria = 100/0, en peso, (figura 7)

— *Ettringita*: los picos de este compuesto se han detectado en todos los DRX; su intensidad es mayor (1,5 a 6 veces) que la de los diagramas de las fracciones extraídas de las probetas análogas del sistema cemento 2/escoria-agua potable filtrada.

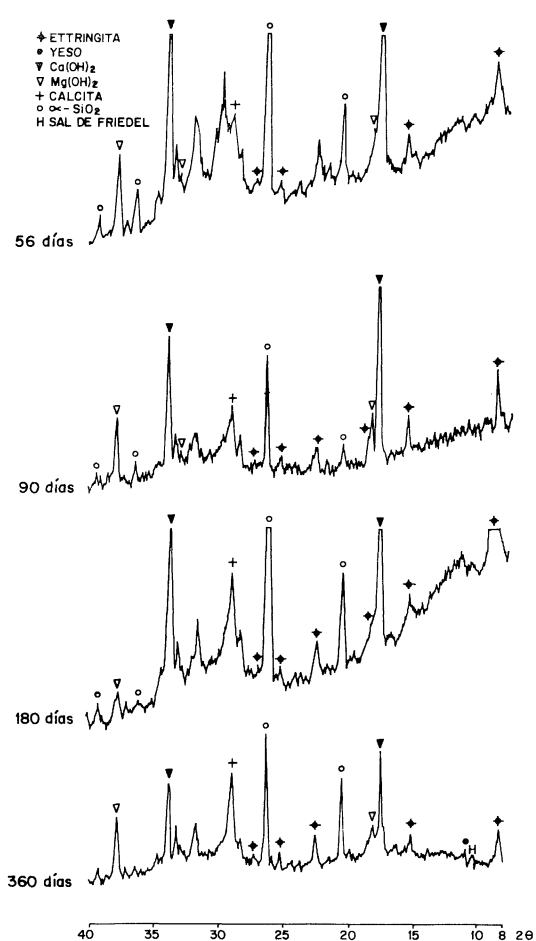


Fig. 7.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 2/escoria = 100/0 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

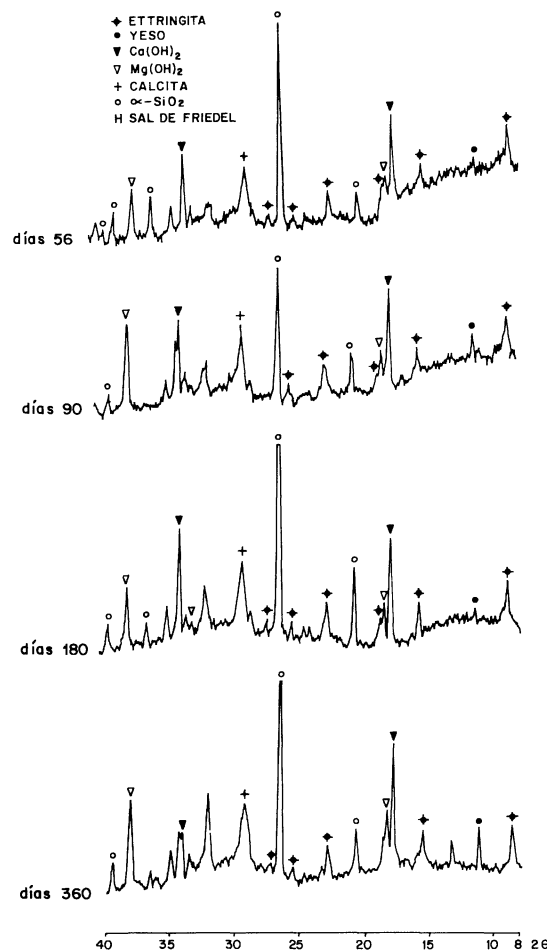


Fig. 8.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 2/escoria = 85/15 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

TABLA 2

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial
Ettringita: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa
de uno de los picos característicos

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

+ = Detectado.

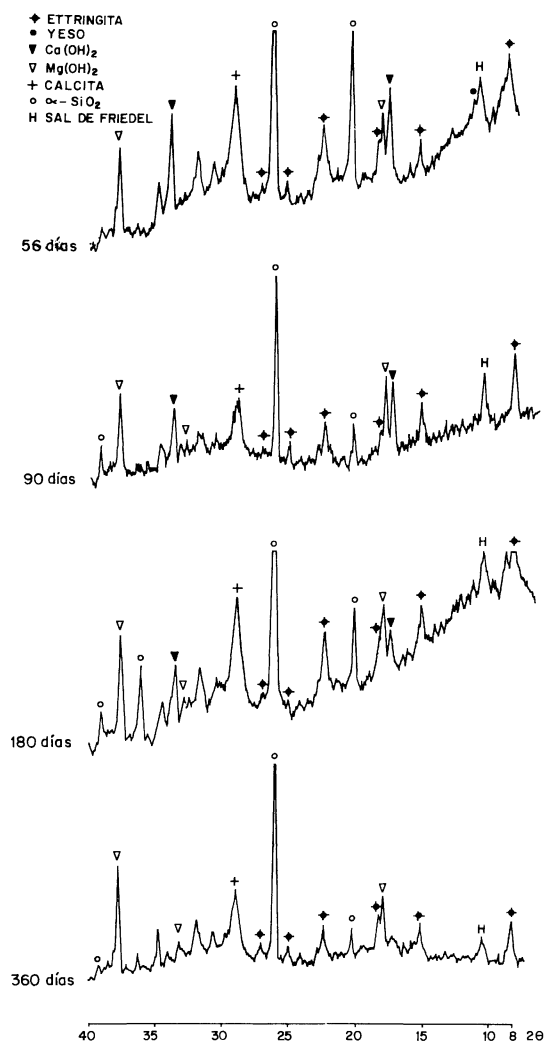


Fig. 9.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 2/escoria = 65/35 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

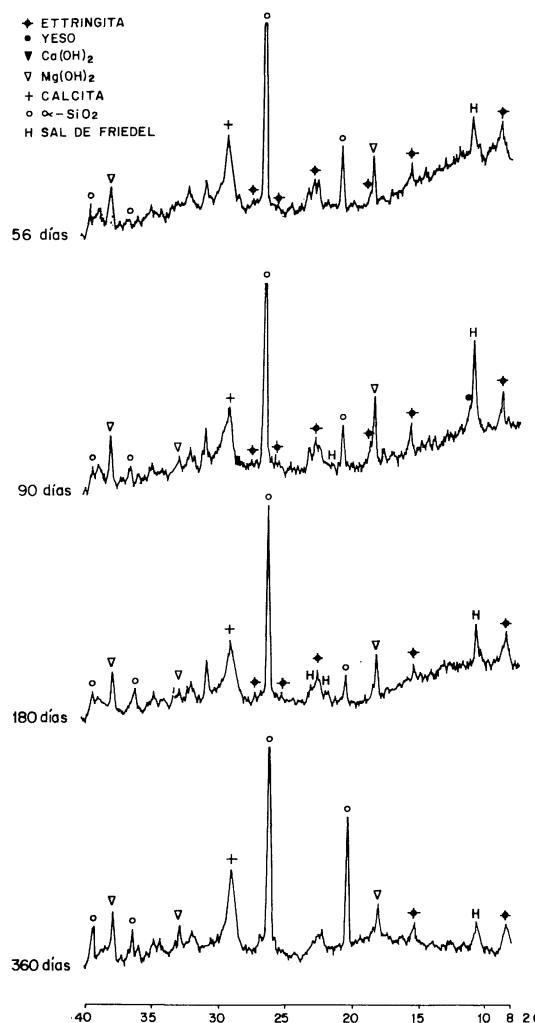


Fig. 10.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

Mezcla: cemento 2/escoria = 40/60 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

TABLA 3

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial
Sal de Friedel: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa
de uno de los picos característicos

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

— = No detectado. + = Detectado.

TABLA 4

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial
 Yeso: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa
 de uno de los picos característicos

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

— = No detectado. + = Detectado.

TABLA 5

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial
 Portlandita: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa
 de uno de los picos característicos

Cemento 2/escoria (en peso)	Edad, días			
	22 + 56	22 + 90	22 + 180	22 + 360
100/0	18 (18)	18 (13)	18 (16)	9 (15)
85/15	7 (9)	8 (14)	9 (15)	10 (5)
65/35	7 (5)	6 (10)	3 (6)	— (6)
40/60	— (2)	— (3)	— (3)	— (1)
30/70	— (3)	— (1)	— (1)	— (—)

— = No detectado.

TABLA 6

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial
 Brucita: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa
 de uno de los picos característicos

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

— Sal de Friedel: Los picos de la sal de Friedel, de pequeña intensidad, únicamente se han detectado en el DRX de la muestra correspondiente a la edad mayor ($t = 22 + 360$ días).

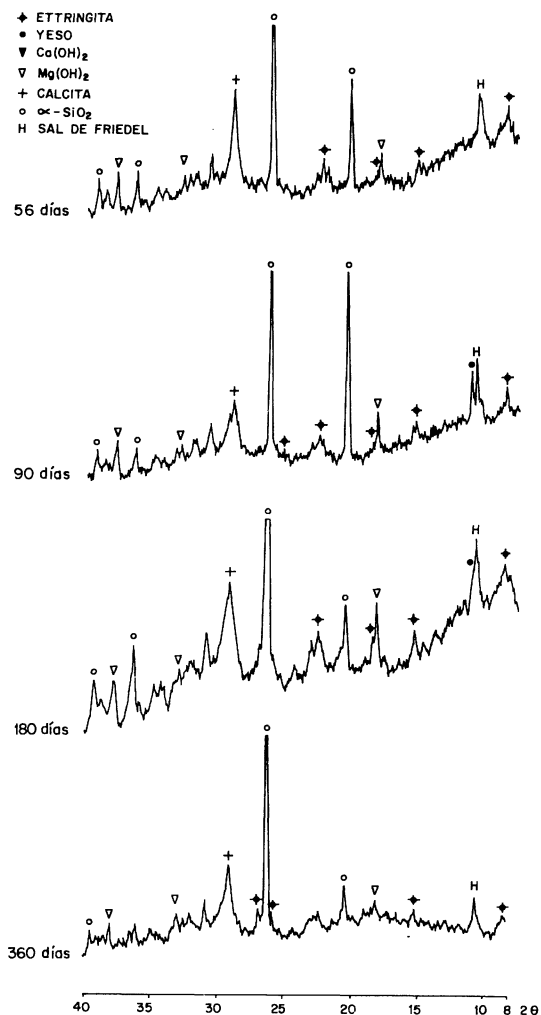


Fig. 11.—Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial.
Mezcla: cemento 2/escoria = 30/70 (en peso).
DRX de la fracción enriquecida.

— Yeso: Los picos de este compuesto, con pequeña intensidad, se han detectado en los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de las probetas sumergidas en agua de mar artificial durante 180 (probable) y 360 días.

— Portlandita: La intensidad de los picos de la portlandita, que aparecen en todos los DRX, alcanza el valor máximo en los diagramas de las muestras correspondientes a las tres primeras edades, disminuyendo a continuación. Dicha intensidad es mayor que la de los diagramas de las muestras análogas sumergidas en agua potable filtrada durante 90 y 180 días, del mismo orden para la primera edad (22 + 56 días) y menor para la cuarta (22 + 360 días).

— Brucita: Los picos de la brucita se han detectado en los DRX de las cuatro muestras extraídas de las correspondientes series de probetas de mortero, sumergidas en agua de mar artificial; su intensidad es del mismo orden en los diagramas de las tres primeras edades y ligeramente inferior en el de la cuarta.

— Calcita: Los picos de este compuesto se han detectado en todos los diagramas de difracción. Su intensidad, en los DRX de las muestras de las probetas sumergidas durante 360 días en agua de mar artificial y en agua potable filtrada, es del mismo or-

TABLA 7

Sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial
Calcita: diagramas de difracción de rayos X. Intensidad relativa de uno de los picos característicos

Cemento 2/escoria (en peso)	Edad, días			
	22 + 56	22 + 90	22 + 180	22 + 360
100/0	7 (4)	5 (4)	8 (5)	6 (6)
85/15	5 (4)	6 (4)	6 (4)	6 (11)
65/35	9 (4)	5 (4)	8 (4)	6 (16)
40/60	6 (4)	5 (5)	5 (7)	6 (16)
30/70	8 (4)	4 (6)	7 (7)	5 (20)

den; sin embargo, en los DRX de las muestras sumergidas en agua de mar artificial durante 56, 90 y 180 días es mayor que la de las series análogas sumergidas durante los mismos períodos de tiempo en agua potable filtrada.

- Mezcla: cemento 2/escoria = 85/15, en peso, (figura 8)
- Ettringita: Los picos de este compuesto, que se han detectado en los cuatro diagramas de difracción de rayos X, presentan mayor intensidad que la de los picos de las muestras análogas sumergidas en agua potable filtrada.
- Sal de Friedel: En este caso no se han detectado los picos de la sal de Friedel.
- Yeso: Los picos del yeso se han detectado en los cuatro DRX; su intensidad es mayor que la de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras análogas extraídas de las probetas sumergidas en agua potable filtrada.
- Portlandita: Los picos de la portlandita se han detectado en los cuatro DRX; la mayor intensidad corresponde a la muestra extraída de la probeta sumergida durante 360 días y la menor durante 56 días. Dicha intensidad es mayor en los diagramas de las muestras de las series de probetas sumergidas en agua potable filtrada durante 56, 90 y 180 días y menor durante 360 días.
- Brucita: Los picos de la brucita se han identificado en los cuatro diagramas de difracción de rayos X.
- Calcita: La intensidad de los picos de este compuesto, que se han identificado en los cuatro DRX, es análoga en los diagramas correspondientes a las muestras sumergidas durante 90 - 180 y 360 días y ligeramente superior que la del DRX de la primera edad. Dicha intensidad es superior que la de los diagramas de las muestras de las probetas sumergidas en agua potable filtrada durante las tres primeras edades y menor que los de la cuarta edad.
- Mezcla: cemento 2/escoria = 65/35, en peso, (figura 9)
- Ettringita: Los picos de la ettringita aparecen en todos los diagramas de difracción de rayos X; la intensidad de dichos picos, con relación a la de las muestras de las series de probetas análogas sumergidas en agua potable filtrada, es superior en los DRX correspondientes a las cuatro edades. Por otra parte, la intensidad de dichos picos en los diagramas de las muestras de las tres primeras edades de esta mezcla, es la máxima de todos los DRX del sistema cemento 2/escoria-agua de mar artificial.
- Sal de Friedel: Los picos de la sal de Friedel se han detectado en los DRX de las muestras de las cuatro series de probetas de esta mezcla.
- Yeso: Unicamente, se han detectado los picos de este compuesto en el DRX de la muestra que corresponde a la primera edad.
- Portlandita: Los picos de la portlandita se han detectado en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras extraídas de las series de probetas sumergidas durante 56 - 90 y 180 días en agua de mar artificial; su intensidad disminuye conforme aumenta el tiempo de conservación-ataque.
- Brucita: Los picos de este compuesto en los DRX de las muestras extraídas de las cuatro series de probetas de mortero fabricadas con esta mezcla, junto con los de las muestras de las probetas hechas con cemento 2/escoria = 40/60 (en peso) para $t =$

= 22 + 90 días y 85/15 (en peso) para $t = 22 + 360$ días, presentan la mayor intensidad de todos los diagramas del conjunto del sistema cemento 2/escoria-agua de mar artificial (ASTM).

- Calcita: La intensidad de los picos de la calcita, que se han detectado en los cuatro DRX, es del mismo orden o superior ($2 \times$) que en los diagramas de las muestras de las probetas análogas sumergidas en agua potable filtrada en las tres primeras edades y menor (2,6 veces) que en los de la cuarta edad.
- Mezcla: cemento 2/escoria = 40/60, en peso, (figura 10)
- Ettringita: Como en los casos anteriores, los picos de este compuesto aparecen en los DRX de las muestras correspondientes a las cuatro edades; su intensidad es mayor que en los diagramas de las muestras análogas sumergidas en agua potable filtrada.
- Sal de Friedel: Los picos de la sal de Friedel se han identificado en los cuatro diagramas de difracción de rayos X, presentando la mayor intensidad en el DRX correspondiente a la segunda edad (22 + 90 días).
- Yeso: En este caso se han detectado los picos del yeso en el DRX de la muestra que corresponde a la serie de probetas sumergidas durante 90 días.
- Portlandita: Los picos de este compuesto no se han detectado en los DRX correspondientes; por el contrario, en los DRX de las muestras análogas del sistema cemento 2/escoria-agua potable filtrada, sí se pusieron de manifiesto (2).
- Brucita: Los picos de la brucita se han detectado en los cuatro diagramas de difracción de rayos X.
- Calcita: La intensidad de los picos de este compuesto, que aparecen en los cuatro DRX, es superior y del mismo orden que la correspondiente a la de las muestras análogas del sistema cemento 2/escoria-agua potable filtrada en las dos primeras edades e inferior en las otras dos edades restantes.
- Mezcla: cemento 2/escoria = 30/70, en peso, (figura 11)
- Ettringita: La intensidad de los picos de la ettringita, que aparecen en los cuatro diagramas de difracción de rayos X, es superior que la correspondiente a las series análogas del sistema cemento 2/escoria-agua potable filtrada.
- Sal de Friedel: Los picos de este compuesto se han detectado en los cuatro DRX.
- Yeso: Los picos del yeso se han detectado en los DRX de las muestras extraídas de las probetas sumergidas en agua de mar artificial durante 90 y 180 días.
- Portlandita: En los DRX de las muestras de las probetas de mortero hechas con esta mezcla no se han detectado los picos de la portlandita; picos que aparecen en tres de los cuatro diagramas de las muestras análogas sumergidas en agua potable filtrada.
- Brucita: Los picos de la brucita se han detectado en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras correspondientes a las cuatro series de probetas, sumergidas en agua de mar artificial.
- Calcita: Los picos de la calcita se han detectado en los cuatro DRX; su intensidad, con relación a la de los picos de las muestras análogas del sistema cemento 2/escoria-agua

potable filtrada, es superior en la primera edad, del mismo orden en la tercera edad e inferior en la segunda y cuarta edad.

En resumen, para cada mezcla utilizada en la fabricación de las probetas de mortero (1:3) del sistema: cemento 2/escoria-agua de mar artificial (ASTM), se observa que la influencia del tiempo de conservación-ataque (56 - 90 - 180 y 360 días) de dichas probetas en la formación de los diversos compuestos cristalinos, identificados por DRX en la fracción enriquecida (pasta de cemento hidratado-atacado) extraída de las probetas de mortero, es mínima.

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

La adición de diversas cantidades de escoria al cemento 2 influye en la composición estructural de la fracción enriquecida (pasta de cemento), cuando las probetas de mortero (1:3) fabricadas con las distintas mezclas cemento 2/escoria se sumergen en agua de mar artificial (ASTM) (tablas 2 a 7); este fenómeno es función, a su vez, del tiempo de conservación-ataque.

• Edad: 22 + 56 días

- Ettringita: Los picos de este compuesto, que se han detectado en todos los diagramas de difracción de rayos X, presentan la máxima intensidad en el DRX de la muestra extraída de la probeta hecha con la mezcla cemento 2/escoria = 65/35, en peso; la menor intensidad corresponde a los diagramas de las muestras de las probetas fabricadas con las dos mezclas que tienen el mayor contenido de escoria (60 y 70 %). Dicha intensidad es mayor que la de las series análogas sumergidas en agua potable filtrada.
- Sal de Friedel: Los picos de este compuesto se han identificado en los DRX correspondientes a las muestras extraídas de las series de probetas hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 65/35, 40/60 y 30/70, en peso.
- Yeso: Únicamente, se han detectado los picos del yeso en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de las probetas hechas con las dos mezclas que tienen los menores contenidos de escoria (15 y 35 %).
- Portlandita: Los picos de la portlandita se han detectado en los DRX de las muestras extraídas de las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 100/0, 85/15 y 65/35, en peso; la intensidad de dichos picos disminuye conforme lo hace la cantidad de clínker en la mezcla o, lo que es lo mismo, aumenta la de escoria.
- Brucita: Los picos de este compuesto se han identificado en todos los DRX; la máxima intensidad de dichos picos corresponde al diagrama de la muestra extraída de la probeta fabricada con la mezcla cemento 2/escoria = 65/35, en peso.
- Calcita: Los picos de la calcita, con una intensidad mayor que en el caso de las muestras análogas sumergidas en agua potable filtrada, se han detectado en todos los diagramas de difracción de rayos X.

• Edad: 22 + 90 días

- Ettringita: Los picos de este compuesto, que se han identificado en todos los DRX, presentan mayor intensidad que en los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las series análogas sumergidas en agua potable filtrada. La menor intensidad de los picos de los DRX de esta serie es la de las dos muestras de las probetas hechas

con la mayor cantidad de escoria (60 y 70 %) y la máxima la del diagrama de la muestra extraída de la probeta elaborada con la mezcla cemento 2/escoria = 65/35, en peso.

- Sal de Friedel: Únicamente, se han identificado los picos de la sal de Friedel en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras extraídas de las probetas elaboradas con las mezclas cemento 2/escoria = 65/35, 40/60 y 30/70, en peso.
- Yeso: Los picos del yeso se han puesto de manifiesto en los DRX de las muestras correspondientes a las probetas hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 85/15, 40/60 y 30/70, en peso.
- Portlandita: Los picos de la portlandita, como en el caso anterior, se han detectado en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras extraídas de las probetas de mortero fabricadas con las mezclas cemento 2/escoria = 100/0, 85/15 y 65/35, en peso; la intensidad de dichos picos disminuye conforme lo hace la cantidad de clínker en la mezcla o, lo que es lo mismo, aumenta la de escoria.
- Brucita: Los picos de este compuesto se han identificado en todos los DRX; la máxima intensidad de estos picos corresponde a los diagramas de las muestras extraídas de las probetas elaboradas con las mezclas cemento 2/escoria = 65/35 y 40/60, en peso.
- Calcita: La intensidad de los picos de la calcita, que aparecen en todos los diagramas de difracción de rayos X, es del mismo orden o ligeramente superior que la de los DRX de las muestras de las series análogas de probetas sumergidas en agua potable filtrada, excepto en el de la muestra correspondiente a la mezcla que tiene el mayor contenido de escoria (70 %), que es ligeramente inferior.
- Edad: 22 + 180 días.
- Ettringita: Del mismo modo que en los casos anteriores, la intensidad de los picos de la ettringita, que se encuentran en todos los diagramas de difracción de rayos X, es mayor que la de los DRX de las muestras de las series análogas sumergidas en agua potable filtrada. Así mismo, la menor intensidad de los mencionados picos, en este conjunto, corresponde a los DRX de las dos muestras de las probetas hechas con las mezclas que tienen los mayores contenidos de escoria (60 y 70 %, en peso) y la mayor intensidad al diagrama de la muestra de las probetas fabricadas con la mezcla cemento 2/escoria = 65/35, en peso.
- Sal de Friedel: Los picos de este compuesto se han detectado en los DRX de las muestras correspondientes a las probetas de mortero fabricadas con las tres mezclas que tienen los mayores contenidos de escoria (35, 60 y 70 %, en peso).
- Yeso: Los picos del yeso se han identificado en los tres diagramas de difracción de rayos X que corresponden a las muestras de las probetas fabricadas con las mezclas cemento 2/escoria = 100/0 (probable), 85/15 y 30/70, en peso.
- Portlandita: Los picos de este compuesto también se han puesto de manifiesto, como en los casos anteriores, en los DRX de las muestras extraídas de las probetas de mortero elaboradas con cemento 2 y con las mezclas que tienen 15 y 35 % de escoria, en peso. La intensidad de dichos picos disminuye conforme lo hace el contenido de clínker en la mezcla.
- Brucita: Los picos de la brucita se han identificado en todos los diagramas de difrac-

ción de rayos X. La mayor intensidad de dichos picos corresponde al DRX de la muestra de las probetas hechas con la mezcla cemento 2/escoria = 65/35, en peso.

- Calcita: Los picos de la calcita se han detectado en todos los DRX; su intensidad es superior que la de los diagramas de las series análogas sumergidas en agua potable filtrada.
- Edad: 22 + 360 días.
- Ettringita: Del mismo modo que en los casos anteriores, la intensidad de los picos de la ettringita, que se han detectado en todos los diagramas de difracción de rayos X, es mayor que la de los DRX de las muestras de las series análogas de probetas sumergidas en agua potable filtrada. La menor intensidad corresponde a los diagramas de las dos muestras extraídas de las probetas hechas con las mezclas que tienen los mayores contenidos de escoria (60 y 70 %, en peso).
- Sal de Friedel: Los picos de este compuesto se han identificado en los DRX de las muestras correspondientes a las series de probetas fabricadas con cemento 2/escoria = 100/0 (indicios), 65/35, 40/60 y 30/70, en peso.
- Yeso: Los picos del yeso, sólo, se han detectado en los DRX de las muestras de las probetas hechas con cemento 2 y con cemento 2/escoria = 85/15, en peso.
- Portlandita: Los picos de la portlandita se han identificado en los diagramas de difracción de rayos X de las muestras extraídas de las probetas de mortero fabricadas con las mezclas cemento 2/escoria = 100/0 y 85/15, en peso.
- Brucita: Los picos de este compuesto se han identificado en todos los DRX. La mayor intensidad de dichos picos corresponde a los diagramas de las dos muestras de las probetas elaboradas con las mezclas cemento 2/escoria = 85/15 y 65/35, en peso.
- Calcita: Los picos de la calcita se han puesto de manifiesto en todos los diagramas de difracción de rayos X; su intensidad, análoga en todos los DRX, es menor que la de los diagramas de las muestras extraídas de las series análogas de probetas sumergidas en agua potable filtrada.

En resumen, la adición de escoria al cemento 2 influye en la formación o eliminación de determinados compuestos cuando las probetas de mortero, fabricadas con dicho cemento 2 o con las cuatro mezclas estudiadas a base de cemento 2 y de escoria, se someten durante diversos períodos de tiempo (hasta 1 año, por el momento) a la acción del agua de mar artificial ASTM D 1141-75; estos fenómenos se han puesto de manifiesto por DRX.

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

- a) La menor intensidad de los picos de la ettringita, para cada edad, corresponde a los DRX de las muestras extraídas de las probetas de mortero hechas con las dos mezclas que tienen los mayores contenidos de escoria (mezclas cemento 2/escoria = 40/60 y 30/70, en peso).

La mayor intensidad de dichos picos se presenta en los diagramas de las muestras correspondientes a las series de las probetas fabricadas con las mezclas que tienen el 35 % de escoria, para $t = 22 + 56$, $22 + 90$ y $22 + 180$ días.

- b) La adición de escoria (35, 60 y 70 %, en peso) al cemento 2 favorece la formación de la sal de Friedel.

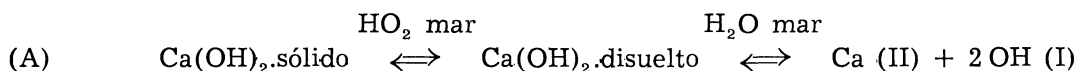
- c) La intensidad de los picos de la portlandita disminuye con la adición de escoria al cemento 2; dichos picos llegan a desaparecer, a todas las edades estudiadas, en los DRX de las muestras correspondientes a las mezclas cemento 2/escoria = 40/60 y 30/70, en peso.
- d) La máxima intensidad de los picos de la brucita corresponde, a todas las edades, a los diagramas de difracción de rayos X de las muestras extraídas de las probetas fabricadas con las mezclas que tienen el 35 % de escoria. Dicha intensidad es análoga a la de los DRX de las mezclas cemento 2/escoria = 40/60 y 85/15, en peso, para $t = 22 + 90$ y $22 + 360$ días, respectivamente.
- e) También se favorece, en determinados casos, la formación de yeso secundario.

Por otra parte, si se comparan los sistemas cemento 2/escoria-agua potable filtrada y cemento 2/escoria-agua de mar artificial (ASTM), en donde diversas series análogas de probetas se han sometido a la acción de dichos medios, se aprecia que cuando las probetas de mortero se sumergen en agua de mar artificial se favorece la formación de ettringita, en todos los casos; la de yeso, cuando existe; la de portlandita, en ciertos casos, cuando se trata de las probetas hechas sólo con cemento 2 y la de calcita, cuando las probetas se han fabricado con cemento 2 y con las diversas mezclas cemento 2/escoria estudiadas y han estado sometidas a la acción de los mencionados medios durante las tres primeras edades. Por el contrario, son menores las cantidades de portlandita, cuando en la fabricación de dichas probetas se ha utilizado cemento 2 con la adición de 60 y 70 % de escoria, y las de calcita, cuando las probetas de mortero de todas las series han estado sumergidas durante 360 días.

4. INTERPRETACION DE RESULTADOS

En el sistema cemento 2/escoria-agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) estudiado se producen un conjunto de procesos fisicoquímicos que dan lugar a la variación de la composición iónica del agua de mar artificial (*) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero, a la formación de una fase sólida en el seno de dicha agua de mar y a la de nuevos compuestos en la pasta de cemento, así como al incremento o disminución de otros que existen en dicha pasta de cemento.

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



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

El valor del pH del agua de mar artificial (6,5) alcanza valores superiores a 11,0 en los medios en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento 2 sin adición de escoria o con la mezcla cemento 2/escoria = 85/15, en peso; en los restantes medios de conservación-ataque correspondientes a las distintas series de probetas fabricadas con las diversas mezclas cemento 2/escoria = 65/35, 40/60 y 30/70, en peso, se encuentra comprendido entre 8,0 y 9,0 debido a la menor cantidad de Ca(OH)_2 puesto en

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

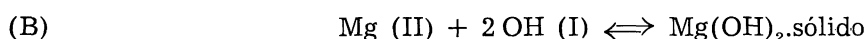
juego, ya que existe menor cantidad de clínker y que parte de dicho hidróxido de calcio ha reaccionado con la escoria para dar los compuestos cálcicos correspondientes.

El contenido de Ca (II) en el agua de mar artificial ($1,30 \times 10^{-2}$ moles/litro) ha pasado a ser superior a $3,0 \times 10^{-2}$ moles/litro en los tres primeros casos (mezclas: cemento 2/escoria = 100/0, 85/15 y 65/35, en peso) y a encontrarse comprendido entre $1,9 \times 10^{-2}$ y $2,8 \times 10^{-2}$ moles/litro en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 40/60 y 30/70, en peso.

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

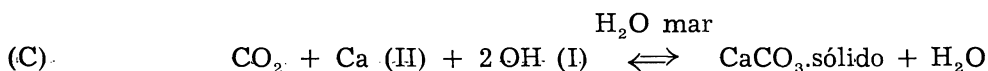
$$[Mg (II)] [OH (I)]^2 > P_s (1,8 \times 10^{-11})$$

produciéndose la reacción:



El Mg (II) precisa un pH = 10,6 para que de una disolución 10^{-2} M precipite como $Mg(OH)_2$ (5) según la reacción B, disminuyendo, por consiguiente, la basicidad del medio. Así, en este trabajo se ha probado que el Mg (II) ha precipitado como tal $Mg(OH)_2$, dando lugar a la nueva fase sólida, en aquellos medios (agua de mar artificial) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero hechas con cemento 2 sin adición de escoria y con la mezcla cemento 2/escoria = 85/15, en peso, en los que el pH es superior a 11,0; por el contrario, en el agua de mar artificial en donde se han conservado-atacado las probetas de mortero fabricadas con cemento 2/escoria = 65/35, 40/60 y 30/70, en peso, no se ha formado dicho hidróxido por no darse las condiciones adecuadas. Por ello, en los dos primeros casos el Mg (II), prácticamente, ha desaparecido por haber precipitado bien en las probetas o bien en el medio (nueva fase sólida), mientras que en los segundos se encuentra parcialmente, habiendo precipitado el resto en las probetas de mortero.

Por otra parte, el CO_2 disuelto en el agua de mar es capaz de reaccionar con el Ca (II), en medio básico fuerte, para formar $CaCO_3.sólido$, según:



siempre que se cumpla:

$$[Ca (II)] [CO_3 (II)] > P'_s (4,8 \times 10^{-9})$$

a la vez, se produce una disminución de la concentración de iones OH (I), disminuyendo, por consiguiente, el valor del pH.

La disminución de los iones OH (I), equilibrios B y C, y del Ca (II), equilibrio C, del agua de mar artificial favorece la reacción A [disolución del $Ca(OH)_2$] y, por consiguiente, el avance de las reacciones de hidratación de los compuestos del clínker, por lo que se libera más portlandita que pasa, en parte, al medio en forma iónica; a la vez, los silicatos correspondientes se degradan.

El precipitado de carbonato de calcio aparece como calcita y como aragonito en proporciones distintas, predominando una sobre otra según las condiciones del sistema y, de un modo especial, de la mezcla utilizada (cemento 2/escoria) en la fabricación de las probetas de mortero que, a su vez, influye en las características del agua de mar artificial, en donde han estado sumergidas durante distintos periodos de tiempo (pH, concentración de iones presentes y formación de una nueva fase sólida), como se señaló en otros trabajos (3) (6) (7).

Así, en este trabajo, también se ha probado:

- A) Que la calcita predomina sobre el aragonito en aquellos casos en los que las condiciones finales del medio (agua de mar artificial) en donde han estado sumergidas las probetas de mortero, son las siguientes:
- a) el pH es mayor de 10,6; el original es 6,5;
 - b) la concentración de Ca (II) es superior a 3×10^{-2} moles/litro; la inicial es $1,30 \times 10^{-2}$ moles/litro;
 - c) el contenido de Mg (II) es nulo o menor de 1×10^{-2} moles/litro;
 - d) se ha formado una fase sólida en la que existen los compuestos cristalinos aragonito, en pequeña cantidad, calcita y brucita, como sucede en el agua de mar artificial en donde han estado sumergidas las probetas hechas con cemento 2 y con las mezclas cemento 2/escoria = 85/15 y 65/35, en peso.
- B) Que el aragonito predomina sobre la calcita en aquellos casos en los que las características del agua de mar en donde han estado sumergidas las probetas de mortero, son:
- a) el pH se encuentra comprendido entre 7,8 y 8,0;
 - b) la concentración de Ca (II) es superior a $1,30 \times 10^{-2}$ moles/litro y, normalmente, inferior a $2,80 \times 10^{-2}$ moles/litro;
 - c) el contenido de Mg (II) es superior a $1,10 \times 10^{-2}$ moles/litro e inferior a $3,10 \times 10^{-2}$ moles/litro;
 - d) existe una fase sólida en donde se han detectado los compuestos cristalinos calcita, en pequeña cantidad, y aragonito. El Mg (II) del agua de mar no ha precipitado por no darse las condiciones apropiadas, como se ha puesto de manifiesto en aquellos medios en donde han estado sumergidas las probetas hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 40/60 y 30/70, en peso.

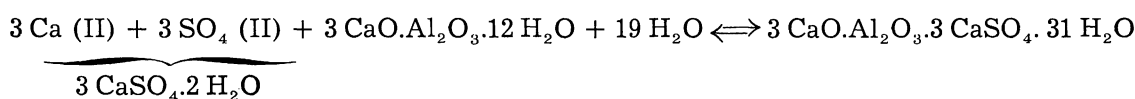
En resumen, la presencia de Mg (II) en la disolución (agua de mar artificial) tiene una influencia extraordinaria en la formación del aragonito, así como las cantidades relativas de Ca (II) y de Mg (II), fenómeno que se ha puesto de manifiesto en otros trabajos (3) (6) (7). La cantidad de Ca (II) es la suma del Ca (II) presente en el agua de mar artificial ($1,30 \times 10^{-2}$ moles/litro) y la procedente del Ca(OH)_2 disuelto del cemento hidratado, mientras que la de Mg (II) corresponde a la que queda en dicha agua de mar artificial (la inicial es $5,54 \times 10^{-2}$ moles/litro) por haberse eliminado, total o parcialmente, al precipitar como Mg(OH)_2 en la probeta de mortero o en el medio, en determinados casos.

La cantidad de fase sólida formada en el sistema cemento 2/escoria-agua de mar artificial es función de la mezcla utilizada en la fabricación de las diversas series de probetas de mortero y del tiempo que han estado sumergidas en el agua de mar artificial. En este trabajo se ha probado, una vez más, que dicha fase sólida aumenta con la edad para cada serie de probetas, excepto para la fabricada con cemento 2 sin adición de escoria que permanece prácticamente constante desde 180 días, y para cada edad en aquellas series en las que se han empleado para su fabricación mezclas menos ricas en escoria, debido, fundamentalmente, al Ca(OH)_2 puesto en juego que no ha reaccionado con los compuestos de la escoria, que se ha disuelto en el agua de mar artificial y que se ha carbonatado, y al Mg (II) que ha precipitado como Mg(OH)_2 en el medio de conservación-ataque (agua de mar artificial).

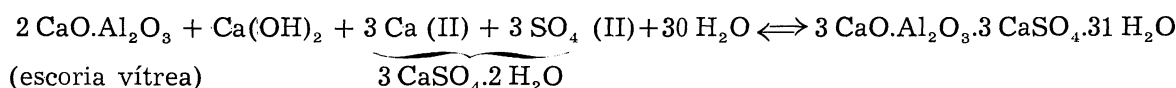
En las fracciones enriquecidas (pasta de cemento) extraídas de las distintas series de pro-

betas de mortero, sumergidas durante distintos períodos de tiempo en agua de mar artificial, se han formado determinados compuestos que no existían, brucita y sal de Friedel, han desaparecido unos, portlandita en ciertos casos, y otros han experimentado modificaciones dignas de consideración. Por DRX se han identificado los siguientes compuestos cristalinos:

- Ettringita, $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$; la intensidad de los picos de este compuesto, que se han detectado en todos los DRX, es mayor que en los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras extraídas de probetas de mortero de las series análogas sumergidas en agua potable filtrada. Este incremento se debe a la mayor cantidad de ettringita presente en las diversas series, que se ha formado, de un modo especial, por reacción de los iones SO_4 (II) que existen en el agua de mar artificial, con los iones Ca (II) del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en la interfase de las probetas de mortero —según $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{sólido} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{disuelto}$ — produciendo yeso secundario, y con el aluminato de calcio hidratado del cemento, de acuerdo con la siguiente reacción:



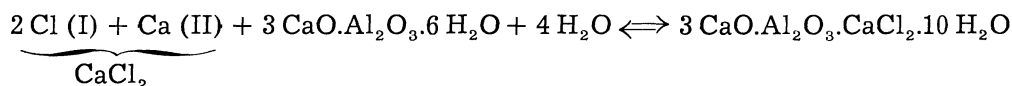
y porque, además, la escoria presente en el cemento puede dar lugar a la formación de ettringita por reacción de los aluminatos de la misma con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la fracción hidratada del clínker, en la interfase $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{sólido} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{disuelto}$, y con el $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ secundario formado, como se ha señalado anteriormente. La reacción que tiene lugar es:



lo que hace que para un clínker y una escoria dados, la cantidad de escoria en la mezcla utilizada para fabricar las probetas de mortero influya en la cantidad de ettringita total formada (ettringita procedente del clínker + ettringita procedente de la escoria), presentando, a veces, valores de la misma magnitud o superiores que en el caso de utilizar cemento 2 sin adición de escoria; hecho que, en este trabajo, se ha puesto de manifiesto en la mezcla cemento 2/escoria = 65/35, en peso.

En los casos de las mezclas con alto contenido de escoria (60 % y, de un modo especial, 70 %) en las que no existe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libre, la cantidad de ettringita formada es inferior a los restantes casos estudiados del sistema cemento 2/escoria-agua de mar artificial.

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



Los iones Cl (I) penetran en las probetas de mortero por su gran movilidad, mayor que la de los iones sulfato (8) (9) (10), facilitando la formación de la sal de Friedel que, a su vez, puede formar ettringita al reaccionar con los iones SO_4 (II) (11). La difusión de los iones cloruro no solo depende de la compacidad de los morteros (y hormigones), de la cantidad de escoria en la mezcla con el cemento utilizada en la elaboración de las probetas, de la relación agua/cemento, como se ha visto en otros trabajos (3) (6), sino de la capacidad de intercambio de los sistemas (12), que es función de las características estructurales de la fracción clínker de los cementos y de la es-

coria; todo ello influye en las condiciones del medio de conservación-ataque en donde han estado sumergidas las probetas de mortero. Así, se ha observado que la cantidad de la sal de Friedel está íntimamente ligada con las condiciones del medio en donde han estado sumergidas las probetas de mortero; ésta es máxima cuando:

- a) El pH es menor de 10;
- b) Hay Mg (II) en el agua de mar artificial;
- c) Se ha formado una fase sólida, en donde existen los compuestos cristalinos calcita y aragonito;
- d) En las probetas de mortero ha desaparecido la portlandita o se encuentra en pequeña cantidad;

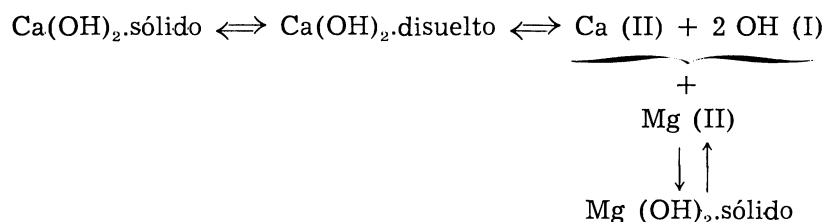
como sucede en las series de probetas hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 65/35, 40/60 y 30/70, en peso.

Y no existe, o se encuentra en muy pequeña cantidad, cuando:

- a) El pH es mayor de 10;
- b) No existe Mg (II) en el agua de mar artificial, o si lo hay es en cantidades mínimas;
- c) Se ha formado una fase sólida, en donde existen los compuestos cristalinos aragonito, en pequeña cantidad, calcita y brucita;
- d) En las probetas de mortero hay portlandita.

Todo ello nos induce a pensar que la presencia de escoria en la mezcla empleada para fabricar las diversas series de probetas de mortero, así como su cantidad y características, influye de un modo especial en la formación de la sal de Friedel.

- Yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; se ha detectado en pequeñas cantidades en 10 casos de todos los estudiados. Puede proceder de la reacción de los iones SO_4 (II) del agua de mar artificial con el Ca (II) del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la pasta de cemento, dando lugar al yeso secundario, o de la posible descomposición de la ettringita.
- Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; procede de las reacciones de hidratación de los compuestos del clínker (C_3S , C_2S y CaO libre); únicamente, se ha detectado en los DRX de determinadas muestras, fundamentalmente, de las probetas hechas con cemento 2 y con las mezclas que tienen el 15 % y el 35 %, en peso, de escoria. En los casos restantes no se ha puesto de manifiesto porque ha reaccionado en estado naciente, una parte, con la escoria para dar los correspondientes compuestos cálcicos y con el CO_2 disuelto en el agua de mar, otra parte, para formar calcita en la probeta; el resto se ha disuelto en el agua de mar.
- Brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$; se ha formado por reacción del Mg (II) presente en el agua de mar artificial, que penetra en las probetas de mortero, con los iones OH (I) procedentes del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual se disuelve en pequeña cantidad en el seno de dichas probetas, según:

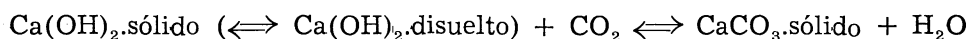


Para que esta reacción tenga lugar, en el seno de las probetas, se necesita que dichos iones Mg (II) penetren en ella y que se cumpla la siguiente condición:

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

El grado de difusión y la movilidad de los iones Mg (II) en las probetas de mortero depende de la compacidad de dichas probetas y de la cantidad de escoria en la mezcla cemento 2/escoria, como se ha probado en otros trabajos (3) (6). Las mayores cantidades de brucita corresponden a la serie de probetas hechas con la mezcla cemento 2/escoria = 65/35, en peso.

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



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

5. CONCLUSIONES

Primera:

En el sistema cemento 2/escoria-agua de mar artificial (ASTM D 1141-75) aparece una nueva fase sólida que está formada por los compuestos cristalinos calcita, en todos los casos estudiados, aragonito, en todos excepto en uno, y brucita en algunos.

La cantidad de fase sólida formada es función de la mezcla cemento 2/escoria utilizada en la fabricación de las diversas series de probetas de mortero y del tiempo de conservación-ataque para cada mezcla. Así, dicha fase sólida disminuye para cada edad de curado-conservación conforme se incrementa la cantidad de escoria en la mezcla y aumenta para las series de probetas hechas con una mezcla, conforme lo hace el tiempo de curado-conservación, excepto para las series fabricadas con cemento 2, en donde permanece prácticamente constante a partir de 22 + 180 días.

Segunda:

La composición estructural de la nueva fase sólida depende de la mezcla cemento 2/escoria utilizada en la fabricación de las probetas de mortero, que influye en las características del agua de mar artificial en donde han estado sumergidas durante los diversos periodos de tiempo estudiados [pH; concentración de los iones Ca (II) y Mg (II), fundamentalmente; cantidad de fase sólida, etc.] que, a su vez, favorecen la formación de unos u otros compuestos.

Tercera:

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

Cuarta:

La adición de escoria al cemento 2 influye en la composición estructural de la fracción

enriquecida (cemento hidratado-atacado) extraída de las probetas de mortero, fabricadas con las diversas mezclas cemento 2/escoria estudiadas, sometidas a la acción del agua de mar artificial durante distintos períodos de tiempo.

Quinta:

La intensidad de los picos de la ettringita en los DRX de las muestras que corresponden al sistema cemento 2/escoria-agua de mar artificial, a todas las edades, es superior que la de los diagramas correspondientes a las muestras extraídas de las diversas series de probetas análogas sumergidas en agua potable filtrada. Así mismo, la de los picos de la calcita también es mayor en las tres primeras edades; en la cuarta edad (22 + 360 días) es menor.

La máxima intensidad de los picos de la brucita y de la ettringita corresponde a los DRX de las muestras extraídas de las probetas de mortero hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 65/35, en peso.

Sexta:

La intensidad de los picos de la portlandita disminuye con la adición de escoria al cemento 2; esta disminución es función de la cantidad de dicha escoria, llegando a desaparecer, a todas las edades, en los DRX de las muestras correspondientes a las series de probetas hechas con las mezclas cemento 2/escoria = 40/60 y 30/70, en peso.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 179, 59-79, (1980).
- (2) SAGRERA-MORENO, J. L. y GASPAR-TEBAR, D.: *Materiales de Construcción*, 182, 11-22, (1981).
- (3) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 186, 39-60, (1982).
- (4) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 174, 48, (1979).
- (5) CHARLOT, G.: *L'Anal. Qual. et les Réactions en Solution*; Masson et Cie, Paris (1963), págs. 213-214.
- (6) GASPAR-TEBAR, D. y SAGRERA-MORENO, J. L.: *Materiales de Construcción*, 176, 49-77, (1979).
- (7) GARCIA-ALVAREZ, M.^a P.: Tesina fin de carrera. Fac. Ciencias Químicas (Univ. Complutense, Madrid); hecha bajo la dirección de GASPAR-TEBAR, D.; Madrid, (1979).
- (8) REGOURD, M.; HORNAIN, H. et MORTUREUX, B.: *Rev. des Mat. de Const.*, 687, 72, (1974).
- (9) REGOURD, M.: *Ann. de L'Inst. Tech. du Bât. et des Trav. Publ.*; 329, 95, (1975).
- (10) ONO, M., NAGASHIMA, M., OTSUKA, K. and ITO, T.: *Rev. of the Thirty-second Gen. Meeting; Technical Session-Held in Tokyo*; (1978), págs. 59-60.
- (11) KALOUSEK, G. L. and BENTON, E. J.: *J. Am. Conc. Inst.*; Title n.º 69-9, 187-191, (1970).
- (12) GJÖRV, O. E. and VENNESLAND, O.: *Cem. and Conc. Res.*, 2, 229-238, (1979).

RECONOCIMIENTO

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